

ОКОНЧАТЕЛЕН (ФИНАЛЕН) ДОКЛАД
ПО ОБЩЕСТВЕНА ПОРЪЧКА С ПРЕДМЕТ ТЕМА (3)
ОПРЕДЕЛЯНЕ НА СТАНДАРТИ ЗА КАЧЕСТВО ЗА
ХИМИЧНОТО СЪСТОЯНИЕ НА ПОВЪРХНОСТНИТЕ ВОДИ
ДОПЪЛНЕН СЪГЛАСНО ЗАБЕЛЕЖКИТЕ НА ВЪЗЛОЖИТЕЛЯ



гр. БЛАГОЕВГРАД
МАЙ 2010 г.

**ОПРЕДЕЛЯНЕ НА СТАНДАРТИ ЗА КАЧЕСТВО ЗА ХИМИЧНОТО СЪСТОЯНИЕ
НА ПОВЪРХНОСТНИТЕ ВОДИ**

**ОКОНЧАТЕЛЕН (ФИНАЛЕН) ДОКЛАД
ПО ОБЩЕСТВЕНА ПОРЪЧКА С ПРЕДМЕТ ТЕМА (3)
ОПРЕДЕЛЯНЕ НА СТАНДАРТИ ЗА КАЧЕСТВО ЗА ХИМИЧНОТО СЪСТОЯНИЕ НА
ПОВЪРХНОСТНИТЕ ВОДИ
ДОПЪЛНЕН СЪГЛАСНО ЗАБЕЛЕЖКИТЕ НА ВЪЗЛОЖИТЕЛЯ**

СЪДЪРЖАНИЕ

РАЗРАБОТВАНЕ НА СТАНДАРТИ ЗА КАЧЕСТВО ЗА ХИМИЧНОТО СЪСТОЯНИЕ НА ПОВЪРХНОСТНИТЕ ВОДИ	6
1. Европейско законодателство в областта на опасните химични вещества...	9
1.1. Законодателство свързано с производството, употребата, етикирането и търговското разпространение на химичните вещества.....	9
1.2. Законодателство, свързано с емисиите на химични вещества в околната среда	9
1.3. Законодателство, свързано с контрола на съдържанието на химични вещества в околната среда с цел нейното съхранение и безопасност по отношение на биотата и човека	9
2. Преглед на българското законодателство в областта на опасните химични вещества и препарати	11
2.1. Закони.....	11
2.2. Постановления на Министерския съвет	11
2.3. Законодателни документи, свързани с дифузното замърсяване и точковите източници на замърсяване	11
2.4. Преглед на съществуващите практики и критерии в страните-членки на ЕС за класифицирането на опасните вещества по физико-химични, токсикологични и екотоксикологични свойства.	12
3. Определяне на общ подход за идентифициране на основни и специфични замърсители	14
3.1. Европейски списък на нотифицираните химични вещества.	14
3.2. Приети от ЕС стандарти на вещества и препарати за «добро» химично състояние на категориите повърхностни води.	14
3.3. Подходи за идентифициране на основни и специфични замърсители	15

**ОПРЕДЕЛЯНЕ НА СТАНДАРТИ ЗА КАЧЕСТВО ЗА ХИМИЧНОТО СЪСТОЯНИЕ
НА ПОВЪРХНОСТНИТЕ ВОДИ**

4. Проучване на цялата налична информация за източниците на замърсяване, миграцията им в околната среда и физико-химичното им поведение в околната среда с цел да се идентифицират тези от тях, които попадат във водните обекти в районите за басейново управление и влияят върху химичното им състояние.	16
4.1. Събиране на данни.....	16
4.2. Характерни физико-химични свойства на замърсителите, засягащи евентуалната им миграция и акумулация във водната среда /атмосферен въздух, точкови и дифузни източници	20
4.3. Набавяне и използване на информация за фоновата (природна) концентрация на елементите в съответствие с локалните природни условия.....	21
4.4. Разработване на прогнозни модели за миграцията и дифузията на замърсителите.....	21
5. Съставяне на списък на химичните вещества като специфични замърсители на водната среда	22
5.1. Предложение за химични елементи като специфични замърсители	22
5.2. Предложение за органични съединения като специфични замърсители	22
6. Междинно съгласуване на Списъка с общите и специфични замърсители, определени за всички категории повърхностни води за четирите БД със заинтересованите страни /БД, МОСВ, ИАОС, МЗ, МЗХ/	28
7. Предложение за СКОС за избраните специфични замърсители и физикохимични параметри за класификация на водните тела по екологично състояние	33
7.1. Подходи за определяне на стандарти за качество за химични елементи	33
7.2. Стандарти за качество за свободен цианид:.....	39
7.3. Стандарти за качество за органични замърсители.....	39
7.4. Предложение за стандарти за качество за физикохимични параметри.....	50
Физикохимични параметри за всички категории повърхностни води.....	51
Физикохимични параметри реки	52
Физикохимични параметри езера	54
Физикохимични параметри преходни и крайбрежни води	56
8. Идентифициране на най-добрите аналитични методи по отношение на граници на откриване, точност и възпроизводимост за определяне на приоритетни и специфични замърсители	60
8.1. Определяне на органични замърсители.....	64
8.1.1. Летливи органични замърсители (VOC).....	64
8.1.2. Органохлорни инсектициди , полихлорирани бифенили (PCB).	66
8.1.3. Триазини, Фосфорорганични пестициди, фенилуреини пестициди.....	67
8.1.4. Пестициди от групата на феноксиоцетната киселина	68

**ОПРЕДЕЛЯНЕ НА СТАНДАРТИ ЗА КАЧЕСТВО ЗА ХИМИЧНОТО СЪСТОЯНИЕ
НА ПОВЪРХНОСТНИТЕ ВОДИ**

8.1.5. Полициклични ароматни въглеводороди	68
8.1.6. Алкилфеноли	69
8.2. Определяне на химични елементи.....	74
Cd и съединенията му	74
Hg и съединенията му	75
Определяне на съединения на трибутил калай	76
Pb и съединенията му	77
Ni и съединенията му	78
Fe и съединенията му.....	79
Mn и съединенията му	80
Cu и съединения	81
Zn и съединения.....	82
Cr и съединенията му	83
Al и съединенията му.....	84
As и съединенията му.....	85
Определяне на U	86
8.3. Определяне на свободен цианид.....	87
8.4. Определяне на обща α активност и обща β активност	88
8.5. Стандартни методи за определяне на физико-химични параметри.....	89
9. Приложение на предлаганите SKOC при дефиниране на екологичния и химичния статус на водните тела	91
10. Формулиране на дефиниции за изчисляване на средно годишна концентрация, използване на подпунктове и мерни единици.....	93

**ОПРЕДЕЛЯНЕ НА СТАНДАРТИ ЗА КАЧЕСТВО ЗА ХИМИЧНОТО СЪСТОЯНИЕ
НА ПОВЪРХНОСТНИТЕ ВОДИ**

Автори:

Доц. ИРИНА КАРАДЖОВА:

Ръководител на проекта

Доц. Вера Славейкова-Старчева

Доц. Мария Кирчева

Ст.н.с.Златка Братанова:

Н.с. Лидия Мечкуева:

Ст.н.с.Методи Караджов

Н.с. Росица Георгиева

Борислав Лазаров

Вера Павлова

Лидия Мишева

Мартин Бланк

Мариа-Тереза Мюлер

Мартина Щенгерт

Карин Гислер

Ангелика Халбиг

Улрике Менгес

За КОНСОРЦИУМ ЗА ИНТЕГРАЛНО УПРАВЛЕНИЕ НА ВОДИ:

Владлен НЕНКОВ

Управител

**ОПРЕДЕЛЯНЕ НА СТАНДАРТИ ЗА КАЧЕСТВО ЗА ХИМИЧНОТО СЪСТОЯНИЕ
НА ПОВЪРХНОСТНИТЕ ВОДИ**

**РАЗРАБОТВАНЕ НА СТАНДАРТИ ЗА КАЧЕСТВО ЗА ХИМИЧНОТО СЪСТОЯНИЕ
НА ПОВЪРХНОСТНИТЕ ВОДИ**

Съгласно РДВ статусът на дадено водно тяло се определя от по-ниския от неговия химичен или екологичен статус. Задачата поставена пред страните членки на ЕС е до 2015 г. да бъде постигнат добър статус както за екологичното, така и за химичното състояние на водните тела. Химичното състояние се дефинира по приоритетните замърсители, като добро състояние означава да не се наблюдават превишения над СКОС за нито един от въведените с Директива 2008/105/ЕО 33 приоритетни замърсители. Екологичното състояние от своя страна се дефинира в зависимост от 4 класа елементи на качеството:

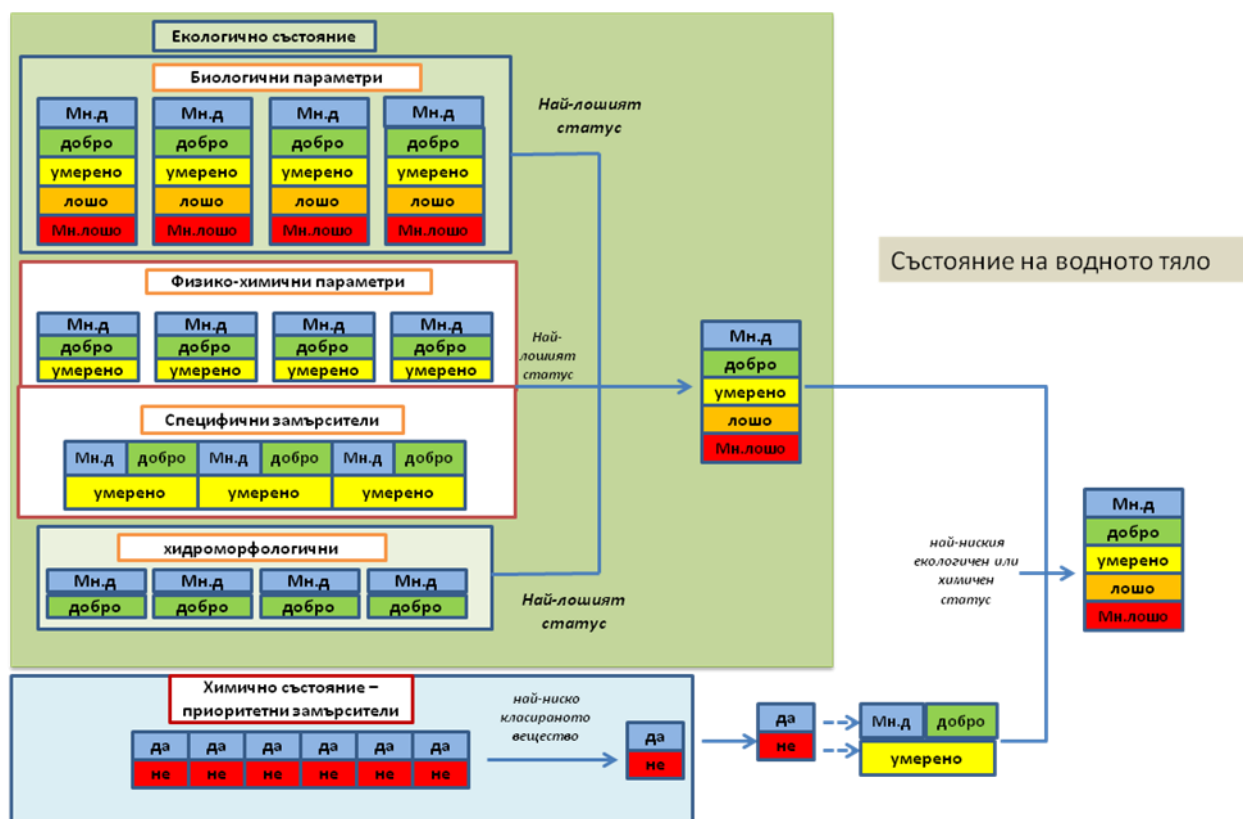
- Биологични елементи
- Хидроморфологични елементи, поддържащи биологичните
- Физико-химични елементи, поддържащи биологичните
- Специфични замърсители

(Необходимо е да се спомене, че в Наредба 13 специфичните и приоритетните замърсители са включени като елементи за определяне на екологичното състояние, съгласно по-стари нормативни документи на ЕК).

В този аспект за целите на РДВ всяка страна трябва да дефинира стойностите на физикохимичните параметри и СКОС за специфичните замърсители за оценка на екологичното състояние на водното тяло. Съгласно РДВ и за докладването по РДВ могат да бъдат разглеждани само два типа замърсители: приоритетни (Директива 2008/105/ЕО) и специфични – характерни замърсители на национално ниво, подбрани съгласно критериите за присъствие в околната среда и биоаккумуляция, токсичност и устойчивост, и за които трябва да бъдат въведени СКОС. Физикохимичните параметри се разглеждат като осигуряващи качеството и функционирането на биосистемите.

На Фиг. 1 е представена схематично класификацията на дадено водно тяло, в зависимост от елементите, характеризиращи екологичното и химичното състояние, съгласно препоръките на UKTAG (United Kingdom Technical Advisory Group) за имплементиране на РДВ в националното законодателство,
<http://www.wfduk.org/UKCLASSPUB/LibraryPublicDocs/class%20report>.

ОПРЕДЕЛЯНЕ НА СТАНДАРТИ ЗА КАЧЕСТВО ЗА ХИМИЧНОТО СЪСТОЯНИЕ
НА ПОВЪРХНОСТНИТЕ ВОДИ



Фиг. 1 Класификация на състоянието на водното тяло

В таблица 1 са представени физикохимичните елементи, изисквани от РДВ за характеризирание на екологичното състояние на категориите водни тела.

Таблица 1. Физико-химични елементи за характеризирание на екологичното състояние на категориите водни тела.

Реки	Езера	Преходни води	Крайбрежни води
Термични условия	Термични условия	Термични условия	Термични условия
Кислородни условия (oxygenation)	Кислородни условия (oxygenation)	Кислородни условия (oxygenation)	Кислородни условия (oxygenation)
Соленост	Соленост	Соленост*	Соленост*
Киселинен статус	Киселинен статус	Киселинен статус	Киселинен статус
	Прозрачност	Прозрачност	Прозрачност
Хранителни условия	Хранителни условия	Хранителни условия	Хранителни условия

* - За преходни и крайбрежни води този параметър не е включен в РДВ, приложение V, т. 1.2.3. и т. 1.2.4, но е включен в Guidance Document No 13 Overall

**ОПРЕДЕЛЯНЕ НА СТАНДАРТИ ЗА КАЧЕСТВО ЗА ХИМИЧНОТО СЪСТОЯНИЕ
НА ПОВЪРХНОСТНИТЕ ВОДИ**

Approach to the Classification of Ecological Status and Ecological Potential, Общ подход за класифициране на екологично състояние и екологичен потенциал (http://circa.europa.eu/Public/irc/env/wfd/library?l=/framework_directive/guidance_documents/classification_ecologica/ EN 1.0 &a=d)

Съгласно Приложение II, т.1.3 на РДВ параметрите на хидроморфологичните елементи и физикохимичните елементи се определят за всеки тип водни тела, дефинирани съгласно т. 1.1. Изборът им се определя от биологичните параметри и осигуряването на съответната структура на водната екосистема.

Класификацията по отношение на екологичното състояние е на база съвместна оценка на всички елементи като за окончателната оценка се избира най-ниско класифицирания елемент. Принципна схема за класификация на екологичното състояние е представена в План за управление на речния басейн на БД Черноморски район, <http://www.bsbd.org/UserFiles//File/RAZDEL%20%204 2009.pdf>, съгласно препоръките на Guidance Document No 13 Overall Approach to the Classification of Ecological Status and Ecological Potential, Общ подход за класифициране на екологично състояние и екологичен потенциал (http://circa.europa.eu/Public/irc/env/wfd/library?l=/framework_directive/guidance_documents/classification_ecologica/ EN 1.0 &a=d)

В изпълнение на задачите свързани с РДВ са формулирани и основните цели на настоящата поръчка:

- Избор на специфични замърсители;
- Определяне на СКОС за специфични замърсители.

**ОПРЕДЕЛЯНЕ НА СТАНДАРТИ ЗА КАЧЕСТВО ЗА ХИМИЧНОТО СЪСТОЯНИЕ
НА ПОВЪРХНОСТНИТЕ ВОДИ**

1. ЕВРОПЕЙСКО ЗАКОНОДАТЕЛСТВО В ОБЛАСТТА НА ОПАСНИТЕ ХИМИЧНИ ВЕЩЕСТВА

Като първи етап бе необходимо да се направи критичен **преглед и обзор на европейското и национално законодателство в областта на опасните химични вещества**. Броят на химичните вещества и техни смеси, употребявани в различни сфери на битието, надминава 110 000, което налага разработването на строга система от правила и контрол както на тяхната употреба и търговско разпространение, така и стриктен контрол на емисиите им в околната среда. От тези две гледни точки европейското законодателство по отношение на химичните замърсители може да се разглежда, твърде формално разбира се, в няколко основни аспекта:

1.1. Законодателство свързано с производството, употребата, етикирането и търговското разпространение на химичните вещества, представено основно от Регулация (ЕС) 689/2008 на Европейския парламент и Съвета на Европа, касаеща внос и износ на опасни химикали, Регулация на Европейската комисия 466/2008, касаеща изискваната информация от вносителите и производители за оценка и контрол на риска от съществуващите вещества, Регулация 465/2008 за информация от вносителите и производители на вещества характеризирани като устойчиви, биокумулиращи се и токсични.

1.2. Законодателство, свързано с емисиите на химични вещества в околната среда, представено основно от Директива 2008/1/ЕС (IPPC) за комплексно предотвратяване и контрол на замърсяванията. Целта е да се постигне минимизиране на замърсяванията от различни индустриални източници. Директивата се базира на няколко основни принципа: комплексен подход, най-добра налична техника (BAT), документите по BREF, гъвкавост и публичност на данните. EPER - Създаден е Европейски регистър на замърсителите, съгласно Решение на Комисията от 17.07.2000 г. Европейските страни са задължени да представят годишни отчети за емисии от 50 замърсителя, включени в Приложение A1 на Решението. Резултатите за докладваните години са публично достояние <http://eper.ec.europa.eu>. E-PRTR – Продължение на EPER от 2007 г. – съществена разлика е, че се включват повече вещества и повече индустриални емитери. Директива 2004/42/ЕО на Европейския парламент и на Съвета относно намаляването на емисиите от летливи органични съединения, които се дължат на използването на органични разтворители в някои лакове и бои и в продукти за преобоядисване на превозните средства и за изменение на Директива 1999/13/ЕО. Директива за общинските пречиствателни станции за отпадъчни води (91/271/ЕЕС) (Urban Waste Water Directive).

1.3. Законодателство, свързано с контрола на съдържанието на химични вещества в околната среда с цел нейното съхранение и безопасност по отношение на биотата и човека. Началото е поставено с Директива 76/464/ЕЕС, кодифицирана като Директива 2006/11/ЕС за емитиране на опасни вещества и въведените списъци: Списък I, съдържащ веществата, които

**ОПРЕДЕЛЯНЕ НА СТАНДАРТИ ЗА КАЧЕСТВО ЗА ХИМИЧНОТО СЪСТОЯНИЕ
НА ПОВЪРХНОСТНИТЕ ВОДИ**

трябва да бъдат елиминирани като замърсяване от водната среда и Списък II на веществата, които трябва да бъдат редуцирани като замърсители на водната среда. Следващ етап в усилията за опазване на водните екосистеми е приемането на Директива 2000/60/ЕС (РДВ), която интегрира Директива 76/464/ЕЕС. Параграф 22 и Параграф 16 на РДВ осигуряват прехода от Директива 76/464/ЕЕС към новите виждания в областта на опазването на водите. От 13.01.2009 г. Приложение X на РДВ, касаеща приоритетните замърсители (въведени с решение 2455/2001/ЕО) се замества с Приложение II на Директива 2008/105/ЕС, установяваща приоритетните и приоритетно опасни замърсители и всъщност представляващи Списък I замърсители. От 13.01.2009 г. стандартите за качество по отношение на химично замърсяване, установени с дъщерните Директиви или Приложение IX на РДВ се заместват със тези специфицирани в Приложение I на Директива 2008/105/ЕС. Същевременно е подготвен списък на съединения, които се подлагат на проверка за евентуално определяне като приоритетни или приоритетно опасни вещества (Приложение III) на Директива 2008/105/ЕС. Във връзка с опазването на морската околна среда в допълнение на РДВ е приета Директива 2008/56/ЕО на Европейския парламент и на Съвета, относно създаване на рамка за действие на общността в областта на политиката за морска среда (рамкова директива за морска стратегия). Основната цел на тази директива е да се въведат и приемат по-специфични критерии по отношение на опазването на моретата и океаните. В допълнение трябва да бъдат споменати Oslo and Paris (OSPAR) Конвенцията за Североизточния Атлантик, PARCOM Препоръки 92/4, 94/1, 94/5, 96/1, 96/2, 97/1, 97/2, 98/1, 95/3, касаещи норми за заустване на промишлени води и ограничаване на потока от устойчиви, органични замърсители, HELCOM (Helsinki) Конвенцията за Балтийско море. Барселонска конвенция за защита на морската околна среда и крайбрежните райони на Средиземно море. Букурещка конвенция за Черно море, усъвършенствана с Решение COM (2007) 160, за включване на Европейската комисия като член. Приети са два амбициозни стратегически плана от 1992 г. и от 2009 г. Основните дефинирани проблеми са потоците постъпващи нитрати и фосфати и петролните разливи причинени от кораби. За съвместни действия по отношение на качеството на водите в басейна на река Дунав е ратифицирана (1994 г., в София) конвенция за защита на река Дунав <http://www.icpdr.org/>. Международна комисия за защита на река Рейн <http://www.iksrl.org/>. Директива 98/83/ЕС за питейните води, Директива 2006/44/ЕО на Европейския парламент и на Съвета относно качеството на сладките води, които се нуждаят от опазване или подобряване с цел да бъдат годни за живота на рибите, Директива 2006/113/ЕС относно качеството на водите за черупкови организми, Директива за продуктите за растителна защита (91/414/ЕЕС). Конвенцията относно процедурата за предварително обосновано съгласие при международната търговия с определени опасни химически вещества и пестициди (Ротердамска конвенция) – ратифицирана със закон през 2000 г. Стокхолмска конвенция за устойчивите органични замърсители - ратифицирана със закон през 2004 г.

**ОПРЕДЕЛЯНЕ НА СТАНДАРТИ ЗА КАЧЕСТВО ЗА ХИМИЧНОТО СЪСТОЯНИЕ
НА ПОВЪРХНОСТНИТЕ ВОДИ**

**2. ПРЕГЛЕД НА БЪЛГАРСКОТО ЗАКОНОДАТЕЛСТВО В ОБЛАСТТА НА ОПАСНИТЕ ХИМИЧНИ
ВЕЩЕСТВА И ПРЕПАРАТИ**

2.1. Закони

Закон за опазване на околната среда (обн. ДВ, бр.91/25.09.2002 г.);

Закон за защита от вредното въздействие на химичните вещества и препарати (обн. ДВ, бр.10/04.02.2000 г., посл.изм. бр.34/25.4.2006г., в сила от 1.10.2006г.)

2.2. Постановления на Министерския съвет

ПМС № 99 от 03.05.2006 г. за приемане на Наредба за предотвратяване на големи аварии с опасни вещества и за ограничаване на последствията от тях;

ПМС № 130 от 01.07.2002 г. за приемане на Наредба за опасните химични вещества и препарати, подлежащи на забрана или ограничения при търговия и употреба;

ПМС № 327 от 07.012.2004 г. за приемане на Наредба за реда и начина за нотифициране на нови химични вещества;

ПМС № 324 от 03.12.2004 г. за приемане на Наредба за реда и начина за оценка на риска за човека и околната среда от нотифицирани химични вещества;

ПМС № 161 от 12.07.2004 г. за приемане на Наредба за реда и начина на внос и износ на опасни химични вещества и препарати на територията на Република България;

ПМС № 316 от 20.12.2002 г. за приемане на Наредба за реда и начина за класифициране, опаковане и етикетиране на химични вещества и препарати;

ПМС № 207 от 06.08.2004 г. за приемане на Наредба за принципите, инспекцията и удостоверяване на Добрата лабораторна практика;

ПМС № 55 от 13.03.2006 г. за приемане на Наредба за специфичните изисквания за пускане на пазара на детергентите и на повърхностноактивните вещества, предназначени за детергенти;

2.3. Законодателни документи, свързани с дифузното замърсяване и точковите източници на замърсяване

Наредба № 1 за проучване, ползване и опазване на подземните води (обн.ДВ, бр.87/2007 г.)

Наредба № 2 за опазване на водите от замърсяване с нитрати от земеделски източници (обн. ДВ. бр.27/2008 г.) и Заповед № РД-795/10.08.2004 г. на МОСВ за определяне на водите във водните обекти и в части от тях, които са замърсени или

**ОПРЕДЕЛЯНЕ НА СТАНДАРТИ ЗА КАЧЕСТВО ЗА ХИМИЧНОТО СЪСТОЯНИЕ
НА ПОВЪРХНОСТНИТЕ ВОДИ**

застрашени от замърсяване и уязвимите зони, в които водите се замърсяват с нитрати от земеделски източници .

Наредба № 3 за за условията и реда за проучване, проектиране, утвърждаване и експлоатация на санитарно-охранителните зони около водоизточниците и съоръженията за питейно-битово водоснабдяване и около водоизточниците на минерални води, използвани за лечебни, профилактични, питейни и хигиенни нужди (обн. ДВ, бр.88/2000 г.)

Наредба № 4 за качеството на водите за рибовъдство и за развъждане на черупкови организми (обн. ДВ, бр.88/2000 г.) и Инструкция на МОСВ от 01.10.2004 г. за идентифициране на водите за обитаване от риби и районите с крайбрежни морски води за развъждане на черупкови организми и Заповеди на МОСВ за обявяване на такива води към всяка Басейнова Дирекция (обн. ДВ, бр.96/2004 г.);

Наредба № 5 за мониторинг на водите (обн. ДВ. бр.44/2007 г.)

Наредба № 6 за емисионни норми за допустимото съдържание на вредни и опасни вещества в отпадъчните води, зауствани във водни обекти (обн. ДВ, бр.97/2000 г. изм. и доп. ДВ, бр. 24/ 2004 г.) - Приложение 4 към чл. 12 и Заповед № РД-970/28.07.2003 г. на МОСВ за определяне на чувствителните зони във водните обекти.

Наредба № 8 за качеството на крайбрежните морски води (обн. ДВ, бр.10/2001 г.)

Наредба № 9 за качеството на водата, предназначена за питейно-битови цели (Обн. ДВ. бр.30/2001 г., изм. ДВ. бр.87/2007 г.

Наредба № 11 за качеството на водите за къпане (обн. ДВ, бр.25/2002 г. изм. и доп. ДВ, бр. 53/ 2008г)

Наредба № 12 за качествените изисквания към повърхностни води, предназначени за питейно-битово водоснабдяване (обн. ДВ, бр.63/2002 г.).

2.4. Преглед на съществуващите практики и критерии в страните-членки на ЕС за класифицирането на опасните вещества по физико-химични, токсикологични и екотоксикологични свойства.

Основният критерий за класификация на опасните вещества е оценката на риска – оценява се потенциалното въздействие на химичните вещества върху елементите на околната среда и същевременно върху човешкото здраве. Необходимите данни включват:

- Устойчивост – полуживот на съединението във вода и седимент и склонност към разлагане. По отношение на устойчивост веществото може да бъде класирано като устойчиво (P), високо устойчиво (HP) или много устойчиво (vP). Разлагането във вода може да е резултат от химичен процес – хидролиза, окисление, фотолиза или биоразлагане.

**ОПРЕДЕЛЯНЕ НА СТАНДАРТИ ЗА КАЧЕСТВО ЗА ХИМИЧНОТО СЪСТОЯНИЕ
НА ПОВЪРХНОСТНИТЕ ВОДИ**

- Биоаккумуляция – като параметри и мярка се разглеждат $\log K_{ow}$ (коефициент на разпределение октанол/вода и биоконцентрационен фактор за водни организми (използват се литературни данни или собствен мониторинг)). На практика биоаккумуляцията е биологичен фактор, докато коефициентът на разпределение е по-скоро химичен фактор. В някои случаи могат да се получат разнопосочни изводи. По коефициент на разпределение се очаква биоаккумуляция, а на практика не се наблюдава. Понеже се приема по правило по-лошият от резултатите е възможно в такъв случай да се надцени биоаккумуляцията. Необходима е внимателна предварителна преценка за всеки конкретен случай и от гледна точка на химична структура и химичните свойства. Да се има предвид възможността за биоаккумуляция по хранителната верига.
- Ефекти върху човешкото здраве – взема се предвид потенциалния ефект върху човека, чрез фактора CMR (мутагенност, канцерогенност, въздействие върху репродуктивната способност).
- Токсичност – остра и хронична токсичност за водни организми и потенциал за разрушаване на ендокринната система (endocrine disrupting potential). Химични съединения, които блокират хормоналните рецептори и могат да предизвикват сериозни нарушения в организма в много ниски концентрации. Използват се резултати от проведени тестове. Могат да се използват QSAR методи ако няма достатъчно данни.

**ОПРЕДЕЛЯНЕ НА СТАНДАРТИ ЗА КАЧЕСТВО ЗА ХИМИЧНОТО СЪСТОЯНИЕ
НА ПОВЪРХНОСТНИТЕ ВОДИ**

**3. ОПРЕДЕЛЯНЕ НА ОБЩ ПОДХОД ЗА ИДЕНТИФИЦИРАНЕ НА ОСНОВНИ И СПЕЦИФИЧНИ
ЗАМЪРСИТЕЛИ**

3.1. Европейски списък на нотифицираните химични вещества.

Във връзка с поставената задача да се запази околната среда неповлияна от човешко присъствие (precaution approach), т.е. да се възстанови природното равновесие такова, каквото е било, се въвежда строго превантивно законодателство за всички възможни видове замърсяване, като се осигурява необходимата съгласуваност на европейско ниво. Регламентът REACH изисква от индустриалните предприятия да доказват безопасната употреба и производство на химични вещества и да заменят или прекратят производството и употребата на особено опасни химикали. Докладването, оценката, информацията се представят пред Европейската агенция за химикали (ECHA), със седалище в Хелзинки. ECHA всъщност управлява процесите на регистрация, оценка, разрешаване и ограничаване на химикали, като осигурява съгласуваност в границите на ЕО. Решенията се базират на най-добрите налични научно-изследователски данни и социално-икономическа информация. В тази връзка ECHA предлага информация чрез специализиран software IUCLID (international Uniform Chemical Information System) - Международна унифицирана система за химична информация. В подкрепа на ECHA и във връзка с докладването по REACH се поддържа европейската система за бази данни ESIS (European Chemical Substances Information System), Европейска информационна система за химични вещества. Тази база данни е описана в Първи междинен доклад. В тази база данни се включват: EINECS (European Inventory of Existing Commercial chemical Substances), Европейски инвентаризационен списък на съществуващите търговски химични вещества, ELINCS (European List of Notified Chemical Substances), Европейски списък на нотифицираните химични вещества в подкрепа на Директива 92/32/ЕЕС, 7мо усъвършенстване на 67/548/ЕЕС, в момента от 1.06.2008 инкорпорирана в REACH и представляваща Европейски списък на нотифицираните химични вещества. Базата данни ESIS е основната база данни за страните членки и се поддържа от ЕК в полза на управляващите, докладващите, оценяващите и т.н. заинтересовани страни от ЕО.

***3.2 Приети от ЕС стандарти на вещества и препарати за «добро»
химично състояние на категориите повърхностни води.***

По отношение на приоритетни и приоритетно опасните замърсители бяха въведени стандарти за качество на европейско ниво чрез Директива 2008/105/ЕО от 16.12. 2008 г. Когато измерените концентрации на приоритетни и приоритетно опасни замърсители са по-ниски от въведените СКОС, водното тяло се класифицира в добро химично състояние.

ОПРЕДЕЛЯНЕ НА СТАНДАРТИ ЗА КАЧЕСТВО ЗА ХИМИЧНОТО СЪСТОЯНИЕ
НА ПОВЪРХНОСТНИТЕ ВОДИ

3.3 Подходи за идентифициране на основни и специфични замърсители

Всяка страна-членка трябва да приеме подход, по който се идентифицират и приоритизират специфичните замърсители, които представляват съществен риск за човека и водната околна среда. Този подход се използва през определен период от време за да се актуализира списъка от специфични замърсители в зависимост от новите замърсители, навлизащи във водната околна среда, а вероятно и новите свойства, които трябва да се имат предвид. Идеята е, че както предложения списък, така и предложеният подход са динамични и е възможно отпадането на дадени замърсители и включването на нови, както и известно прецизиране на подхода.

Като подход за избор на специфични замърсители, може да се има предвид методологията COMMPS (Combined Monitoring-based and Modelling-based Priority setting Scheme), предложена от работна група към Fraunhofer-Institut, Umweltchemie und Ökotoxikologie, Германия. По тази методика са определени приоритетните и приоритетно опасните замърсители към РДВ. В редица страни е използвана методология за избор на специфични замърсители, предложена от работна група EU IMPRESS (IMPacts and PRESSures) към Европейската комисия, 2003 г., като трябва да се имат предвид и насоките в TGD's документите (Technical Guidance Documents (N3)). И двата подхода са подробно описани в първи междинен доклад. Класификацията на замърсителите и по двата подхода е относително идентична и се базира на:

- Детектираните концентрации на замърсителите на базата на провеждания мониторинг т.е оценка на нивото на разпространението им в околната среда и данни за производството и употребата им.
- Устойчивост, биоаккумуляция, токсичност.

Разликата е в начина на изразяване на критериите използвани за ранкирането им.

ОПРЕДЕЛЯНЕ НА СТАНДАРТИ ЗА КАЧЕСТВО ЗА ХИМИЧНОТО СЪСТОЯНИЕ
НА ПОВЪРХНОСТНИТЕ ВОДИ

4. ПРОУЧВАНЕ НА ЦЯЛАТА НАЛИЧНА ИНФОРМАЦИЯ ЗА ИЗТОЧНИЦИТЕ НА ЗАМЪРСЯВАНЕ, МИГРАЦИЯТА ИМ В ОКОЛНАТА СРЕДА И ФИЗИКО-ХИМИЧНОТО ИМ ПОВЕДЕНИЕ В ОКОЛНАТА СРЕДА С ЦЕЛ ДА СЕ ИДЕНТИФИЦИРАТ ТЕЗИ ОТ ТЯХ, КОИТО ПОПАДАТ ВЪВ ВОДНИТЕ ОБЕКТИ В РАЙОНИТЕ ЗА БАСЕЙНОВО УПРАВЛЕНИЕ И ВЛИЯТ ВЪРХУ ХИМИЧНОТО ИМ СЪСТОЯНИЕ.

4.1. Събиране на данни.

Съгласно РДВ изходна обобщена база за избор на специфични замърсители е Приложение VIII:

1. Органохалогенни съединения или съединения, водещи до образуване на такива във водна среда.
2. Органофосфорни съединения.
3. Органокалаени съединения
4. Съединения и смеси или техни разпадни продукти, които имат канцерогенни или мутагенни свойства или свойства, които имат влияние върху функциите на ендокринната (стероидна, тироидна, репродуктивна) система във или посредством водната среда.
5. Устойчиви въглеводороди и устойчиви и биоакумулиращи се токсични органични съединения.
6. Цианиди.
7. Метали и съединенията им
8. Арсен и съединенията му
9. Биоциди и препарати за растителна защита.
10. Суспендирани материали.

За да бъде проведена приоритизация е необходимо да бъдат идентифицирани конкретни химични съединения, евентуални специфични замърсители.

4.1.1 Анализ на видовете източници на замърсявания по отрасли: селско стопанство /предишно земеползване/, сметища, транспорт, промишленост-производствени процеси (IPPC и не-IPPC), изхвърляне на отпадни води в повърхностни водни обекти -емисии, степен на пречистване.

В България не са произвеждани пестициди от обхвата на Стокхолмската конвенция. Пестицидите (алдрин, диелдрин, ендрин, мирекс, токсафен, хексахлорбензен, хептахлор, хлордан и ДДТ), предмет на Стокхолмската конвенция, са внасяни и употребявани в страната главно като препарати за растителна защита. В момента вноса и употребата им са забранени. **Мирекс, хексахлорбензен и хлордан** не са внасяни и употребявани в страната. Необходимо да се има предвид от инвентаризираните по документи около 47 t залежали пестициди през 1995 г, са

**ОПРЕДЕЛЯНЕ НА СТАНДАРТИ ЗА КАЧЕСТВО ЗА ХИМИЧНОТО СЪСТОЯНИЕ
НА ПОВЪРХНОСТНИТЕ ВОДИ**

унищожени около 28 т. в Холандия съгласно съвместен проект. Към 2003 г. се предполага, че в страната съществуват, но не могат да бъдат идентифицирани физически, около 20 т пестициди, смесени с други залежали и с изтекъл срок на годност химични вещества, поради разкъсани опаковки или липса на етикети. Те се съхраняват в складовете или капсулирани в ББ-кубове. За съжаление проведените анализи показват освен наличие на метаболити на ДДТ, резултат от приложението му в миналото и неметаболизирани форми, което води до съмнения относно доброто съхранение и контрол на залежалите пестициди. Това обуславя включването им в списъка на специфичните замърсители.

Произвеждани пестициди:

- Инсектициди на основата на карбамати - кг акт. в-во 869 кг активно вещество
- Инсектициди на основата на органофосфорни продукти – 11814 кг активно вещество
- Инсектициди на основата на пиретриноиди – 7247 кг активно вещество
- Други инсектициди кг акт. в-во – 34186 кг активно вещество
- Хербициди на основата на амиди – 5837 кг активно вещество
- Хербициди на основата на динитроанилинови производни – 3815 кг активно вещество
- Други хербициди – 73823 кг активно вещество
- Дезинфекционни средства на основата на халогенирани съединения – 26770 кг активно вещество
- Други дезинфекционни средства – 110628 кг активно вещество
- Фунгициди, бактерициди и препарати за третиране на семена: неорганични (без сяра) – 295841 кг активно вещество
- Фунгициди, бактерициди и препарати за третиране на семена: на основата на дитиокарбамати (например Ziram) – 5001473 кг активно вещество
- Други фунгициди, бактерициди и препарати за третиране на семена – 65975 кг активно вещество
- Отрови за гризачи - антикоагуланти 59080 кг активно вещество
- Други отрови за гризачи – 21 000 кг активно вещество

В страната се произвеждат значителни количества петролни продукти, за съжаление с непредсказуем ритъм. Трябва да се имат предвид производства, внос и разпространение на автомобилни бензини, дизелово гориво, керосини, газьол и мазут, леки нефтени дестилати за преработка в нефтохимията, минерален терпентин и разтворители, масла за химична преработка и други масла, нефтен битум и др.

В страната се произвеждат дисперсни багрила и препарати на базата на тези багрила, кисели багрила и препарати на базата на тези багрила, стипцовни багрила и

**ОПРЕДЕЛЯНЕ НА СТАНДАРТИ ЗА КАЧЕСТВО ЗА ХИМИЧНОТО СЪСТОЯНИЕ
НА ПОВЪРХНОСТНИТЕ ВОДИ**

препарати на тяхна база, директни багрила и препарати на базата на тези багрила, синтетични органични продукти, използвани като агенти за флуоресцентно освежаване. Страната е производител на оцветителни лакове, препарати на базата на оцветителни лакове, пигменти и препарати на базата на хромови съединения, луминофори.

В количества над 10 т за година се произвеждат следните неорганични вещества и съединения: Хлор, Сублимирана или утаена сяра; колоидна сяра, Селен, Хлороводород (солна киселина) HCl, Сярна киселина и олеум, Фосфорна киселина и полифосфорни киселини, Натриев хидроксид, твърд и във воден разтвор (алкална луга или течна сода), Алуминиев хидроксид, Флуориди; флуоросиликати, флуороалуминати и други комплексни флуорни соли, Хлорати и перхлорати; бромати и пербромати, йодати и перйодати, Сулфиди и полисулфиди.

В страната в значителни количества над 10 000 т за година са произвеждани следните органични съединения: Ациклени наситени въглеводороди, Етен (етилен), Пропен (пропилен), 1,3-бутадиен (дивинил), Бензен, Толуен, о-Ксилен, Стирен, Етилбензен, Бифенил, трифенили, други циклични въглеводороди, 1,2-Дихлоретан (етиленхлорид), Етиленгликол (етандиол), Фталов анхидрид, Акрилонитрил, Оксиран (етиленов оксид).

В количества над 1000 т за година се произвеждат: бензоли, нафталин и други смеси на ароматни въглеводороди, масла и продукти, получени при дестилацията на каменовъглени катрани, полиетилен, полистирен, алкидни смоли, полиметакрилат, карбамидни смоли и тиокарбамидни смоли, поливинилхлорид, алкидни смоли, полипропилен, фенолни смоли, нефтени смоли (вкл. петролни), кумаронови, инденови и кумаронинденови смоли и политерпентини

Произвеждани химични продукти за масова употреба: Синтетичен латекс, синтетичен каучук, бои и лакове на основата на акрилови или винилови полимери, бои и лакове на основата на синтетични полимери или модифицирани естествени полимери, бои и лакове на базата на полиестерите, бои и лакове на основата на акрилови или винилови полимери, готови пигменти, готови препарати за матиране и оцветяване и подобни препарати за керамичната, емайловата или стъкларската промишленост, остъкляващи смеси, глазури и подобни препарати за керамичната, емайловата или стъкларската промишленост, маслени бои и лакове, използвани за лицеви кожи, други водни пигменти, използвани за дообработка на лицеви кожи, кит за прозорци, свързващи смоли и други китове, покрития, използвани при боядисването, сложни органични разтворители и разредители, препарати за премахване на бои и лакове, н. д., на основата на бутилов ацетат, органични разтвоорители и разредители, препарати за премахване на бои и лакове, печатарски мастила, кватернерни амониеви соли и хидроксиди, съединения в чиято структура се съдържа некондензиран пиразолов пръстен. Произвеждат се в значителни количества повърхностно активни вещества - анионни активни синтетични продукти, нейоногенни повърхностно активни синтетични продукти, тоалетни сапуни, перилни и почистващи препарати, вакси, кремове и подобни препарати за обувки или кожи, препарати за подържане на дървени изделия, препарати за лъскане на метали, пасти, прахове и други препарати за чистене и лъскане.

**ОПРЕДЕЛЯНЕ НА СТАНДАРТИ ЗА КАЧЕСТВО ЗА ХИМИЧНОТО СЪСТОЯНИЕ
НА ПОВЪРХНОСТНИТЕ ВОДИ**

В България никога не са произвеждани и не се произвеждат полихлорирани бифенили (PCB), както и оборудване (трансформатори и кондензатори), съдържащо полихлорирани бифенили. Проведено изследване в периода 2001-2002 за съдържание на PCB в майчино мляко показва за българските проби едни от най-ниските стойности в Европа. Съгласно проведено изследване в страната около 7 % от всички трансформатори и около 11 % от всички трансформаторни масла съдържат PCB. От кондензаторите и кондензаторните масла около 39 % и 43% съответно съдържат PCB. За съжаление трябва да се отбележи, че приложението и разпространението на PCB е значително по широко от това в цитираното изследване и все още се счита, че акумулацията на PCB в седименти и риби представлява сериозен проблем за околната среда.

Съгласно докладите за внос и износ на опасни замърсители по PIC (Ротердамската конвенция) от България за последните три години в голямо количество е експортиран ZINEB (Zineb [Carbamodithioic acid, 1,2-ethanediybis-, zinc complex] CAS 12122-67-7) за страни нечленки на ЕС. Този препарат съгласно решение на Комисията от 22 март 2001 година не се включва в Приложение 1 към директива 91/414/ЕИО на Съвета и се оттеглят разрешителните за продукти за растителна защита, които съдържат това активно вещество (нотифицирано под номер C(2001) 749). На България е разрешен период на използване до края на 2009 г.

Съответно са внесени изходни продукти: бензен, цинк и zinc-ethylene-N-N'-bis-dithiocarbamate.

4.1.2 Информация за идентифицираните опасни вещества в поречието на трансграничните реки и Черно море.

Черно море е уникално море със значителен вток на речни води и незначителна връзка със световния океан. Характеризира се с относително ниска соленост и липса на обмен по вертикала. В резултат изисква сериозен контрол както на приоритетни, така и на специфични замърсители. Съгласно проект (Support to Black Sea Basin Directorate for the Implementation of the Water Framework Directive Concerning Coastal Water Monitoring, PPA04/BG/7/2, Bulgaria) са измерени невероятно високи концентрации на Ni, над допустимите норми, но аналитичната методика не е особено достоверна (адаптира методика за сладки води за морски, което не е редно). Почти същото важи и за Cd. По отношение на органични замърсители може да се има предвид проекта на Я. Слободник, има неидентифицирани замърсители, за които е необходима изследователска работа. Има доказателства за съдържания на ethylbenzen (етилбензене) и terbutryn (тербутрин), но най-общо извода е, че няма сериозно органично замърсяване. По отношение на трансграничните реки няма идентифицирани конкретни замърсители. По отношение на списъка на замърсителите са взети предвид:

Списък на комплексните разрешителни, обобщение по предприятия и очаквани замърсители (Приложение 5 IPPC Замърсители от Първи междинен доклад). Справка: <http://nfp-bg.eionet.eu.int/ncesd/bul/IPPC/ip-kom/ip-doc.html>

Справка по PRTR регистъра, МОСВ, много беден

http://eea.government.bg/forms/public_eprtr.jsp

ОПРЕДЕЛЯНЕ НА СТАНДАРТИ ЗА КАЧЕСТВО ЗА ХИМИЧНОТО СЪСТОЯНИЕ
НА ПОВЪРХНОСТНИТЕ ВОДИ

Справка по IPPC директивата и документите по BREF.

<http://eippcb.jrc.ec.europa.eu/>.

Справка на база технологични процеси, използвани в предприятията.

Справка на база изпълнени проекти, но в повечето случаи също се контролират сумарни показатели.

Дифузни замърсители. Необходим е сериозен мониторинг, за да бъде направена адекватна оценка. Източници:

Справка МЗ – използвани препарати в селското стопанство (Приложение 4 от Първи междинен доклад)

Справка – проекти и данни от собствени анализи

Справка – залежали пестициди

Справка – депа за твърди отпадъци

Справка – документи за поведение на замърсители:

http://ec.europa.eu/environment/policy_en.htm

Значителна по обем информация, представляваща доклади изработени по поръчка на Директората. В тези доклади е направен обстоен преглед на процесите на деградиране на различните по тип отпадъци и получаваните разпадни продукти. Обобщен е значителен изследователски материал, като не са спестени и редица неясни процеси. Коментирани са подробно миграцията и разпространението на замърсителите.

4.2. Характерни физико-химични свойства на замърсителите, засягащи евентуалната им миграция и акумулация във водната среда /атмосферен въздух, точкови и дифузни източници.

За тази цел и в полза на докладващите, оценяващите, регистриращите органи се подържат бази данни, подробно описани в Първи междинен доклад. За целите на приоритизацията в Първи междинен доклад за всички замърсители включени в списъка са представени данни за екотоксичност **I (токсичност)**, биоаккумуляция **I (биоаккумуляция)** и **I (канцерогенност/мутагенност)** с цел ранкирането им. Същевременно в Трети междинен доклад има подробно описание на физикохимичните свойства на избраните специфични замърсители и поведението им в околната среда, както и терминологичен речник на по-специализираните понятия. Същите са включени и в настоящия Финален доклад съответно като Приложение 1 и Приложение 2.

**ОПРЕДЕЛЯНЕ НА СТАНДАРТИ ЗА КАЧЕСТВО ЗА ХИМИЧНОТО СЪСТОЯНИЕ
НА ПОВЪРХНОСТНИТЕ ВОДИ**

4.3. Набавяне и използване на информация за фоновата (природна) концентрация на елементите в съответствие с локалните природни условия.

За съжаление представената от ИАОС информация не е особено надеждна. Колективът разполага със собствена информация за определени райони, но тя е получавана при нерегламентирано пробовземане. В границите на проведеното пробовземане бяха определени фонове концентрации в референтни пунктове и в Трети междинен доклад са представени стойности. Това обаче са единични резултати, които могат да служат за база, но са необходими поне двугодишни данни, за да се определят действителните фонове концентрации. Интерес представлява да се определят фоновите концентрации не само в референтни пунктове, но и в райони с очаквано повишени концентрации в зависимост от геохимични фактори. Заслужават внимателно проучване завишените концентрации на замърсители в референтни точки – необходима е внимателна съпоставка с биологичните параметри, за да се направят достоверни изводи.

4.4. Разработване на прогнозни модели за миграцията и дифузията на замърсителите.

Изборът на специфични замърсители включва използване на фугасити моделиране, представено е използване на най-простия модел Маскау, ниво 1. Предложено е описание на използвания модел, инсталиране на модела и упътване за работа (файл Manual_Maskaу_nivo 1). Преполога се равновесно разпределение на фиксирано количество вещество, което не участва в странични реакции, в затворена система в равновесие, без да се вземат предвид реакции на деградиране, не се вземат предвид процеси на адвекция и не се вземат предвид процеси на транспорт между средите (отлагане, седиментация и др.). Средата, в която се емитира е без значение, защото се предполага бързо разпределение в равновесни условия. Физикохимичните свойства се използват за количествено определяне на химичното поведение в оценяваната среда. Разглеждат се три типа химични съединения: химикали разпределящи се във всички среди (Тип 1), нелетливи химикали (Тип 2) и химикали с 0 или близка до 0 разтворимост (Тип 3). Програмата на ниво 1 предполага проста, затворена система с дефиниран от потребителя обем и плътности за следните хомогенни среди: въздух, вода, почва, седимент, седимент в суспензия, риби и аерозол. Този модел е полезен за представяне на основните свойства на поведението на замърсителя. Моделът дава представа за най-вероятната среда, в която ще попадне химикала и индикация за относителните концентрации във всяка една от разглежданите среди. Като Приложение 1 към Първи междинен доклад са представени резултатите от приложението на модела за избраните специфични замърсители, за които има необходимите физикохимични данни.

**ОПРЕДЕЛЯНЕ НА СТАНДАРТИ ЗА КАЧЕСТВО ЗА ХИМИЧНОТО СЪСТОЯНИЕ
НА ПОВЪРХНОСТНИТЕ ВОДИ**

**5. СЪСТАВЯНЕ НА СПИСЪК НА ХИМИЧНИТЕ ВЕЩЕСТВА КАТО СПЕЦИФИЧНИ
ЗАМЪРСИТЕЛИ НА ВОДНАТА СРЕДА**

5.1. Предложение за химични елементи като специфични замърсители

Направен беше внимателен преглед на точковите източници на химични елементи въз основа на годишни доклади по околна среда на промишлени предприятия в съответствие с Комплексното им разрешително. Прегледани бяха представените данни от мониторинг и се приложи подход основан на процедурата COMMPS, която е по-подходяща за ранкиране на токсични елементи.

Прегледът на представените и направените предложения оформиха общия списък на елементите, които трябва да се имат предвид:

Ag, Al, As, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Sb, Se, V, Zn

В първи вариант бе взето решение елементите Al, Fe и Mn да не участват в процеса на приоритизация – не проявяват висока токсичност във водна околна среда, независимо от съществуващите данни за превишения. Елементът V не е определян и не е присъствал в концентрации над допустимите норми за питейни води и в повърхностни води. Елементът Se на практика е в дефицит и в повечето случаи се налага допълнителен прием. Т.е. елементите Al, Fe, Mn, V и Se не би трябвало да участват в процеса на приоритизация. За целите на приоритизацията с по-голяма тежест ще бъдат ефектите на токсичност, канцерогенност и мутагенност. С определена тежест са взети предвид данните от анализ на отпадни води, някои резултати от мониторинг, собствени резултати и наличие на големи производители. В резултат е получен следния списък на химични елементи специфични замърсители: **Cu, Cr, As, Zn**. Впоследствие по настояване на БД бяха включени елементите: **Al, Fe, Mn**.

5.2. Предложение за органични съединения като специфични замърсители

За съжаление трябва да се отбележи, че в представените данни от мониторинг много малка част може да се използва за целите на приоритизацията. В достъпните на сайта на МОСВ комплексни разрешителни може да бъде направена справка основно за използваните органични суровини, но не и за отпадните продукти, които се контролират. Основните параметри, които се контролират включват прекалено обобщени показатели като нефтопродукти, феноли, минерални масла, екстрахируеми вещества, растителни масла, животински мазнини, COD, BOD, от които много трудно могат да се направят изводи за индустриалните замърсители, които попадат в повърхностни води. За Агрия се контролират субстанции пестициди, но няма конкретни данни, за Девня халогенирани органични съединения като АОХ. На практика в представените от предприятията документи няма сравнения по

**ОПРЕДЕЛЯНЕ НА СТАНДАРТИ ЗА КАЧЕСТВО ЗА ХИМИЧНОТО СЪСТОЯНИЕ
НА ПОВЪРХНОСТНИТЕ ВОДИ**

отношение на контрол на съдържанието на конкретни замърсители преди и след пречистване, за да се направят изводи по отношение на конкретни замърсители и степента на пречистване. По тази причина е невъзможно и да се правят изводи по отношение на най-добрите технологии. След направен преглед на използваните от предприятията суровини и произвеждани продукти както и справка за публикуваните данни за евентуални замърсители съгласно BREF, беше съставен списък на органичните замърсители, които трябва да се имат предвид за приоритизация. Изборът на препарати от селското стопанство е на базата на разрешените и забранени препарати. Всички коментирани списъци са представени в Първи междинен доклад. Поради липса на еднородни данни за всички замърсители, както и достатъчно мониторингови данни бе избран комбиниран подход, който включва:

1. Подбор на замърсителите по отношение на предизвиканите в околната среда ефекти. За целта бяха използвани данните на Фраунхофер Институт (представени са в съответното приложение като I(токсичност), I(биоаккумуляция) и I(канцерогенност/мутагенност), които се сумират, за да се получи общия ефект I (ефект).

2. Като втора стъпка за получените стойности се приписва ранк (както в IMPRESS), за да станат сравними с ранкове, приписани на замърсители, за които няма достатъчно данни. На този етап целта е да се получат сравними данни за всички изследвани замърсители.

3. За да се отчете влиянието на разпространението на замърсителите и единичните данни от мониторинг се избира качествен подход като се дава оценка 1 за всеки положителен резултат като (а) стойност над границата на откриване - I(мониторинг), (б) по-широка употреба на замърсителя - I(употреба), (в) производство на замърсителя.

Резултатите от проведената приоритизация са представени в Таблица 2 за класираните (ранк над 7.5) замърсители.

ОПРЕДЕЛЯНЕ НА СТАНДАРТИ ЗА КАЧЕСТВО ЗА ХИМИЧНОТО СЪСТОЯНИЕ
НА ПОВЪРХНОСТНИТЕ ВОДИ

Таблица 2. Специфични органични замърсители за мониторинг

CAS N	Вещество	I(токсичност)	I(биоаккумуляция)	(канцерогенност/ мутагенност)	I(ефект)	Ранк	((Мониторинг)	I(Употреба)	((Производство)	I(Класификация)
330-55-2	Linuron	4.07	0	1.8	5.87	5	1	1	1	9.5
53-70-3	Dibenzo[a,h]anthracene	5	3	2	10	5	1			8.5
72-55-9	DDE, 4,4'-isomer	5	3	1.8	9.8	5	1			8.5
76-44-8	Heptachlor**	5	3	1.8	9.8	5	1			8.5
72-43-5	Metoxichlor	5	3	1.8	9.8	5	1			8.5
60-57-54.94	Dieldrin	4.94	3	1.8	9.74	5	1			8.5
31508-00-6	PCB-118	4.78	3	1.8	9.58	5	1			8.5
309-00-2	Aldrin	4.7	3	1.8	9.5	5	1			8.5
56-55-3	Benzo(a)anthracene	4.29	3	2	9.29	5	1			8.5
193-39-5	Indeno(1,2,3-cd)pyren	4.29	3	2	9.29	5	1			8.5
3424-82-6	DDE, o,p-isomer	3.94	3	2	8.94	5	1			8.5
50-29-3	DDT, 4,4'-isomer	5	2	1.8	8.8	5	1			8.5
789-02-6	DDT, 2,4'-isomer	3.94	3	1.8	8.74	5	1			8.5
208-96-8	Acenaphthelene	4.29	2	2	8.29	5	1			8.5
53-19-0	DDD, 2,4'-isomer	5	3	0	8	5	1			8.5
72-54-8	DDD, 4,4'-isomer	5	3	0	8	5	1			8.5
72-20-8	Endrin	5	3	0	8	5	1			8.5
35065-28-2	PCB-138	4.78	3	0	7.78	5	1			8.5
35065-27-1	PCB-153	4.78	3	0	7.78	5	1			8.5
35065-29-3	PCB-180	4.78	3	0	7.78	5	1			8.5
7012-37-5	PCB-28	4.78	3	0	7.78	5	1			8.5
35693-99-3	PCB-52	4.78	3	0	7.78	5	1			8.5
465-73-6	Isodrin	4.44	3	0	7.44	5	1			8.5
218-01-9	Chrysene	R 50/53 устойчив, канцероген ен			5	5	1			8.5

КОНСОРЦИУМ ЗА ИНТЕГРАЛНО УПРАВЛЕНИЕ НА ВОДИ

Май, 2010 г.

Окончателен (финален) доклад по тема:

гр. Благоевград

**ОПРЕДЕЛЯНЕ НА СТАНДАРТИ ЗА КАЧЕСТВО ЗА ХИМИЧНОТО СЪСТОЯНИЕ
НА ПОВЪРХНОСТНИТЕ ВОДИ**

52317-07-8	Cypermethrin	R 50/53 устойчив, канцероген ен			5	5	1			8.5
834-12-8	Ametryn	силно токсичен, R50/53			5	5	1			8.5
137-30-4	Ziram	4.3	0	1.8	6.1	3		1	1	8.5
83-32-9	Acenaphthene	2.63	1	0	3.63	3		1	1	8.5
95-47-6	Xylene,	2.5	1	0	3.5	3		1	1	8.5
108-88-3	Toluene	1.5	0	1.8	3.3	3		1	1	8.5
75-01-4	Vinylchlorid (Chlorethylen)	1.2	0	2	3.2	3		1	1	8.5
34256-82-1	Acetochlor,	няма достатъчно дании, висока токсичност за водна среда и хора			3	3		1	1	8.5
12122-67-7	Zineb*				3	3		1	1	8.5
1918-00-9	Dicamba, 3,6-dichloro- 2-methoxybenzoic acid 2,5-dichloro-6- methoxybenzoic acid	произвежда се в ограничени количества, R52/53, няма IUCLID данни				3		1	1	8.5
93-65-2	Мecoprop	2.36	3	2	7.36	4		1		8
84-66-2	Phtalic acid diethyl ester (DEP)	1.35	1	2	4.35	4		1		8
106-89-8	Epichlorhydrin*	2.12	0	2	4.12	4		1		8
2385-85-5	Mirex*		не е внесен, силно токсичен			5				7.5
139-40-2	Propazine	1.97	0	1.8	3.77	3	1	1		7.5
886-50-0	Terbutryn	2.14	1	0	3.14	3	1	1		7.5
94-75-7	2,4-D (2,4- Dichlorophenoxyacetacid) , +ester	R 52/53 vHT, IUCLID				3	1	1		7.5

* - отпадат, Mirex никога не е внесен, Epichlorhydrin – хидролизира, Ziram, Zineb – няма възможност за анализ на този етап.

** - и метаболита Heptachlor epoxide

Този списък съдържа редица забранени за употреба препарати поради тяхната висока токсичност – пестициди, РСВ, РАН и др. Въпреки забраната им те все още се откриват в единични проби води и почви и концентрацията им трябва да се има

**ОПРЕДЕЛЯНЕ НА СТАНДАРТИ ЗА КАЧЕСТВО ЗА ХИМИЧНОТО СЪСТОЯНИЕ
НА ПОВЪРХНОСТНИТЕ ВОДИ**

предвид. Въпреки много малката вероятност за замърсяване на повърхностните води с тях, считаме, че би следвало да се наблюдават още известно време, още повече, че вида и количеството на опасните отпадъци, съдържащи Устойчиви Органични Замърсители все още е в процес на изясняване.

Голяма група пестициди, независимо, че не са класирани, са предложени за включване в мониторинга, за да се оцени нивото на концентратиите им в повърхностните води. На първо място това е групата на фосфорорганичните пестициди, отличаващи се с висока токсичност. Включени са също така още триазинови хербициди, МСРА, бентазон и др., поради голямата си разтворимост във вода. За повечето от тези продукти вече е спряно разрешението за предлагане на пазара като и за употреба на наличните количества (за някои до януари 2010 г), но те все още персистират във водите и др. обекти на околната среда.

Допълнително включени за мониторинг пестициди:

85-01-8	Phenanthrene
56-38-2	Parathion-Ethyl
7287-19-6	Prometryn
298-00-0	Parathion-Methyl
60-51-5	Dimethoate
67129-08-2	Metazachlor
1/7/8018	Mancozeb, фунгицид
25057-89-0	Bentazon
94-74-6	MCPA
333-41-5	Diazinon
121-75-5	Malathion
55-38-9	Fenitrothion
122-14-5	Fenthion
120-36-5	Dichlorvos

По отношение на органичните замърсители постъпиха и допълнителни предложения от БД Черноморски район повечето от които също са включени в списъка на специфичните замърсители.

Колективът счита, че не е разумно да се включват групови замърсители като АОХ, ЕОХ, нефтопродукти, феноли, повърхностно активни вещества и т.н. Практически няма как да се поставят допустими концентрации – съединенията вътре в групата се характеризират с много различна токсичност и не е ясно по отношение на кой замърсител е допустимата норма. Могат да се използват за контрол на емитери със съответните предварителни изследвания и експерименти.

**ОПРЕДЕЛЯНЕ НА СТАНДАРТИ ЗА КАЧЕСТВО ЗА ХИМИЧНОТО СЪСТОЯНИЕ
НА ПОВЪРХНОСТНИТЕ ВОДИ**

По настояване на БД беше решено да се включи свободен цианид (CN⁻) като специфичен замърсител.

Окончателно становище за специфични замърсители

1. Предложение за метални йони:

Al, As, Cr, Cu, Fe, Mn, Zn (U, Ra)*

2. Предложение за органични замърсители:

Летливи органични съединения

Trichloroethene, Tetrachloroethene, Ethylbenzene, Toluene, Xylene (o-, m-, p), Styrene, Vinylchlorid

(Dichlorodifluoromethane, Chloromethane, Bromomethane, Bromodichloromethane, 1,4 Dichlorobenzene, 1,2 Dichlorobenzene, Bromoform, Trans-1,2-dichloroethene, Tetrachloroethane.,Ethylene, Acetone.)*

Индустриални замърсители

Diisobutylphthalate, Dibutylphthalate, Bisphenol A, Diethylphtalate

PCB 28, PCB 52, PCB 101, PCB 105, PCB 118, PCB 138, PCB 153, PCB 156, PCB 180

Pyrene, Benzo[a]anthracene, Chrysene, Dibenzo[a,h]anthracene, Acenaphthylene, Acenaphthene, Fluorene, Phenanthrene.

Селско стопанство

Terbutryn, Prometryn, Ametryn, Propazine, Prometon, Linuron

Metoxychlor, Heptachlor, Heptachlor epoxide, Acetochlor, p,p'-DDT, o,p'-DDT, p,p'-DDE, p,p'-DDD,

Isodrin, Dieldrin, Aldrin, Endrin

Parathion Ethyl, Parathion Methyl, Azinphos Ethyl, Azinphos Methyl, Diazinon, Dichlorvos, Fenitrothion, Fenthion, Malathion, Dimethoate,

2,4 D, Dicamba, Mecoprop, Cypermethrine, Pendimetaline.

Metazachlor, Mancozeb, Bentazon, MCPA

Свободен цианид (CN⁻)

**ОПРЕДЕЛЯНЕ НА СТАНДАРТИ ЗА КАЧЕСТВО ЗА ХИМИЧНОТО СЪСТОЯНИЕ
НА ПОВЪРХНОСТНИТЕ ВОДИ**

6. МЕЖДИННО СЪГЛАСУВАНЕ НА СПИСЪКА С ОБЩИТЕ И СПЕЦИФИЧНИ ЗАМЪРСИТЕЛИ, ОПРЕДЕЛЕНИ ЗА ВСИЧКИ КАТЕГОРИИ ПОВЪРХНОСТНИ ВОДИ ЗА ЧЕТИРИТЕ БД СЪС ЗАИНТЕРЕСОВАНИТЕ СТРАНИ /БД, МОСВ, ИАОС, МЗ, МЗХ/

В изпълнение на втората част на проект «Определяне на стандарти за качество на химичното състояние на повърхностните води» бе необходимо да се постигне съгласуване на предложения списък от вещества, класифицирани като специфични замърсители за повърхностни води на територията на Република България.

Същевременно, доколкото качеството на повърхностните води е от значение за използването им като питейни, за напояване, рибовъдство и др., е необходимо изготвения списък да бъде съгласуван с отговорните и контролни органи от Министерството на земеделието и храните и Министерството на здравеопазването. От друга страна изпълнението на мониторинга и контрола на специфичните замърсители предполага допълнително съгласуване на списъка с Министерството на околната среда и водите и Изпълнителна агенция Околна среда. В тази връзка утвърдения по първи междинен доклад и приет от БД списък на специфичните замърсители бе изпратен за съгласуване до:

- Г-жа Евдокия МАНЕВА, Заместник министър на околната среда и водите на Р България

- Г-жа Ивелина ВАСИЛЕВА, Заместник министър на околната среда и водите на Р България

- Г-н Димитър ВЕРГИЕВ, Изпълнителен директор на ИА "Околна среда"

- Г-н Мирослав НАЙДЕНОВ, Министър на земеделието и храните на Република България

- Г-н Божидар НАНЕВ, Министър на здравеопазването на Република България

Бяха получени положителни становища от Изпълнителна агенция по рибарство и аквакултури, Национална служба по растителна защита, Изпълнителна агенция по хидромелиорация и Министерство на земеделието и храните. Тези организации приемаха списъка без възражения. Становището на Министерство на здравеопазването беше, че се приема използвания подход и в тази връзка се приема и предложения списък, като експертите от Национален център за опазване на общественото здраве представиха обосновани предложения:

- веществата *Tribromomethane*, *Bromodichloromethane*, *Bromomethane*, *Chloromethane*, *Dichlorodifluoromethane*, *Ethylene* и *Acetone* не отговарят на коментираните в използваните подходи свойства на органичните замърсители по токсичност и устойчивост. Те не са силно токсични и са изключително летливи. Дори и да попаднат в повърхностни води, те много бързо ще излетят и няма да проявят сериозна токсичност по отношение на водните организми.

- веществата *Azinphos-ethyl* и *Azinphos-methyl* би трябвало да отпаднат от списъка, съгласно проведено през 1996 г. проучване, което доказва, че не са прилагани в страната. Подобни резултати са констатирани и за 2008 г.

- рационално и да се обединят предложените 9 разновидности на РСВ, като се има предвид, че нормирането на конкретни представители е на практика

**ОПРЕДЕЛЯНЕ НА СТАНДАРТИ ЗА КАЧЕСТВО ЗА ХИМИЧНОТО СЪСТОЯНИЕ
НА ПОВЪРХНОСТНИТЕ ВОДИ**

невъзможно и в повечето страни се определя сумата от *PCB-28, PCB-52, PCB 101, PCB 138, PCB 153 и PCB 180*.

- веществата на основата на дитиокарбаматите като *mancozeb, cineb* и *maneb* са токсични, но на практика определянето им е изключително трудно и несигурно, поради което не би трябвало да се включват на този етап като специфични замърсители.

- предложените вещества *2,4 D (2,4-Dichlorophenoxyacetacid)+ester, Cypermethrin, Dimethoate и Dicamba* са включени в списъка на специфичните замърсители.

Експертите подчертават в становището си, че списъкът на специфичните замърсители трябва да е отворен и да се актуализира през определени периоди от време.

Във връзка със значителния брой на специфичните замърсители и по настояване на Изпълнителна агенция бе проведена работна среща с експерти от аналитичните лаборатории и ръководители на отдели на 10.12.2009 г. Колективът, изпълняващ поръчката съзнава, че предложения списък ще затрудни аналитичните лаборатории и не би могъл да се изпълнява веднага изцяло. В тази връзка в проекта са предвидени допълнителни срещи с цел предложения за оптимални методи за анализ и оценка на възможностите на лабораториите в страната. Госпожа Даниела Денева предостави информация за веществата, които могат да се определят от лабораториите към Изпълнителна агенция Околна среда към момента. Същевременно бе представено становището на ИАОС, което поставя редица проблеми, касаещи както списъка на специфични замърсители, така и мониторинга, издаването на комплексни разрешителни, подходящите обекти за мониторинг, характеризиращи най-пълно качеството на повърхностните води. Колективът ще се съобрази с направените предложения и ще предложи на този етап да се контролират общ Cr и общ As, и само в местата с превишения по общ Cr да се определя Cr (VI).

В резултат на съгласуването бе окончателно определен списъка на специфичните замърсители.

**ОПРЕДЕЛЯНЕ НА СТАНДАРТИ ЗА КАЧЕСТВО ЗА ХИМИЧНОТО СЪСТОЯНИЕ
НА ПОВЪРХНОСТНИТЕ ВОДИ**

**Списък на специфичните замърсители, приет с консенсус от всички
заинтересовани страни**

1. Химични елементи:

Al, As, Cr, Cu, Fe, Mn, Zn

На този етап се предполага определяне на сумата от всички химични форми, на предложените елементи в повърхностни води т.е. общ Cr и общ As. За точки с надвишени концентрации на общ Cr се прави допълнително определяне на Cr (VI).

(U, Ra)*

* включени за Басейнова дирекция Западноромански район.

1. Органични замърсители:

CAS N	Замърсител
летливи органични замърсители	
100-41-4	Ethylbenzene
108-88-3	Toluene
127-18-4	Tetrachloroethene
79-01-6	Trichloroethene
75-01-4	Vinylchlorid (Chlorethylen)
95-47-6	Xylene (o-, m-, p-)
100-42-5	Styrene
106-46-7	1,4-dichlorobenzene;
541-73-1	1,3-Dichlorbenzene
95-50-1	1,2-Dichlorbenzene
56-23-5	Carbon-tetrachloride

ОПРЕДЕЛЯНЕ НА СТАНДАРТИ ЗА КАЧЕСТВО ЗА ХИМИЧНОТО СЪСТОЯНИЕ
НА ПОВЪРХНОСТНИТЕ ВОДИ

Индустриални замърсители

84-66-2	Diethyl phthalate
84-69-5	Diisobutyl phthalate
80-05-7	bisphenol A (2,2-(4,4-dihydroxydiphenyl)propane)
84-74-2	Phthalic acid dibutyl ester (DBP)
7012-37-5	PCB-28
35693-99-3	PCB-52
37680-73-2	PCB 101
35694-06-5	PCB 138
35065-27-1	PCB 153
35065-29-03	PCB 180
83-32-9	Acenaphthene
208-96-8	Acenaphthylene
56-55-3	Benzo(a)anthracene
218-01-9	Chrysene
53-70-3	Dibenzo[a,h]anthracene
1918-00-9	Fluorene
85-01-8	Phenanthrene
129-00-0	Pyrene

ОПРЕДЕЛЯНЕ НА СТАНДАРТИ ЗА КАЧЕСТВО ЗА ХИМИЧНОТО СЪСТОЯНИЕ
НА ПОВЪРХНОСТНИТЕ ВОДИ

Селско стопанство

834-12-8	Ametryn
330-55-2	Linuron
1610-18-0	Prometone
7287-19-6	Prometryn
139-40-2	Propazine
56-38-2	Parathion-Ethyl
298-00-0	Parathion-Methyl
72-43-5	Metoxichlor
94-75-7	2,4 D (2,4-Dichlorphenoxyacetacid)+ester
52315-07-8	Cypermethrin
1918-00-9	Dicamba
62-73-7	Dichlorvos
60-51-5	Dimethoate
122-14-5	Fenitrothion
55-38-9	Fenthion
121-75-5	Malathion
886-50-0	Terbutryn
34256-82-1	Acetochlor,
72-54-8	DDD, 4,4'-isomer
72-55-9	DDE, 4,4'-isomer
789-02-6	DDT, 2,4'-isomer
50-29-3	DDT, 4,4'-isomer
76-44-8	Heptachlor
	Heptachlorepoxyd (cis und trans)(metabolite)
309-00-2	Aldrin
60-57-1	Dieldrin
72-20-8	Endrin
465-73-6	Isodrin
333-41-5	Diazinon
93-65-2	Mecoprop
40487-42-1	Pendimethalin
25057-89-0	Bentazon
94-74-6	MCPA

3. Свободен цианид (CN⁻)

**ОПРЕДЕЛЯНЕ НА СТАНДАРТИ ЗА КАЧЕСТВО ЗА ХИМИЧНОТО СЪСТОЯНИЕ
НА ПОВЪРХНОСТНИТЕ ВОДИ**

**7. ПРЕДЛОЖЕНИЕ ЗА СКОС ЗА ИЗБРАНИТЕ СПЕЦИФИЧНИ ЗАМЪРСИТЕЛИ И
ФИЗИКОХИМИЧНИ ПАРАМЕТРИ ЗА КЛАСИФИКАЦИЯ НА ВОДНИТЕ ТЕЛА ПО ЕКОЛОГИЧНО
СЪСТОЯНИЕ**

**7.1. Подходи за определяне на стандарти за качество за химични
елементи**

Подходите, които са използвани за разработване на стандарти за качество, се базират основно на препоръките отразени в:

- Technical Guidance Document (TGD) on Risk Assessment, Part II, European Comission, JRC
- Разработената методика: Manual on the Methodological Framework to Derive Environmental Quality Standards for Priority Substances in accordance with Article 16 of the Water Framework Directive, Peter Lepper, Fraunhofer-Institute Molecular Biology and Applied Ecology, 2005 (FHI).
- Guidance for the derivation of environmental risk limits within the framework of “International and national environmental quality standards for substances in the Netherlands” (INS), national Institute for Public Health and Environment, 2007

Необходимо е да се подчертае, че независимо от относително обобщения подход за всички замърсители, поведението на химичните елементи трябва да се разглежда в светлината на техните свойства и различното им поведение във води в сравнение с органичните замърсители, за които всъщност е разработван подхода. Химичните елементи не деградират и не се разлагат, обаче променят химичните си форми. Характерните особености, които трябва да се имат предвид са:

- ✓ Фоново съдържание и фоновы концентрации
- ✓ Есенциалност
- ✓ Химия в околната среда
- ✓ Биодостъпност
- ✓ Акумулация, биоаккумуляция и биоконцентрация
- ✓ Аклиматизация, адаптация и толерантност на видовете
- ✓ Тестове за токсичност – моделни и полеви

В общия случай се разглеждат два основни подхода:

- Определяне на PNEC, на базата на проведени лабораторни тестове за токсичност.
- Определяне на PNEC на базата на проведени лабораторни тестове за токсичност и математични модели (Species Sensitivity Distribution (SSD) Models), когато се разполага с повече информация за различни видове организми. PNEC на базата на SSD модели може да се прилага ако данните

**ОПРЕДЕЛЯНЕ НА СТАНДАРТИ ЗА КАЧЕСТВО ЗА ХИМИЧНОТО СЪСТОЯНИЕ
НА ПОВЪРХНОСТНИТЕ ВОДИ**

за токсичност включват най-малко 8 таксономни групи и поне 10, за предпочитане 15, вида. На практика в този случай се определят няколко стойности за PNEC – по SSD модела, с оценъчен фактор и ако има данни чрез полеви изследвания. Крайният резултат е на база на експертна оценка.

Най-същественото изискване, при прилагането и на двата подхода е изключително критичния анализ на достоверността на данните от тестовите за токсичност. На практика това е трудна задача, доколкото не винаги е представено подробно описание на условията, при които са проведени тестовите.

В какво се състоят особеностите на тези подходи при приложението им за определяне на стандарти за качество за химични елементи и техните съединения:

1. Някои от химичните елементи са есенциални и необходими в определен концентрационен интервал за развитието на водните екосистеми. Есенциални елементи – Cr(III), Co, Cu, Fe, Mn, Mo, Se, Zn; елементи с известно положително влияние – As, B, Ni, Si, V; токсични елементи без функция в организма – Al, Sb, Ba, Be, Cd, Pb, Hg, Ag, Tl, Sn, Sr. В резултат понижени под определено ниво концентрации на есенциални елементи ще предизвикат нежелани ефекти върху екосистемата. Самите организми притежават защитни механизми и в различна степен могат да се аклиматизират към повишени концентрационни нива на есенциални елементи. В резултат токсичността на химичните елементи не би могла да бъде съвсем точно оценена само на базата на лабораторни експерименти, трябва да се направят допълнителни преценки на базата на мониторингови данни и съпоставки с биологичните параметри.

2. Химичните елементи съществуват по форма на различни химични съединения във водата и е необходима внимателна преценка на биодостъпността и токсичността на различните форми.

Като решение на първия проблем се предлага възприемането на така наречената добавена стойност като PNEC. В резултат на проведените лабораторни тестове или SSD моделиране се определя чрез съответния оценъчен фактор PNEC, която прибавена към определената референтна или фонова стойност се използва за оценка на химичното състояние на водното тяло.

Решението на втория проблем е значително по-трудна задача. В близкото минало се считаше, че йонната концентрация на елементите е токсичната химична форма и че тази йонна концентрация операционно се дефинира като концентрацията, която се определя след филтруване на пробата през 0.45 µm мембранен филтър. С течение на времето проведените експерименти показаха, че наблюдаваната биакумулация не е в корелационна зависимост от така дефинираната концентрация и бе възприет 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. 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 разтворена органична материя се определя концентрацията на свободния йон.

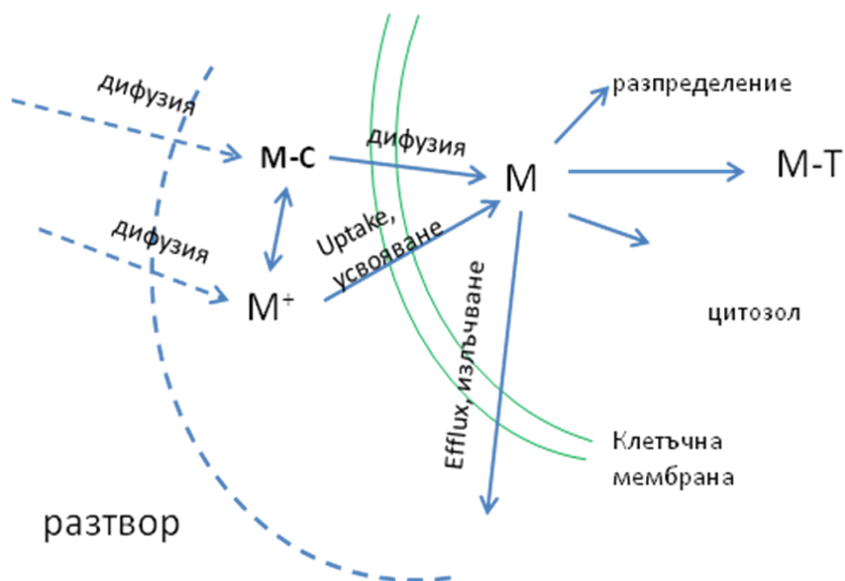
ОПРЕДЕЛЯНЕ НА СТАНДАРТИ ЗА КАЧЕСТВО ЗА ХИМИЧНОТО СЪСТОЯНИЕ
НА ПОВЪРХНОСТНИТЕ ВОДИ



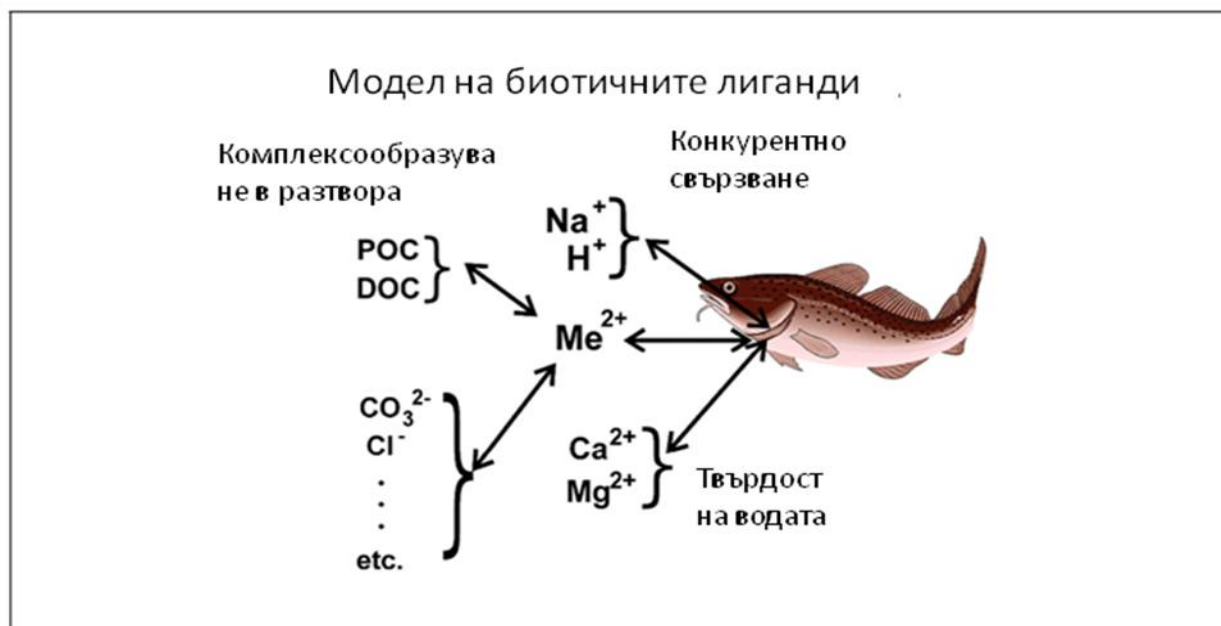
Фиг. 2 Равновесни процеси, в които е включен химичния елемент.

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 и фиг. 4 са показани схематично равновесните процеси за един прост едноклетъчен организъм и риба (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 моделът 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 концентрация на макрокомпонентите (pH, Ca, DOM, Na), общата концентрация на замърсителя и транспортните места на повърхността на биологичната мембрана.

ОПРЕДЕЛЯНЕ НА СТАНДАРТИ ЗА КАЧЕСТВО ЗА ХИМИЧНОТО СЪСТОЯНИЕ
НА ПОВЪРХНОСТНИТЕ ВОДИ



Фиг. 3 Модел на основните процеси, включени в BLM: $M-C$ – лабилни метални комплекси в разтвора, $M-T$ метални комплекси в клетката, M^+ метални йони в разтвора



Фиг. 4 BLM за риби, счита се хрилете на рибите са транспортните центрове на биологичната мембрана.

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.

**ОПРЕДЕЛЯНЕ НА СТАНДАРТИ ЗА КАЧЕСТВО ЗА ХИМИЧНОТО СЪСТОЯНИЕ
НА ПОВЪРХНОСТНИТЕ ВОДИ**

- ✓ 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.

Възникват съмнения относно проведените тестове за токсичност, доколко точно са определени именно свободните йонни концентрации при интерпретация на резултатите.

Независимо от това BLM се счита в момента за един от най-достоверните инструменти за определяне на токсичност и биодостъпност за метални йони. В редица страни BLM се прилага при оценка на риска, като се вземат предвид конкретните условия. За елементите Cu и Zn има разработени програми, които позволяват приложението на BLM. Необходимата база данни и константи е инкорпорирана в предлаганите програмни продукти BLM software (version 2.1.2, Hydroqual, Mahwah, NJ, USA, http://www.hydroqual.com/wr_blm.html).

Съществен проблем остава определянето на химичните форми на микроелементите. В програмните продукти това се прави с няколко програмни продукта (WHAM, visualMinteq, WinHum). Във всички случаи изчисленията са базирани 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. Подобно изследване бе проведено в границите на проект (SCOPES), финансиран от Швейцарската научна фондация и бе доказано, че в Черноморска вода почти 90% от Cu и Pb са свързани в стабилни комплекси с разтворената органична материя и само 10-15% са биодостъпни. За Cd и Ni обаче почти 80% присъстват в морската вода като свободни йони. Подобни изследвания трябва да бъдат проведени и за останалите водни тела в страната.

За всеки един от избраните като специфични замърсители химични елементи има включено описание и описание на свойствата на най-широко използваните му съединения. Обобщение на предлаганите стандарти за качество е представено в Таблица 3.

ОПРЕДЕЛЯНЕ НА СТАНДАРТИ ЗА КАЧЕСТВО ЗА ХИМИЧНОТО СЪСТОЯНИЕ
НА ПОВЪРХНОСТНИТЕ ВОДИ

Таблица 3. Предлагани стандарти за качество за химични елементи

Химичен елемент	СГС-СКОС вътрешни повърхностни води, [µg/L]	СГС-СКОС други повърхностни води, [µg/L]	МДК-СКОС вътрешни повърхностни води, [µg/L]	МДК-СКОС други повърхностни води, [µg/L]
Al*	15	10	10 (pH<6.5) 25 (pH>6.5)	25
As	10	10	25	25
Cr(III)	4.7	4.7	32	32
Cr(VI)	3.4	0.6	8	32
Cu	1 (CaCO ₃ 0-50 mg/L) 6 (CaCO ₃ 50-100 mg/L) 10 (CaCO ₃ 100-250 mg/L) 22 (CaCO ₃ >250 mg/L)	5.2	Не се прилага	Не се прилага
Fe*	100	50	Не се прилага	Не се прилага
Mn*	50	50	Не се прилага	Не се прилага
Zn	8 (CaCO ₃ 0-50 mg/L) 40 (CaCO ₃ 50-100 mg/L) 75 (CaCO ₃ 100-250 mg/L) 100 (CaCO ₃ >250 mg/L)	40	Не се прилага	Не се прилага

* - разтворен, добавена стойност

Предложение за радиологичните показатели:

СКОС за U от гледна точка на химическа токсичност:

СГС СКОС - 5 µg/L

МДК СКОС- 40 µg/L

Обща алфа активност $C_{\alpha} - 0.2 \text{ Bq.L}^{-1}$

Обща бета активност $C_{\beta} - 0.5 \text{ Bq.L}^{-1}$

Ra 226 – 0.1 Bq.L⁻¹

**ОПРЕДЕЛЯНЕ НА СТАНДАРТИ ЗА КАЧЕСТВО ЗА ХИМИЧНОТО СЪСТОЯНИЕ
НА ПОВЪРХНОСТНИТЕ ВОДИ**

7.2. Стандарти за качество за свободен цианид:

вътрешни повърхностни води		други повърхностни води	
СГС	МДК	СГС	МДК
1 µg/l	5 µg/l	1 µg/l	5 µg/l

7.3. Стандарти за качество за органични замърсители

Подходи за определяне на стандарти за качество за органични замърсители

Подходите, които са използвани за разработване на стандарти за качество се базират основно на препоръките отразени в:

- Technical Guidance Document on Risk Assessment, Part II, European Commission, JRC;

- разработената методика: Manual on the Methodological Framework to Derive Environmental Quality Standards for Priority Substances in accordance with Article 16 of the Water Framework Directive, Peter Lepper, Fraunhofer-Institute Molecular Biology and Applied Ecology, 2005;

- Guidance for the derivation of environmental risk limits within the framework of "International and national environmental quality standards for substances in the Netherlands" (INS), national Institute for Public Health and Environment, 2007.

Общи основания и принципи

Във връзка с изискването за постигане на добро състояние на всички повърхностни води РДВ определя стратегия за борба с химичното замърсяване на водите и необходимостта от предприемане на конкретни мерки за контрол върху него. На практика това предполага дефиниране на стандарти за качество на околната среда (СКОС) по отношение на химичните замърсители. Тези стандарти за качество за приоритетните и приоритетно опасните замърсители бяха разработени и дефинирани в Директива 2008/105/ЕС. Всяка страна членка след избора на специфични замърсители трябва да дефинира съответните стандарти за качество за тях. В най-добрия случай като съобрази въведените стандарти с конкретните условия в страната и специфичните условия на водните тела. Поради това, че водната среда може да бъде повлияна от химическо замърсяване в краткосрочен и дългосрочен план, стандартите за качество следва да се базират на данни както за острите, така и за възможните хронични въздействия на химичните вещества. С оглед постигане на необходимото ниво на защита на водната среда се въвеждат СКОС, осигуряващи протекция срещу дългосрочно и краткосрочно въздействие, изразени съответно като средни годишни стойности (СГС) и максимално допустими концентрации (МДК).

**ОПРЕДЕЛЯНЕ НА СТАНДАРТИ ЗА КАЧЕСТВО ЗА ХИМИЧНОТО СЪСТОЯНИЕ
НА ПОВЪРХНОСТНИТЕ ВОДИ**

Въвеждането на стандарт за СГС е задължителен акт. СГС е средноаритметичната стойност от проведените измервания за определен период от време. Счита се обаче, че в редица случаи е възможно еднократно значително превишение на допустимите концентрации и СГС не осигурява достатъчна защита от тази гледна точка. Затова, макар и не винаги като задължителен, се въвежда стандарт за качество за максимално допустимо концентрация (МДК), за която се предполага, че не бива да бъде превишавана и за относително кратко време. Приложение V, т.1.2.6. на РДВ регламентира общата процедура за установяване на химични стандарти за качество от страните членки. Опазването на живота във водните екосистеми се осигурява посредством ред стандарти, включващи такива за води, седименти или организми и предполага наличието на основен набор от екотоксикологични данни за видове като:

- Алги и/или макрофити;
- Дафния или представителни организми за солени води;
- Риби.

Стандартите за качество по отношение на замърсителите се въвеждат с цел защита на системите на всички нива – водни и седиментни организми, хищници и за защита на човешкото здраве. В ръководството (Lepper, 2005) са въведени така наречените гранични стойности, характеризиращи веществата, които задължително налагат въвеждането на стандарти за качество (вж. Таблица 4).

Таблица 4. Обекти за защита и критични стойности.

Водна среда (защита на водни организми)	Седимент (суспендирана материя) Защита на бентосни организми	Концентрация на веществата в биотата (защита от вторично отравяне)
Въвеждат се стандарти за всички вещества във водна среда. За хидрофобни вещества са въвеждат допълнителни стандарти за съдържание в суспендираната материя. Критичната стойност е: $\log K_{SPM/вода} \geq 3$	Въвеждат се стандарти за седименти за всички вещества за които: $\log K_{SPM/вода} \geq 3$ този стандарт се отнася и за суспендираната материя, за да се предотврати появата на опасен седимент	Въвеждат се стандарти за всички вещества, които се характеризират с $BCF \geq 100$ или $BMF > 1$. Ако не е известен надежден BCF, критичната стойност е $\log K_{ow} \geq 3$ (само за органични вещества). В повечето случаи могат да се използват стандарти за седименти или суспендирана материя като се използват подходящи моделни коефициенти на разпределение. Ако обаче такива коефициенти и модели липсват се въвеждат стандарти за биота.

ОПРЕДЕЛЯНЕ НА СТАНДАРТИ ЗА КАЧЕСТВО ЗА ХИМИЧНОТО СЪСТОЯНИЕ
НА ПОВЪРХНОСТНИТЕ ВОДИ

Подобни критични стойности се въвеждат и за защита на човешкото здраве.

Като основен методичен подход при определянето на стандарти за качество, директивата предвижда прилагането на подходящ оценъчен фактор (дефиниран на други места като фактор на безопасност или сигурност, или коефициент на екстраполация). В зависимост от естеството и качеството на наличните данни тези фактори варират от 10 до 1000 и/или се базират върху съображения, валидни за всеки конкретен случай, и най-общо са представени в таблица в Приложение V, т.1.2.6. на РДВ. В детайли методичният подход е описан в техническото ръководство за оценка на риска от нови и съществуващи химични вещества (TGD, 2003), както и в наръчника относно методологичната рамка за извеждане на стандарти за качество на околната среда, адаптирана и приложена на Европейско ниво във връзка с изискванията на чл. 16 на РДВ за приоритетните вещества във водите (Lepper P., 2005). Извеждането на стандартите за качество се основава на експериментални данни за екоотоксичност. Основополагаща е прогнозната концентрация, която не предизвиква ефект (**Predicted No Effect Concentration** или **PNEC**), като краен резултат от оценката на зависимостта между концентрацията на конкретен химичен замърсител във водата и неговия ефект върху тест организмите. **PNEC** се дефинира като концентрацията на определено вещество в средата, в случая водната система, при която е най-вероятно да не настъпят неблагоприятни въздействия върху живите организми. Презумпцията е, че чувствителността на водната екосистема зависи от най-чувствителния вид и защитата на структурата обезпечава защита и на функцията на екосистемата. **PNEC** се извежда с оглед дългосрочно въздействие и непревишаването и осигурява ефективна защита на средата.

Съгласно горецитираните източници **PNEC** и в частност **PNEC** за органични вещества може да се изведе посредством следните методи:

- чрез прилагане на оценъчни фактори

В този случай **PNEC** за определено вещество е частното от най-ниската стойност на параметрите $L(E)C_{50}$, за остра токсичност, или **NOEC** (при хронична експозиция) и най-подходящия оценъчен фактор (**AF**).

Изборът на оценъчен фактор зависи от пълнотата и качеството на наличните екоотоксикологични данни и може да варира от 10 до 1000. Надеждността на базата данни е по-висока, ако съдържа параметри за токсичност за водни организми, които представляват няколко трофични нива, таксономични групи и различни условия на живот. Прилаганият оценъчен фактор е толкова по-нисък, колкото по-голяма и по-релевантна е базата данни. При определянето на оценъчни фактори се прилагат основните критерии, представени в Таблица 5 (за пресни води) и Таблица 6 (за солени води) от наръчника (Lepper P., 2005) на практика аналогични на тези в TGD. С оглед осигуряване на адекватна защита на водната екосистема и обоснован избор на оценъчен фактор, към основните фактори се прилагат редица допълнителни критерии, описани като забележки към съответните таблици.

Оценъчните фактори се разглеждат като общи фактори и могат да бъдат модифицирани при наличието на съответни мотиви, като:

- наличие на данни за структурно подобни вещества, като доказателства за избор на по-висок или по-нисък оценъчен фактор;

ОПРЕДЕЛЯНЕ НА СТАНДАРТИ ЗА КАЧЕСТВО ЗА ХИМИЧНОТО СЪСТОЯНИЕ
НА ПОВЪРХНОСТНИТЕ ВОДИ

- познаване на механизма на действие (неспецифичен или специфичен);
- наличие на валидни експериментални данни за широк кръг от видове и таксономични групи, допълващи основните и/или други експертни съображения.

Таблица 5. Избор на оценъчен фактор

Набор от данни	Оценъчен фактор
Поне една стойност L(E)C50 от тест за остра токсичност за всяко от трофичните нива (водорасли, ракообразни (Daphnia), риби)	1000 ^a
Една NOEC от хроничен тест (Daphnia, риби)	100 ^b
Две NOEC от хроничен тест на видове от две трофични нива (риби и/или/ Daphnia и/или водорасли)	50 ^c
Стойности за NOEC от хронични тестове за най-малко три вида (риби, Daphnia, водорасли), представляващи три трофични нива	10 ^d
SSD (разпределение на чувствителността между видовете) моделиране	5-1 (оценява се при всеки конкретен случай) ^e
Полеви данни или данни от моделни екосистеми	Оценява се за всеки конкретен случай

a – този фактор е изключително консервативен. Необходима е внимателна експертна оценка за неговото прилагане. Като правило не по-малък от 100 фактор трябва да се използва за данни от тестове за остра токсичност.

b – този фактор може да се прилага ако NOEC е получена за трофично ниво, което показва най-ниските L(E)C50 стойности при тестове за остра токсичност. Ако това условие не е изпълнено, този фактор може да не осигури защита за почувствителни видове. Тогава се прилага фактор 1000, базиран на тестовете за остра токсичност.

c – този фактор се прилага за най-ниското от 2 NOEC, когато се покрива трофичното ниво, характеризиращо се с най-ниска L(E)C50 стойност. Този фактор се прилага за най-ниското от три NOEC за три трофични нива, когато то не покрива нивото показващо най-ниска L(E)C50 стойност. Този фактор не се прилага ако за най-чувствителния вид L(E)C50 е по ниско от най-ниското NOEC. В този случай PNEC се базира на AF 100 за най-ниската L(E)C50 стойност.

d – Този фактор се прилага, когато са известни три NOEC от хронични тестове за три вида от три трофични нива. Не може да бъде намален на базата на

**ОПРЕДЕЛЯНЕ НА СТАНДАРТИ ЗА КАЧЕСТВО ЗА ХИМИЧНОТО СЪСТОЯНИЕ
НА ПОВЪРХНОСТНИТЕ ВОДИ**

лабораторни данни. В някои случаи е известно, че няма да се получи по-ниска NOEC за друг вид. Тогава AF 10 може да се приложи и само при данни за два вида.

е- необходими са данни поне за 7-8 трофични нива с поне 10, по добре 15, вида.

Независимо от дискусиите доколко трябва да се въвеждат по-консервативни оценъчни фактори за морски води се въвеждат допълнителни критерии при оценка на PNEC за крайбрежни и териториални води. На практика би трябвало да се вземат предвид акутни и хронични тестове, проведени с морски организми, но при обработката на резултатите могат да се вземат предвид и данните за сладководни.

Таблица 6. Оценъчен фактор за определяне на PNEC за солени води

Набор от данни	оценъчен фактор
Най-ниската стойност L(E)C50 от тест за остра токсичност за морски или сладководни представители от три таксони групи на три трофичните нива (водорасли, ракообразни, риби)	10000
Най-ниската стойност L(E)C50 от тест за остра токсичност за морски или сладководни представители от три таксонни групи на три трофичните нива (водорасли, ракообразни, риби) + две допълнителни морски таксони групи	1000
Една NOEC от хроничен тест (ракообразни, риби)	1000
Две NOEC от хроничен тест на морски или сладководни видове от две трофични нива (риби и/или/ракообразни и/или водорасли)	500
Най-ниската от три стойности за NOEC от хронични тестове за най-малко три вида (сладководни или морски) (риби, ракообразни, водорасли), представляващи три трофични нива	100
Две NOEC от хроничен тест на морски или сладководни видове от две трофични нива (риби и/или/ракообразни и/или водорасли) + 1 NOEC от хроничен тест за морски таксони групи	50
Най-ниската от три стойности за NOEC от хронични тестове за най-малко три вида (сладководни или морски) (риби, ракообразни, водорасли), представляващи три трофични нива + 2 NOEC от хронични тестове за морски таксони групи	10

ОПРЕДЕЛЯНЕ НА СТАНДАРТИ ЗА КАЧЕСТВО ЗА ХИМИЧНОТО СЪСТОЯНИЕ
НА ПОВЪРХНОСТНИТЕ ВОДИ

Поради същността на PNEC, на същото ниво на защита се определя СКОС-СГС. Извеждането на СКОС-МДК почива на същия принцип на екстраполация. Базирана е на най-ниското ниво на остра токсичност и стандартен оценъчен фактор 100, поне за 1-2 трофични нива. Факторът може да бъде модифициран, съобразно наличието на аргументи, аналогични на описаните по-горе (Lepper P., 2005, TGD, 2003).

- чрез Species Sensitivity Distributions (SSDs) метода

В този случай данните от изпитвания за хронична токсичност при водни организми се екстраполират статистически. Методът е описано в техническото ръководство (TGD, 2003). Възможността за прилагането му обаче е принципно ограничена, предвид изискванията за най-малко 10 валидни стойности за NOEC (за предпочитане 15) и по-широкото видово представителство от водни организми, покриващо най-малко 8 таксономични групи.

Важен аспект при извеждането на стандартите за качество е оценката на валидността на данните, с основни критерии: надеждност (reliability) и релевантност / уместност (relevance), детайлно описани в методичните ръководства.

Приложен методичен подход

При разработването на стандартите за качество за **ограничните вещества**, изведени като **специфични замърсители за България**, е следвана схемата:

1. Изработване на унифициран формат за събиране и структуриране на необходимите данни (приложение);

2. Проучване на достъпните източници на (еко)токсикологични данни, като:

- EU RAR (EU Risk Assessment Reports);
- IUCLID (International Uniform Chemical Database) <http://ecb.jrc.ec.europa.eu/esis/>
- Национални и международни бази данни (Германия, ECOTOX, OECD-HPV и др.)
- Монографии документи на европейски и международни организации (ECHA, IPCS, WHO, UNEP, OECD и др.)

3. Компилиране на база данни, с параметри на остра/хронична токсичност за водни организми (представена в съответния информационен лист за веществата) (Таблица 7).

ОПРЕДЕЛЯНЕ НА СТАНДАРТИ ЗА КАЧЕСТВО ЗА ХИМИЧНОТО СЪСТОЯНИЕ
НА ПОВЪРХНОСТНИТЕ ВОДИ

Таблица 7. Критерии за приложение на тестовете

Вид на теста	Критерий	Употреба	
Акутен	EC10, LC10*	Не	Допълнителна инфо
акутен	EC50, LC50	Да	Табулиране
Акутен	EC _x , LC _x	Не	Допълнителна инфо
Акутен	LOEC	Не	Допълнителна инфо
Акутен	MATC	Не	Допълнителна инфо
Акутен	NOEC*	Не	Допълнителна инфо
Хроничен тест	EC10, LC10	Да	Табулиране
Хроничен тест	EC50, LC50	Не	Допълнителна инфо
Хроничен тест	EC _x (x<10)	Не	Ако има достатъчно данни тази стойност може да се използва за получаване на EC10
Хроничен тест	EC _x (10<x<20)	Да	Не се използва ако е дадена NOEC. Ако има възможност да се изчисли EC10
Хроничен тест	LOEC	Не	Не се използва ако е дадена NOEC. Допълнителна инфо.
Хроничен тест	MATC	Да	Не се използва ако е дадена NOEC. Може да се изчисли NOEC=MATC/√2
Хроничен тест	MATC като интервал	Да	Не се използва ако е дадена NOEC. Ако няма допълнителна информация, най-ниската стойност може да се използва като NOEC
Хроничен тест	MATC (представен е факторът(n) за различаване на две последователни концентрации в теста)	Да	Не се използва ако е дадена NOEC. Може да се използва за изчисляване на NOEC=MATC/√n
Хроничен тест	NOEC	Да	Табулиране

**ОПРЕДЕЛЯНЕ НА СТАНДАРТИ ЗА КАЧЕСТВО ЗА ХИМИЧНОТО СЪСТОЯНИЕ
НА ПОВЪРХНОСТНИТЕ ВОДИ**

4. Критична оценка на данните и определяне на валидността им в контекста на конкретната задача - обосноваване на СКОС, въз основа на следните основни критерии:

- качество на данните по отношение на: използван метод, наличие на добра лабораторна практика, условия при които се провежда изпитването, представяне/описание на резултатите в съответния източник;
- адекватност на наличните изследвания с оглед определяне на релевантни крайни точки за съответното вещество.

Резултатите от тестовите за остра и хронична екотоксичност са приемани като представителни при съответствие с критериите, изложени в таблица 15 на техническото ръководство (TGD, 2003).

За пестицидите са използвани тестовите за активните вещества.

5. Изработване на предложение за СКОС - СГС и СКОС - МДК, чрез прилагане на утвърден в ЕС методичен подход.

Предвид цитираните по-горе специфични изисквания на SSD метода и обхвата на компилираната база данни за отделните вещества, PNEC и съответните предложения за СКОС са изведени чрез метода на оценъчните фактори, съгласно методичните указания (Lepper P., 2005, TGD, 2003).

За вещества, за които има доклади за оценка на риска (EU RAR), данните са взети предвид с приоритет.

Обосноваването на конкретните стойности за СКОС е представено в съответния информационен лист за специфичните замърсители. За всички вещества СКОС са определени за водната фаза.

Литература

Lepper P. Manual on the Methodological Framework to Derive Environmental Quality Standards for Priority Substances in accordance with Article 16 of the Water Framework Directive (2000/60/EC). Fraunhofer-Institute Molecular Biology and Applied Ecology, Schmallenberg, Germany, 15 September 2005

Technical Guidance Document on Risk Assessment in Support of Commission Directive 93/67/EEC on Risk Assessment for New Notified Substances and Commission Regulation (EC) No 1488/94 on Risk Assessment for Existing Substances and Directive 98/8/EC of the European Parliament and the Council Concerning the placing of biocidal products on the market. Part II. European Commission Joint Research Centre, EUR 20418 EN/2, © European Communities 2003. <http://ecb.jrc.it/existing-chemicals/>

ОПРЕДЕЛЯНЕ НА СТАНДАРТИ ЗА КАЧЕСТВО ЗА ХИМИЧНОТО СЪСТОЯНИЕ
НА ПОВЪРХНОСТНИТЕ ВОДИ

Таблица 8. Предлагани стандарти за качество за органични замърсители

Летливи органични замърсители

Замърсител	Стандарти за качество, България			
	Вътрешни повърхностни води		Други повърхностни води	
	СГС	МДК	СГС	МДК
Ethylbenzene	10 µg/L	180 µg/L	10 µg/L	180 µg/L
Toluene	50 µg/L	380 µg/L	50 µg/L	380 µg/L
Tetrachloroethene	10 µg/L	Не се прилага	10 µg/L	Не се прилага
Trichloroethene	10 µg/L	Не се прилага	10 µg/L	Не се прилага
Vinylchlorid (Chlorethylen)	10 µg/L	103 µg/L	10 µg/L	103 µg/L
Xylene (o-, m-, p-)	15 µg/L	30 µg/L	15 µg/L	30 µg/L
Styrene	20 µg/L	400 µg/L	20 µg/L	400 µg/L
1,4-dichlorobenzene;	20 µg/L	70 µg/L	20 µg/L	70 µg/L
1,3-Dichlorbenzene	10 µg/L	285 µg/L	10 µg/L	285 µg/L
1,2-Dichlorbenzene	10 µg/L	158 µg/L	10 µg/L	158 µg/L
Carbon-tetrachloride	12 µg/L	Не се прилага	12 µg/L	Не се прилага

ОПРЕДЕЛЯНЕ НА СТАНДАРТИ ЗА КАЧЕСТВО ЗА ХИМИЧНОТО СЪСТОЯНИЕ
НА ПОВЪРХНОСТНИТЕ ВОДИ

Индустриални замърсители

Замърсител	Стандарти за качество			
	Вътрешни повърхностни води		Други повърхностни води	
	СГС	МДК	СГС	МДК
Diethyl phthalate	180 µg/L	1200 µg/L	180 µg/L	1200 µg/L
Diisobutyl phthalate	3.8 µg/L	Не се прилага	3.8 µg/L	Не се прилага
bisphenol A	1 µg/L	11 µg/L	1 µg/L	11 µg/L
Phtalic acid dibutyl ester (DBP)	10 µg/L	Не се прилага	10 µg/L	Не се прилага
PCB-28	0.0005 µg/L	Не се прилага	0.0005 µg/L	Не се прилага
PCB-52	0.0005 µg/L	Не се прилага	0.0005 µg/L	Не се прилага
PCB 101	0.0005 µg/L	Не се прилага	0.0005 µg/L	Не се прилага
PCB 138	0.0005 µg/L	Не се прилага	0.0005 µg/L	Не се прилага
PCB 153	0.0005 µg/L	Не се прилага	0.0005 µg/L	Не се прилага
PCB 180	0.0005 µg/L	Не се прилага	0.0005 µg/L	Не се прилага
Acenaphtene	3.8 µg/L	50 µg/L	3.8 µg/L	50 µg/L
Acenaphthelene	0.64 µg/L	Не се прилага	0.128 µg/L	Не се прилага
Benzo(a)athracene	0.01 µg/L	Не се прилага	0.01 µg/L	Не се прилага
Chrysene	0.02 µg/L	Не се прилага	0.02 µg/L	Не се прилага
Dibenzo[a,h]anthracene	0.02 µg/L	Не се прилага	0.02 µg/L	Не се прилага
Fluorene	2.5 µg/L	Не се прилага	2.5 µg/L	Не се прилага
Phenanthrene	1.3 µg/L	Не се прилага	1.3 µg/L	Не се прилага
Pyrene	0.012 µg/L	Не се прилага	0.012 µg/L	Не се прилага

ОПРЕДЕЛЯНЕ НА СТАНДАРТИ ЗА КАЧЕСТВО ЗА ХИМИЧНОТО СЪСТОЯНИЕ
НА ПОВЪРХНОСТНИТЕ ВОДИ

Селско стопанство

Замърсител	Стандарти за качество			
	Вътрешни повърхностни води		Други повърхностни води	
	СГС	МДК	СГС	МДК
Ametryn	0.1 µg/L	0.1 µg/L	0.1 µg/L	0.1 µg/L
Linuron	0.1 µg/L	0.1 µg/L	0.1 µg/L	0.1 µg/L
Prometone	1 µg/L	1 µg/L	1 µg/L	1 µg/L
Prometryn	0.2 µg/L	0.2 µg/L	0.2 µg/L	0.2 µg/L
Propazine	0.25 µg/L	0.25 µg/L	0.25 µg/L	0.25 µg/L
Parathion-Ethyl	0.005 µg/L	0.005 µg/L	0.005 µg/L	0.005 µg/L
Parathion-Methyl	0.01 µg/L	0.01 µg/L	0.01 µg/L	0.01 µg/L
Metoxichlor	0.005 µg/L	0.005 µg/L	0.005 µg/L	0.005 µg/L
2,4 D (2,4-Dichlorophenoxyacetic acid)+ester	0.33 µg/L	1.3 µg/L	0.33 µg/L	1.3 µg/L
Cypermethrin	0.1 µg/L	0.4 µg/L	0.1 µg/L	0.4 µg/L
Dicamba	5 µg/L	10 µg/L	5 µg/L	10 µg/L
Dichlorvos	0.001 µg/L	0.04 µg/l	0.001 µg/l	0.04 µg/l
Dimethoate	0.4 µg/l	4 µg/l	0.4 µg/l	4 µg/l
Fenitrothion	0.01 µg/l	0.01 µg/l	0.01 µg/l	0.01 µg/l
Fenthion	0.004 µg/l	0.01 µg/l	0.004 µg/l	0.01 µg/l
Malathion	0.01 µg/l	0.02 µg/l	0.01 µg/l	0.02 µg/l
Terbutryn	0.13 µg/l	0.13 µg/l	0.13 µg/l	0.13 µg/l
Acetochlor,	0.01 µg/l	0.05 µg/l	0.01 µg/l	0.05 µg/l
DDT, 2,4'-isomer	0.025 µg/l	Не се прилага	0.025 µg/l	Не се прилага
DDT, 4,4'-isomer	0.01 µg/l	Не се прилага	0.01 µg/l	Не се прилага
Σ DDT isomers	0.025 µg/l	Не се прилага	0.025 µg/l	Не се прилага
Heptachlor	0.01 µg/L	0.01 µg/L	0.01 µg/L	0.01 µg/L
Heptachlorepoxyd (cis + trans)	0.01 µg/L	0.01 µg/L	0.01 µg/L	0.01 µg/L
Aldrin	0.001 µg/L	0.001 µg/L	0.001 µg/L	0.001 µg/L
Dieldrin	0.005 µg/L	0.005 µg/L	0.005 µg/L	0.005 µg/L
Endrin	0.005 µg/L	0.005 µg/L	0.005 µg/L	0.005 µg/L
Isodrin	0.005 µg/L	0.005 µg/L	0.005 µg/L	0.005 µg/L
Σ Aldrin + Dieldrin+ Endrin + Isodrin	0.01 µg/l	Не се прилага	0.005 µg/l	Не се прилага
Diazinon	0.02 µg/l	0.025 µg/l	0.02 µg/l	0.025 µg/l
Mecoprop	16 µg/l	160 µg/l	160 µg/l	160 µg/l
Pendimethalin	0.3 µg/l	0.54 µg/l	0.3 µg/l	0.54 µg/l
Bentazon	3.2 µg/l	35 µg/l	3.2 µg/l	35 µg/l
MCPA	1.7 µg/l	3.4 µg/l	1.7 µg/l	3.4 µg/l

**ОПРЕДЕЛЯНЕ НА СТАНДАРТИ ЗА КАЧЕСТВО ЗА ХИМИЧНОТО СЪСТОЯНИЕ
НА ПОВЪРХНОСТНИТЕ ВОДИ**

7.4. Предложение за стандарти за качество за физикохимични параметри

Прецизна преценка на физикохимичните параметри за определяне на екологичното състояние на повърхностни води се прави на базата на определените биологични параметри за всеки от определените типове водни тела. Задача на всяка страна членка е да определи референтните стойности на основните физикохимични параметри, характеризиращи много доброто екологично състояние, т.е. състояние без антропогенно влияние. Доколкото е трудно да бъдат намерени места, с напълно неповлияни параметри, са предложени различни подходи за оценка на референтните стойности на базата на биологичните параметри:

- Палеоекологичен – изследват се основно седиментни организми (диатоми), на базата на които се възстановяват параметрите.
- На базата на резултати от проведени изследвания в различни страни, като целта е да се установи корелацията между видовете и референтните условия – проекта PIVPACS на базата на макробезгръбначни и много други.
- Избор на референтни точки и на тяхна база оценка на референтните стойности
- Статистически оценки, математическо моделиране (export - coefficient modeling) и др.

В допълнение е необходимо да бъдат проведени изследвания за определяне на индикаторни видове и оценка на физикохимичните параметри за охарактеризиране на различните състояния на водните тела.

Предлаганите параметри в настоящия проект са обобщени и представят границата между много добро/добро състояние и умерено състояние. Стойностите на физикохимичните параметри за лошо и много лошо състояние се определят експериментално след дефинирането на съответното лошо или много лошо състояние на биологичните параметри. Те са изведени на базата на експериментални данни и експертна оценка. Трябва да се подчертае, че това е много груба оценка и не е отнесена към качеството на биологичните параметри. На практика не е възможно да се постигне сигурна преценка за физико-химичните параметри без дълга редица от данни за корелацията между биологичните параметри и измерените физико-химични параметри. В редица страни например Великобритания параметрите за общ фосфор в езера са дефинирани след интеркалибриране – има разработен модел за оценка на параметъра общ фосфор за европейските езера, но са необходими данни за биологичните параметри. Следвана е класификацията на водните тела, възприета в Тема 1 и Тема 2.

**ОПРЕДЕЛЯНЕ НА СТАНДАРТИ ЗА КАЧЕСТВО ЗА ХИМИЧНОТО СЪСТОЯНИЕ
НА ПОВЪРХНОСТНИТЕ ВОДИ**

Физикохимични параметри за всички категории повърхностни води

pH

Реки	Езера	Преходни води	Крайбрежни води
6-8.5 (стойности под 6 са опасни особено в присъствие на Al, мономерен токсичен Al)			7.9-8.3

Температура

(критичен параметър за риби, особено в размножителния период)

Възприема се съгласно Нормите за качество на води обитавани от риби

Температурен интервал студени води 21-23 °C,

Температурен интервал топли води 25-28 °C

Температурен стрес в точки на зауствания - $\pm 2^{\circ}\text{C}$

ОПРЕДЕЛЯНЕ НА СТАНДАРТИ ЗА КАЧЕСТВО ЗА ХИМИЧНОТО СЪСТОЯНИЕ
НА ПОВЪРХНОСТНИТЕ ВОДИ

Физикохимични параметри реки

Амониев азот (NH_4^+), mg/L, 90 персентил

Реки	Алкалност (mg CaCO_3/L)	Много добро	Добро	Умерено
Планински, полупланински: R1, R2, R3, R4, R5	0-200	0.2	0.4	0.75
	>200	0.3	0.6	1.1
Равнинни: R7-R15	0-50	0.2	0.4	0.75
	>50	0.3	0.6	1.1

Биологична потребност от кислород*, mg/L (O_2), 90 персентил

Реки	Алкалност (mg CaCO_3/L)	Много добро	Добро	Умерено
Планински, полупланински: R1, R2, R3, R4, R5	0-200	3	4	6
	>200	4	5	7
Равнинни: R7-R15	0-50	3	4	6
	>50	4	5	7

**Не се използва за класификация по екологично състояние, съгласно Великобритания, използва се за вземане на мерки за постигане на стандарта за разтворен кислород.*

Разтворен кислород (наситеност, %), 10 персентил

Реки	Алкалност (mg CaCO_3/L)	Много добро	Добро	Умерено
Планински, полупланински: R1, R2, R3, R4, R5	0-200	80	75	65
	>200	70	60	55
Равнинни: R7-R15	0-50	80	75	65
	>50	70	60	55

ОПРЕДЕЛЯНЕ НА СТАНДАРТИ ЗА КАЧЕСТВО ЗА ХИМИЧНОТО СЪСТОЯНИЕ
НА ПОВЪРХНОСТНИТЕ ВОДИ

Фосфор като фосфат, mg/L (P) 90 персентил

Реки	Алкалност (mg CaCO ₃ /L)	Много добро	Добро	Умерено
Планински, полупланински: R1, R2, R3, R4, R5	0-50	0.02	0.04	0.15
	>50	0.05	0.12	0.25
Равнинни: R7-R15	0-50	0.03	0.05	0.15
	>50	0.05	0.12	0.25

Значително по-високи от тези по Тема 1, съгласно стандарта на Великобритания.

Азот като нитрат, mg/L 90 персентил

Реки	Твърдост (mg CaCO ₃ /L)	Много добро	Добро	Умерено
Планински, полупланински: R1, R2, R3, R4, R5	0-100	0.06	0.15	0.25
	>100	0.16	0.4	0.7
Равнинни: R7-R15	0-100	0.08	0.2	0.35
	>100	0.4	0.8	1.2

Нямаме никакви основания за стойности за нитрит и предложението е да не участва в класификацията на екологично състояние или да се възприемат стойностите, дефинирани по Тема 2.

ОПРЕДЕЛЯНЕ НА СТАНДАРТИ ЗА КАЧЕСТВО ЗА ХИМИЧНОТО СЪСТОЯНИЕ
НА ПОВЪРХНОСТНИТЕ ВОДИ

Физикохимични параметри езера

Разтворен кислород, mg/L, 10 персентил

Съгласно директивата за риби

Езера	Много добро	Добро	Умерено
Планински и полупланински (пъстървови)	9	7	4
Равнинни (шаранови)	8	6	4

Общ фосфор, mg/L (P)

(дефинира се в зависимост от надморската височина, дълбочината и алкалността, има изведена формула на базата на проведена интеркалибрация за европейски езера)

Предложение:

	Много добро	Добро	Умерено
Високопланински езера:			
ниска алкалност <50 mg CaCO ₃ /L	0.01	0.02	0.04
висока алкалност >50 mg CaCO ₃ /L	0.02	0.04	0.05
Равнинни			
ниска алкалност <50 mg CaCO ₃ /L	0.03	0.05	0.1
висока алкалност >50 mg CaCO ₃ /L	0.04	0.06	0.2

В редица документи се коментира, че съдържанието на нитрат за езера не е от съществено значение. В стандарта на Великобритания липсват стойности за N съдържащи форми, подобен е подхода и в Румъния. На този етап не се предлагат гранични стойности за N съдържащи форми. В Тема 2 са предложени такива на базата на модификация на немски и швейцарски данни.

**ОПРЕДЕЛЯНЕ НА СТАНДАРТИ ЗА КАЧЕСТВО ЗА ХИМИЧНОТО СЪСТОЯНИЕ
НА ПОВЪРХНОСТНИТЕ ВОДИ**

По отношение на параметъра суспендирана материя като препоръчителна се възприема стойността съгласно Директивата за рибовъдство – 25 mg/L. Трябва обаче да се има предвид, че за водни тела с ниско съдържание на суспендирани частици този стандарт е нереален. За част от останалите водни тела е твърде нисък – предложението е да не участва в класифицирането.

По отношение на параметъра соленост стандарти могат да се въвеждат само за конкретните водни тела. За езера в някои страни е приет стандарт 1000 $\mu\text{S/cm}$ за добро състояние.

ОПРЕДЕЛЯНЕ НА СТАНДАРТИ ЗА КАЧЕСТВО ЗА ХИМИЧНОТО СЪСТОЯНИЕ
НА ПОВЪРХНОСТНИТЕ ВОДИ

Физикохимични параметри преходни и крайбрежни води (няма типологизация*)

Въведени стандарти за крайбрежни води съгласно „Evaluation of the impact from land-based activities on the marine & coastal environment, ecosystems & biodiversity in Bulgaria”, AMINAL Europa & Milieu, July 2007

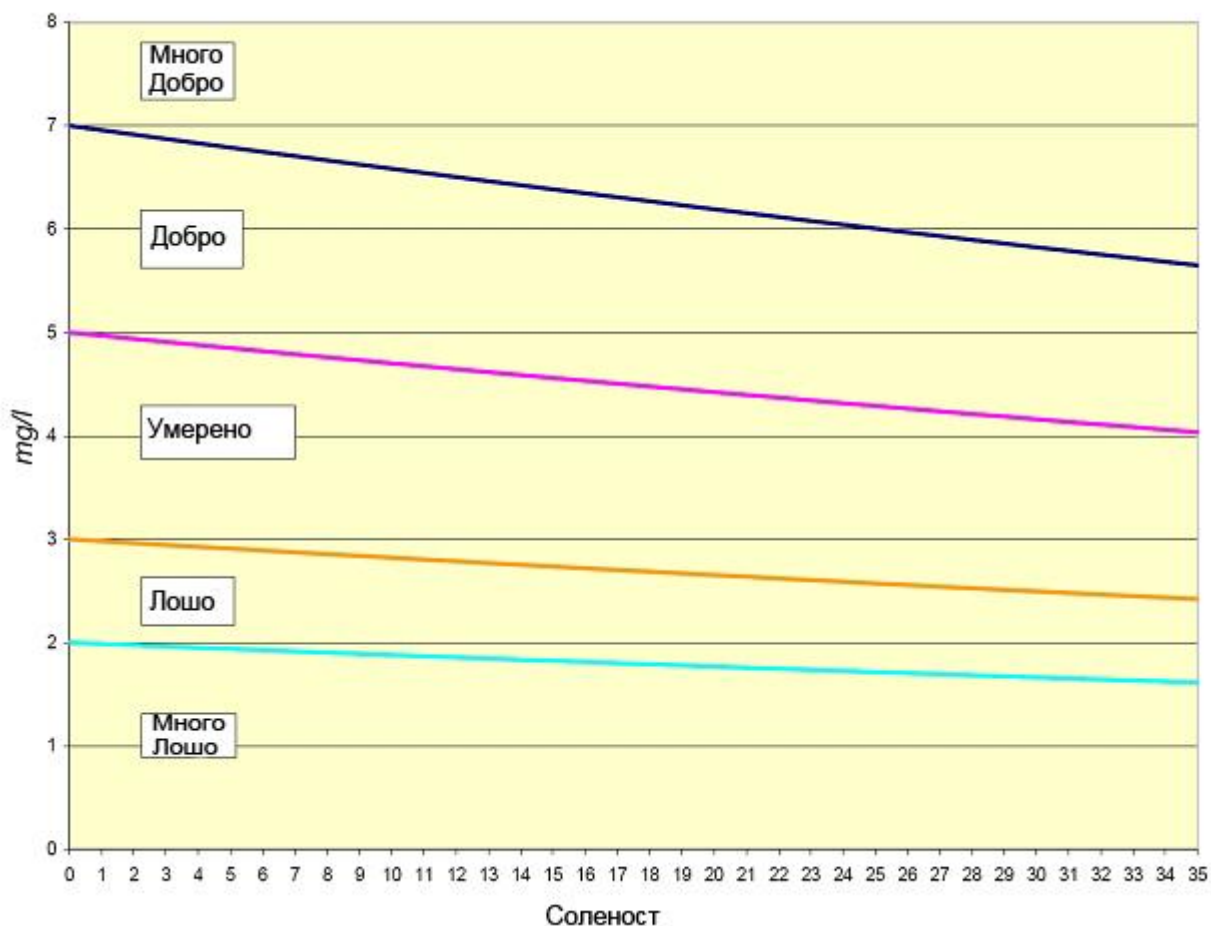
Таблица 9. Стойности за референтен (много добър) и добър статус за физико-химични показатели (обща условия)

	Статус	Наситеност с кислород %	Наситеност с кислород (%), дъно	Разтворен Кислород (мг/л)	БПК ₅ (мг/л)	NH ₄ (мг/л)	NO ₂ (мг/л)	NO ₃ (мг/л)	PO ₄ (мг/л)
Зима	Много добър	100-105		11.60-12.20	< 2.4	< 0.015	< 0.010	< 0.1	< 0.015
	Добър	106-110		11.30-11.59 12.21-12.60	2.4-2.7	0.015- 0.025	0.010- 0.013	0.100- 0.135	0.015- 0.020
Пролет	Много добър	105-110		10.20-10.50	< 2.7	< 0.015	< 0.010	< 0.04	< 0.01
	Добър	111-116		9.90-10.19 10.51-10.80	2.7-3.6	0.015- 0.030	0.010- 0.013	0.040- 0.075	0.010- 0.015
Лято	Много добър	100-105	> 85	8.30-8.70	< 3.0	< 0.008	< 0.006	<0.016	< 0.005
	Добър	95-99 106-110	75-85	8.00-8.29 8.70-8.90	3.0-3.3	0.008- 0.022	0.006- 0.010	0.016- 0.040	0.005- 0.010
Есен	Много добър	95-100	> 85	9.70-10.10	< 1.6	< 0.030	< 0.010	< 0.05	< 0.01
	Добър	90-94 101-105	75-85	9.50-9.69 10.11-10.30	1.6-2.0	0.030- 0.042	0.010- 0.013	0.050- 0.080	0.010- 0.013

Въведени стандарти (OSPAR), разтворен кислород (разтворимостта зависи от солеността) (фиг.5):

**Забележка: Доколко се считат за преходни езерата, които имат връзка с морето?*

ОПРЕДЕЛЯНЕ НА СТАНДАРТИ ЗА КАЧЕСТВО ЗА ХИМИЧНОТО СЪСТОЯНИЕ
НА ПОВЪРХНОСТНИТЕ ВОДИ



Фиг. 5 Кислороден режим в зависимост от солеността (‰)

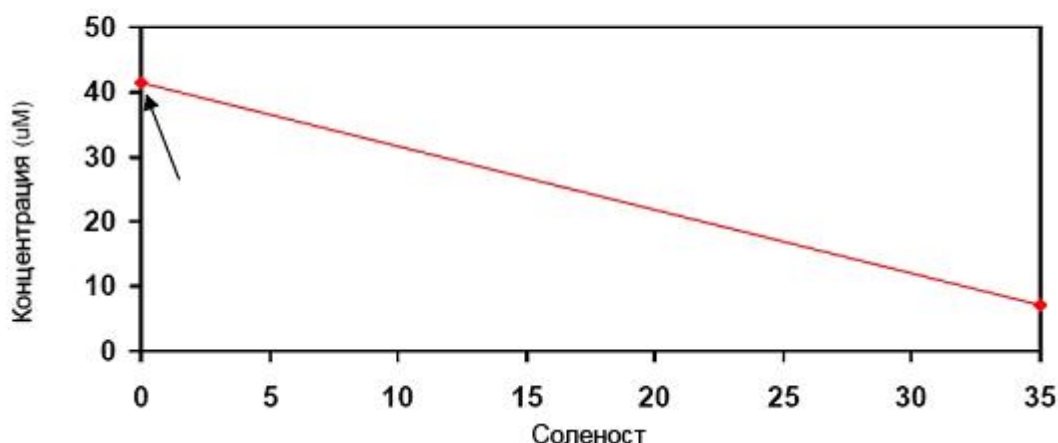
Предлагаме като начало OSPAR стандартите за кислороден режим да се прилагат за крайбрежни и преходни води. Стойностите са по-ниски от тези по проекта „Evaluation of the impact from land-based activities on the marine & coastal environment, ecosystems & biodiversity in Bulgaria”, AMINAL Europa & Milieu, July 2007.

Разтворен кислород, mg/L, 5 перцентил
(дефинирани по отношение на риби)

	Много добро	Добро	Умерено
Преходни води	7	5-7	3-5
Крайбрежни води	6	4-6	2.5-4

ОПРЕДЕЛЯНЕ НА СТАНДАРТИ ЗА КАЧЕСТВО ЗА ХИМИЧНОТО СЪСТОЯНИЕ
НА ПОВЪРХНОСТНИТЕ ВОДИ

Съдържание на общ неорганичен азот, определя се в зависимост от солеността (‰), на графиката (OSPAR) е представен като μmol :



Предлагани стойности за общ неорганичен азот (амонячен + нитритен + нитратен), mg/L като N,

(средно зимно съдържание, в зависимост от солеността)

	Много добро	Добро	Умерено
Високо солени езера (35-40‰)	0.02	0.04	0.06
Крайбрежни води (18 ‰)	0.04	0.06	0.08
Преходни води (< 18 ‰)	0.06	0.08	0.1

Тези стойности (преизчислени като NO_3^- - съдържанието на NO_2^- и NH_4^+ е много ниско през зимата и съставлява 10-15% от съдържанието на нитрат) са по-високи от представените по проекта „Evaluation of the impact from land-based activities on the marine & coastal environment, ecosystems & biodiversity in Bulgaria”, AMINAL Europa & Milieu, July 2007. Необходимо е да се отбележи, че редица страни членки на OSPAR въвеждат значително по-високи стойности за общ неорганичен азот в зависимост от мътността на преходни и крайбрежни води.

**ОПРЕДЕЛЯНЕ НА СТАНДАРТИ ЗА КАЧЕСТВО ЗА ХИМИЧНОТО СЪСТОЯНИЕ
НА ПОВЪРХНОСТНИТЕ ВОДИ**

Предлагани стойности за фосфат, mg/L.

	Много добро	Добро	Умерено
Високо солени езера (35-40‰)	0.02	0.03	0.04
Крайбрежни води (18 ‰)	0.01-0.02	0.02-0.03	0.03-0.04
Преходни води (< 18 ‰)	0.02-0.03	0.03-0.04	0.04-0.05

Отчитаме, че не са представени всички изисквани параметри, за част от тях няма литературни данни. Те не са въведени и в други страни-членки като Великобритания, Румъния и др. Има представени стойности по Тема (2), които могат да бъдат приети след обсъждане с Басейновите дирекции. Алтернативата е да не се включват на този етап за оценка на екологичното състояние – няма смисъл да се влошава състоянието поради неизяснени или неправилно представени параметри.

**ОПРЕДЕЛЯНЕ НА СТАНДАРТИ ЗА КАЧЕСТВО ЗА ХИМИЧНОТО СЪСТОЯНИЕ
НА ПОВЪРХНОСТНИТЕ ВОДИ**

**8. ИДЕНТИФИЦИРАНЕ НА НАЙ-ДОБРИТЕ АНАЛИТИЧНИ МЕТОДИ ПО ОТНОШЕНИЕ НА
ГРАНИЦИ НА ОТКРИВАНЕ, ТОЧНОСТ И ВЪЗПРОИЗВОДИМОСТ ЗА ОПРЕДЕЛЯНЕ НА ПРИОРИТЕТНИ И
СПЕЦИФИЧНИ ЗАМЪРСИТЕЛИ**

Прегледът е изготвен като са взети предвид:

- CIS Guidance document No19 – Ръководство за химичен мониторинг на повърхностни води за РДВ.
- Методите разработени и валидирани в границите на проектите:
 - NORMAN network, <http://www.norman-network.com>.
 - EAQC-WISE <http://www.eaqc-wise.net/>
 - SWIFT www.swift-wfd.com

Оценката на химичния статус на повърхностните води, оценката на нивото на замърсяване на околната среда, идентификацията на замърсителите, разработването на подходящи мерки за контрол на замърсяването и в крайна сметка постигането на добро състояние на повърхностните води зависи до голяма степен от надеждните и достоверни аналитични резултати. Това от своя страна зависи от надеждността на цялата аналитична процедура. В общия случай тя се състои от няколко етапа:

- Пробовземане
- Пробоподготовка
- Инструментален анализ
- Статистическа обработка на получените резултати

На практика всеки един от тези етапи е изключително важен за получаването на точни резултати и е необходим контрол на всички фактори, влияещи върху крайния резултат.

Проведени изследвания показват, че независимо, че пробовземането е относително лесна за изпълнение операция, то носи около 25% от неопределеността на получените резултати. Съществуват няколко стандарда по отношение на пробовземането, които трябва да се имат предвид:

- ISO Стандарт 5667,
- OSPAR JAMP ръководство
- Ръководство за мониторинг на морето в COMBINE Programme of HELCOM

Лабораториите, извършващи пробовземане в България, работят съобразно ISO 5667. При пробовземането се измерват редица параметри, които характеризират водното тяло – дебит, температура, разтворен кислород, проводимост, флуоресценция и др. По отношение на пробовземането е необходимо да се вземат всички мерки за осигуряване на условията по отношение на чистота както на съдовете, така и на консервиращите реагенти, правилно съхранение и транспорт на

**ОПРЕДЕЛЯНЕ НА СТАНДАРТИ ЗА КАЧЕСТВО ЗА ХИМИЧНОТО СЪСТОЯНИЕ
НА ПОВЪРХНОСТНИТЕ ВОДИ**

пробите. Като правило химичните елементи се анализират в проба получена след филтруване през (0.45µm мембранен филтър с необходимата чистота). Необходимо е филтруването да се проведе на място, за да се елиминира вероятността за протичане на процеси, водещи до преразпределение на микроелементите. Използват се полиетиленови съдове с необходимата чистота. За живак трябва да се използват стъклени съдове (борсиликатно стъкло), защото може да дифундира през полимерните стени. Необходимо е предварително консервиране с бихромат срещу евентуална редукция и загуби на Hg. Разумно е за по-продължително съхранение пробите да се консервират с азотна киселина (с висока чистота). Препоръчително е пробите за анализ на органокалаени съединения също да се вземат в стъклени съдове. Органичните замърсители се анализират в цяла вода т.е. без обработка, в стъклени съдове от тъмно стъкло, за да се елиминират процеси на фотоокисление. В общия случай изискването е да се анализират в границите на една седмица, като се съхраняват при ниски температури (4-8 °C, не се препоръчва замразяване). За някои видове замърсители се препоръчва допълнително консервиране.

Използваната аналитична процедура може да включва директно инструментално измерване или да се състои от предварително разделяне и концентриране на определяемия компонент и следващо инструментално измерване. Във връзка със сериозните изисквания по отношение на точност и възпроизводимост на аналитичните резултати на европейско ниво бе приета Директива 2009/90/ЕС от 31.07.2009 г., конкретизираща изискванията към използваните аналитични методи и изискванията към получаваните аналитични резултати.

Директива 2009/90/ЕС въвежда минималните и задължителни критерии, на които трябва да отговарят използваните аналитични методи за контрол на качеството на води, седименти и биота, както и правилата за доказване и представяне на качеството на получаваните резултати.

По отношение на дефинициите на основни понятия като граница на откриване, граница на определяне и възпроизводимост няма съществени изменения:

- граница на откриване – най-ниската концентрация, която се различава от празната проба
- граница на определяне – най-ниската концентрация, която може да бъде количествено определена с необходимата статистическа сигурност
- неопределеност на измерването – показва дисперсията на количествените данни, получени за измерваната величина

Аналитични методи – всички използвани аналитични процедури и стъпки, включени в аналитичния метод трябва да бъдат документирани и валидирани съгласно изискванията на ISO/IEC-17025.

Минималните изисквания към аналитичния метод са:

Да се постига максимум 50% (k=2) разширена неопределеност, представена на нивото на въведения стандарт за качество.

Да се постига граница на определяне, която е най-малко равна на 30% от въведения стандарт за качество.

**ОПРЕДЕЛЯНЕ НА СТАНДАРТИ ЗА КАЧЕСТВО ЗА ХИМИЧНОТО СЪСТОЯНИЕ
НА ПОВЪРХНОСТНИТЕ ВОДИ**

Изчисляване на средни стойности:

Когато при изчисляване на средна стойност има стойност на измерване, което е по-ниско от границата на определяне, неговата стойност се приема за равна на границата на определяне, разделена на 2.

Когато изчислената средна стойност е по ниска от границата на определяне на аналитичния метод, то тя се представя като „по-малко от границата на определяне”.

При определяне на показатели, които представляват сума от няколко физикохимични параметъра или сума от измервания за няколко съединения (метаболити, разпадни продукти или реакционни продукти), индивидуалните стойности под границата за определяне се приемат за равни на нула при представяне на крайния резултат.

Контрол на качеството на получаваните резултати

За да се осигурят еднакво надеждни и точни резултати за качеството на повърхностните води, на европейско ниво се въвеждат строги изисквания към лабораториите, осъществяващи този контрол. Това включва:

- Изискване да се въведат в аналитичната практика на лабораториите системите за управление на качеството съгласно EN ISO/IEC-17025
- Изискване за обективен контрол на качеството на получаваните от лабораториите резултати чрез:
 - участие в междулабораторни изпитвания и професионални тестове, провеждани в изпълнение на РДВ, на концентрационно ниво на показателите, съответстващо на реалните съдържания в околната среда и въведените стандарти за качество. Тези тестове се организират на международно или национално ниво от съответните акредитирани организации. Представянето на лабораторията се коментира и оценява на базата на въведена система съгласно правилата на ISO/IEC (43-1) или ISO-13528 или въведени други национални стандарти, приети на международно ниво.
 - Анализ на сертифицирани референтни материали, или национални стандарти с показатели, съответстващи на реалните съдържания в околната среда и въведените стандарти за качество.

Трябва да се подчертае, че с въвеждането на Директива 2008/105/ЕО от 16.12.2008 г. и Директива 2009/90/ЕС от 31.07.2009 г., както и с въвеждането на стандарти за качество за специфични замърсители се поставят много сериозни изисквания пред лабораториите, контролиращи качеството (химичното състояние) на водите в страната. На практика се въвежда изискване да се контролират естествени нива на замърсители, които в общия случай и като правило са близо до границата на

**ОПРЕДЕЛЯНЕ НА СТАНДАРТИ ЗА КАЧЕСТВО ЗА ХИМИЧНОТО СЪСТОЯНИЕ
НА ПОВЪРХНОСТНИТЕ ВОДИ**

откриване на съответните методи. В България се въвеждат стандарти, които изискват сериозно лабораторно оборудване както по отношение на инструментално осигуряване, така и по отношение на чистота и атмосфера в лабораториите, извършващи анализите. Необходима е сериозна организация и ефективност на изпълнение на анализите за постигане на изключително строгите норми по отношение на граници на определяне и постигната неопределеност.

ОПРЕДЕЛЯНЕ НА СТАНДАРТИ ЗА КАЧЕСТВО ЗА ХИМИЧНОТО СЪСТОЯНИЕ
НА ПОВЪРХНОСТНИТЕ ВОДИ

8.1. Определяне на органични замърсители

8.1.1. Летливи органични замърсители (VOC)

От списъка на приоритетните и специфични замърсители като летливи органични замърсители могат да бъдат разглеждани следните ароматни и хлорирани алифатни и ароматни въглеводороди:

1,2-Dichloroethane	1,2-Dichlorbenzene	Benzene
Dichloromethane	1,3-Dichlorbenzene	Ethylbenzene
Trichloromethane	1,4-Dichlorbenzene	Styrene
Carbon-tetrachloride	Vinylchlorid	Toluene
Trichloroethene	Trichlorobenzenes	Xylene
Trichloromethane	Hexachlorobutadiene	

За тяхното определяне са използва газова хроматография с различни детектори, като най-универсална и сигурна потвърдителна информация предлага маспектрометричният детектор. За извличане от водата се използват основно хед-спейс (HS) и purge - trap (P&T) техники, както и екстракция с органичен разтворител, но без концентриращ етап, поради летливостта на съединенията.

Налични стандартни методи за определяне на летливи органични замърсители:

- EN ISO 10301 „Качество на водата. Определяне на лесно летливи халогенирани въглеводороди. Газхроматографски методи”

Представени са два метода за определяне на лесно летливи халогенирани въглеводороди във вода с газова хроматография – електронулавящ детектор (GC/ECD) след

а) екстракция с органичен разтворител (LLE). Нефилтрувана проба се екстрахира с неполярен разтворител и се анализира с GC.

б) хед-спейс метод (HS) Нефилтрувана проба се нагрява в съд с пломбирана капачка с gas-tight septum. След установяване на равновесие между газовата и течна фази част от газовата фаза се пренася в GC.

Граница на определяне:

Dichloromethane: 50 µg/L за двата метода

**ОПРЕДЕЛЯНЕ НА СТАНДАРТИ ЗА КАЧЕСТВО ЗА ХИМИЧНОТО СЪСТОЯНИЕ
НА ПОВЪРХНОСТНИТЕ ВОДИ**

1,2-Dichloroethane: 5 (LLE) – 100 (HS) µg/L
 Trichloromethane: 0.1 (LLE) – 0.2 (HS) µg/L
 Tetrachloroethene: 0.1 (LLE) – 0.2 (HS) µg/L
 Trichloroethene: 0.1 (LLE) – 0.2 (HS) µg/L
 Carbon-tetrachloride: 0.01 (LLE) – 0.1 (HS) µg/L

- БДС EN ISO 11423-1,2 “Качество на водата. Определяне на бензен и някои деривати. “Част 1: Метод с хед-спейс и газова хроматография Част 2: Метод с екстракция и газова хроматография”

Описанието на методите е както по-горе, но детекцията е с пламъчно-йонизационен детектор.

Граница на определяне: Benzene, Ethylbenzene, Toluene, Xylene ~ 2 µg/L

- БДС EN ISO 15680 „Качество на водата. Определяне на определен брой моноциклични ароматни въглеводороди, нафтаден и някои хлорирани съединения с използване на издухване-улавяне и термична десорбция”

Разработен е метод за определяне на VOC във вода чрез purge-trap (P&T) извличане и газова хроматография. Детекцията се провежда предимно с масспектрометрия (MS) - йонизация с електронен удар (EI), но други детектори също могат да се прилагат.

Граница на определяне: ~ 0.01 µg/L

Други аналитични методи:

- EPA method 8270c: Semivolatile organic compounds by GC/MS.
- EPA method 8260B [1]. Volatile Organic Compounds by GC/MS.
- EPA method 502.2 - Purge and Trap concentration with photoionisation and electrolytical conductivity detection. GC/MS потвърдителна идентификация.
- EPA method 524.2 – Purge and Trap concentration with GC/MS analysis.

Модерната GC/MS техника в режим на сканиране на всички йони позволява идентификация и количествено определяне на VOC под EQS.

При определянето на летливи органични замърсители важен момент е да се елиминират загубите поради летливост, както и да се изолира околното пространство от летливи замърсители. Обикновено те се определят в помещение и с техника, отделени само за този анализ.

Съхранение на пробите: при 4 °C, в съдове с добре уплътнени капачки, без директна слънчева светлина – анализ до 5 дни

ОПРЕДЕЛЯНЕ НА СТАНДАРТИ ЗА КАЧЕСТВО ЗА ХИМИЧНОТО СЪСТОЯНИЕ
НА ПОВЪРХНОСТНИТЕ ВОДИ

Хлорбензени

1,2-Dichlorobenzene, 1,3-Dichlorobenzene, 1,4-Dichlorobenzene, Trichlorobenzene както и Hexachlorobutadiene могат да бъдат определяни по посочените дотук методи за летливи органични замърсители, като методът съответно се валидира за всяко съединение. Посочените граници на определяне, съобщени от някои лаборатории са в интервала (0.01 -1) µg/L.

За определяне на по-тежките хлорбензени – Pentachlorobenzene (PCB), Hexachlorobenzene (HCB) се използва БДС EN ISO 6468. Същият метод се прилага и за определяне на трихлорбензени.

- БДС EN ISO 6468 „Качество на водата. Определяне на някои органохлорни инсектициди, полихлорирани бифенили и хлорбензени. Газхроматографски метод след течено-течна екстракция”

Екстракция с органичен разтворител, концентриране на екстракта, ако е необходимо пречистване на екстракта и анализ с GC/ECD.

Граница на определяне за Trichlorobenzene, Pentachlorobenzene, Hexachlorobenzene е от 1 ng/l до 10 ng/l. Изключително ниската стойност на EQS за Pentachlorobenzene – 0,0007 µg/l представлява аналитичен проблем.

8.1.2. Органохлорни инсектициди , полихлорирани бифенили (PCB).

Определянето е съгласно БДС EN ISO 6468. Методът е приложим за повърхностни води, съдържащи до 50 mg/l суспендирана материя.

Граница на определяне за различните органохлорни инсектициди (**Hexachlorocyclohexane**, Aldrin, Dieldrin, Endrin, Isodrin, Heptachlor, Heptachlorepoxyd, DDT изомери, **Endosulfan**): е от 1 ng/l до 10 ng/l. Твърде ниския EQS за **Endosulfan** - 0,0005 µg/l, не може да бъде достигнат.

Граница на определяне за различните PCB е от 1 ng/l до 50 ng/l

Други аналитични методи:

- EPA method 8081: Organochlorine Pesticides by GC. (GC/ECD), LOQ ~ 10 µg/l
- EPA method 505 Analysis of Organohalide Pesticides and PCB in Water by Microextraction and GC. (GC/ECD или GC/MS). LOQ ~ 0.01 µg/l

С метод БДС EN ISO 6468 могат да се определят и други пестициди и индустриални замърсители след съответно валидиране. Например трифлуралин, алахлор и др.

Определяните съединения се акумулират върху суспендираната материя и стъкления съд за пробовземане. Необходимо е да се осигури количественото им извличане в екстракта.

ОПРЕДЕЛЯНЕ НА СТАНДАРТИ ЗА КАЧЕСТВО ЗА ХИМИЧНОТО СЪСТОЯНИЕ
НА ПОВЪРХНОСТНИТЕ ВОДИ

8.1.3. Триазини, Фосфорорганични пестициди, фенилуреини пестициди

- EN ISO 10695 “Качество на водата Определяне на някои органични азотни и фосфорни съединения Газхроматографски методи”

Течно-течна екстракция с дихлорметан или твърдофазова екстракция (SPE) върху (RP)-C18 или друг адсорбент. Елюиране на картриджа с метанол или ацетон. След концентриране екстрактите се анализират с GC/NPD или GC/MS. Суспендираната материя във водите не трябва да превишава 50 mg/L

Граница на определяне: Atrazine, Simazine, Propazine

Метод с течно/течна екстракция: 0.5 µg/L

Метод с твърдофазна екстракция: 0.015 µg/L

С подобна чувствителност методът определя и фосфорорганични пестициди като Parathion-ethyl, Parathion-methyl, Dimethoate, Trifluralin. Други съединения от тези групи също могат да бъдат определяни, но след индивидуална оценка на аналитичните възможности на метода за конкретното съединение. Например Chlorfenvinphos не се споменава в стандарта, но той може също да се включи след съответно валидиране.

Граница на определяне Chlorfenvinphos: 0.01 µg/L

- БДС EN ISO 12918 Качество на водата Определяне на паратион, паратион-метил, и някои други органофосфорни съединения във вода чрез екстракция с дихлорметан и газхроматографски анализ

Течно-течна екстракция с дихлорметан, концентриране на екстракта и анализ с GC-MS, FID, NPD AED.

Граница на определяне: Chlorfenvinphos, Diazinon, Dichlorvos, Dimethoate, Fenitrothion, Fenthion, Malathion, Parathion-ethyl, Parathion-methyl - 0,01 -0,1 µg/L.

- БДС EN ISO 11369 Качество на водата. Определяне на избрани препарати за растителна защита. Метод на база HPLC/UV след SPE.

Хербицидите Atrazine, simazine, diuron, isoproturon, linuron и др. се извличат от водата чрез твърдофазна екстракция върху обратна фаза (RP)-C18, елюират се с разтворител и анализират с HPLC/UV

Граница на определяне: 0.1 µg/L

Настоящият метод включва детекция с UV, което обаче в редица случаи е недостатъчно и методът се нуждае от допълнителна потвърдителна идентификация. Използването на UV-DAD и MS детектори дава значителни предимства в това отношение.

Определянето на фенилуреини хербициди е възможно да се извърши и с Gas Chromatography - Mass Spectrometry (след дериватизация). Дериватизационната стъпка е необходима за да се предотврати разлагането на температурно нестабилните компоненти в инжектора на газовия хроматограф.

Граница на определяне: ~ 1 ng/L

ОПРЕДЕЛЯНЕ НА СТАНДАРТИ ЗА КАЧЕСТВО ЗА ХИМИЧНОТО СЪСТОЯНИЕ
НА ПОВЪРХНОСТНИТЕ ВОДИ

БДС EN ISO 11369 методът е приложим само за чисти питейни и подземни води. В останалите случаи е необходима MS детекция. GC-MS определянето изисква дериватизационна стъпка, което затруднява анализа. Най-подходяща в случая е LC-MS-MS техниката.

Други аналитични методи

- EPA method 525 –Determination of Organic Compounds in drinking waters by SPE and Capillary column GC/MS, LOQ ~ 1 ng/L (after SPE)
- EPA method 507 Determination of nitrogen and phosphorus containing pesticides in water by GC-NPD.

8.1.4. Пестициди от групата на феноксиоцетната киселина

2,4-D (2,4-Dichlorophenoxyacetacid), Dicamba, MCPA, Mecopropp и Bentazon

- EN ISO 15913 Качество на водата Определяне на избрани хербициди на феноксиоцетната киселина, включително бентазони и хидроксibenзонитрили с GC/MS след SPE и дериватизация.

Пестицидите се извличат от водата с твърдофазна екстракция върху (RP)-C18 или друг адсорбент. Екстрактите се дериватизират с diazometan и анализират с GC/MS.

Граница на определяне: 0.5 µg/L

- US EPA 1658 Phenoxy- Acid Herbicides

Пестицидите се извличат от водата или утайките с метилен хлорид, след пречистване екстрактът се дериватизира и определя с GC/MS.

Тези методи са сравнително трудни, поради необходимостта от дериватизация на силно полярните съединения. Определянето с HPLC/DAD или HPLC/MS не изисква дериватизация като не отстъпва по аналитични параметри. Внедряването на по-добри лабораторни методи не противоречи на Рамковата директива, която дава възможност да се използват както стандартни методи, така и нестандартни със същото или по добро научно качество (РДВ 2000/60/EC анекс V, член 1.3.6).

8.1.5. Полициклични ароматни въглеводороди

- БДС EN ISO 17993 Качество на водата – Определяне на 15 полициклични ароматни въглеводороди чрез HPLC с флуоресцентно детектиране

Методът определя 15 PAH: Acenaphthene **Anthracene** Benzo(a)anthracene, **Naphthalene** **Benzo(a)pyrene**, **Benzo(b)fluoranthene**, **Benzo(k)fluoranthene**, Phenanthrene Pyrene **Benzo(g,h,i)perylene**, Dibenzo(a,h)anthracene Chrysene Fluorene

ОПРЕДЕЛЯНЕ НА СТАНДАРТИ ЗА КАЧЕСТВО ЗА ХИМИЧНОТО СЪСТОЯНИЕ
НА ПОВЪРХНОСТНИТЕ ВОДИ

Fluoranthene Indeno(1,2,3-cd)pyrene (без Асenaпhthylene, който не е флуоресцентно активен) с HPLC/ FL след течна-течна екстракция, концентриране на екстракта и при необходимост пречистване.

Граница на определяне за повърхностни води: $> 0.01 \mu\text{g/l}$

За питейни и подземни води: $> 0.005 \mu\text{g/l}$

- ISO 7981 Качество на водата. Шест ПАХ с HPLC. Стандартът е в две части. В първата шестте съединения се определят с високоефективна тънкослойна хроматография и флуоресцентна детекция, във втората с HPLC /FL

Граница на определяне $> 0.005 \mu\text{g/l}$.

8.1.6. Алкилфеноли

- БДС EN ISO 18857 Качество на водата Определяне на избрани алкилфеноли. Част 1 Метод за нефилтрувани проби с използване на LLE - GC/MS.

Алкилфенолите се екстрахират от подкиселената вода с толуен. Екстрактът ако е необходимо се пречиства и анализира с GC/MS.

Граница на определяне: 5-200 ng/l

В Таблица 10 са представени съществуващите стандартни методи за определяне на приоритетните и предлаганите специфични съединения във води. Посочен е обявения LOQ и предложените EQS, за да се отговори на въпроса дали е изпълнено изискването $\text{LOQ} = 1/3 \text{ EQS}$. Някои съединения не са конкретно цитирани и валидирани в стандартните методи, но тъй като са от същата група и съществуват лабораторни данни за прилагането им, те са посочени в таблицата със звездичка.

В заключение могат да бъдат направени следните изводи:

1. Стандартни методи съществуват за всички съединения с изключение на хлоралкани C10-C13. За Pentabromodiphenylether е разработен метод само за утайки.
2. Някои от стандартните методи не третират "цялата вода" – т.е. въпросът с наличието на суспендирана материя не е изяснен.
3. Не са валидирани всички видова води - особено морските. Например при органокалаените съединения, ПАХ, трифлуралин, хлорорганични пестициди, октилфенол.
4. Някои методи не могат да покрият изискването $\text{LOQ} = 1/3 \text{ EQS}$. От друга страна публикуваните граница на определяне в много случаи са субективни. Те са специфични за всяка лаборатория и трябва реалистично да се оценят на място, като оценката трябва да включва и участие в ринг-тестове, при това на нива концентрации близки до граница на определяне.

ОПРЕДЕЛЯНЕ НА СТАНДАРТИ ЗА КАЧЕСТВО ЗА ХИМИЧНОТО СЪСТОЯНИЕ
НА ПОВЪРХНОСТНИТЕ ВОДИ

Таблица 10. Стандартни методи за определяне на приоритетните и специфични съединения във води

№	Параметри	Приоритетни	Стандартни методи	Принцип	Обхват µg/l	EQS** µg/l
1.	1,2-Dichloroethane	X	EN ISO 10301 ISO 15680	HS-GC/ECD PT-GC/MS	≥ 5 ≥ 0.01	10
2.	Dichloromethane	X	EN ISO 10301 ISO 15680	HS-GC/ECD PT-GC/MS	≥ 50 ≥ 0.01	20
3.	Tetrachloroethene		EN ISO 10301 EN ISO 15680	HS-GC/ECD PT-GC/MS	≥ 0.1 ≥ 0.01	10
4.	Trichloroethene		EN ISO 10301 EN ISO 15680	HS-GC/ECD PT-GC/MS	≥ 0.1 ≥ 0.01	10
5.	Trichloromethane	X	EN ISO 10301 EN ISO 15680	HS-GC/ECD PT-GC/MS	≥ 0.1 ≥ 0.01	2.5
6.	Vinylchlorid		EN ISO 10301* EN ISO 15680*	HS-GC/ECD PT-GC/MS	≥ 0.1 ≥ 0.01	10
7.	Hexachlorobutadiene	X	EN ISO 10301*	HS -GC/ECD	≥ 0.01	0.1
8.	Carbon-tetrachloride	X	EN ISO 10301 EN ISO 15680	HS -GC/ECD PT-GC/MS	≥ 0.01 ≥ 0.01	12
9.	1,2-Dichlorbenzene		EN ISO 10301* EN ISO 15680	HS,LLE-GC/ECD PT-GC/MS	≥ 0.1 0.01-0.1	10
10.	1,3-Dichlorbenzene		EN ISO 10301* EN ISO 15680	HS,LLE-GC/ECD PT-GC/MS	≥ 1 0.01-0.1	10
11.	1,4-Dichlorbenzene		EN ISO 10301* EN ISO 15680	HS,LLE-GC/ECD PT-GC/MS	≥ 1 0.01-0.1	20
12.	Trichlorobenzenes	X	EN ISO 6468 EN ISO 10301*	LLE-GC/ECD HS,LLE-GC/ECD	0.01 ≥ 5	0.4
13.	Benzene	X	EN ISO 11423 EN ISO 15680	LLE/HS-GC/FID PT-GC/MS	≥ 5 0.01-0.1	8
14.	Ethylbenzene		EN ISO 11423 EN ISO 15680	LLE/HS-GC/FID PT-GC/MS	≥ 5 0.01-0.1	10
15.	Styrene		EN ISO 11423 EN ISO 15680	LLE/HS-GC/FID PT-GC/MS	≥ 5 0.01-0.1	20
16.	Toluene		EN ISO 11423 EN ISO 15680	LLE/HS-GC/FID PT-GC/MS	≥ 5 0.01-0.1	50
17.	Xylene		EN ISO 11423 EN ISO 15680	LLE/HS-GC/FID PT-GC/MS	≥ 5 0.01-0.1	15

КОНСОРЦИУМ ЗА ИНТЕГРАЛНО УПРАВЛЕНИЕ НА ВОДИ

Май, 2010 г.

Окончателен (финален) доклад по тема:

гр. Благоевград

**ОПРЕДЕЛЯНЕ НА СТАНДАРТИ ЗА КАЧЕСТВО ЗА ХИМИЧНОТО СЪСТОЯНИЕ
НА ПОВЪРХНОСТНИТЕ ВОДИ**

18.	Acenaphthene		EN ISO 17993 US EPA 8100	LLE-HPLC/FL LLE-GC-FID/MS	≥ 0.01 ≥ 0.1	3.8
19.	Acenaphthylene		US EPA 8100	LLE-GC-FID/MS	≥ 0.1	0.128
20.	Anthracene	X	EN ISO 17993 US EPA 8100	LLE-HPLC/FL LLE-GC-FID/MS	≥ 0.01 ≥ 0.1	0.1
21.	Benzo(a)anthracene		EN ISO 17993 US EPA 8100	LLE-HPLC/FL LLE-GC-FID/MS	≥ 0.01 ≥ 0.1	0.01
22.	Benzo(a)pyrene	X	EN ISO 17993 US EPA 8100	LLE-HPLC/FL LLE-GC-FID/MS	≥ 0.01 ≥ 0.1	0.05
23.	Benzo(b)fluoranthene	X	EN ISO 17993 US EPA 8100	LLE-HPLC/FL LLE-GC-FID/MS	≥ 0.01 ≥ 0.1	0.03
24.	Benzo(k)fluoranthene	X	EN ISO 17993 US EPA 8100	LLE-HPLC/FL LLE-GC-FID/MS	≥ 0.01 ≥ 0.1	
25.	Benzo(g,h,i)perylene	X	EN ISO 17993 US EPA 8100	LLE-HPLC/FL LLE-GC-FID/MS	≥ 0.01 ≥ 0.1	0.002
26.	Indeno(1,2,3-cd)pyrene	X	EN ISO 17993 US EPA 8100	LLE-HPLC/FL LLE-GC-FID/MS	≥ 0.01 ≥ 0.1	
27.	Chrysene		EN ISO 17993 US EPA 8100	LLE-HPLC/FL LLE-GC-FID/MS	≥ 0.01 ≥ 0.1	0.02
28.	Dibenzo(a,h)anthracene		EN ISO 17993 US EPA 8100	LLE-HPLC/FL LLE-GC-FID/MS	≥ 0.01 ≥ 0.1	0.02
29.	Fluorene		EN ISO 17993 US EPA 8100	LLE-HPLC/FL LLE-GC-FID/MS	≥ 0.01 ≥ 0.1	2.5
30.	Fluoranthene	X	EN ISO 17993 US EPA 8100	LLE-HPLC/FL LLE-GC-FID/MS	≥ 0.01 ≥ 0.1	0.1
31.	Naphthalene	X	EN ISO 17993 US EPA 8100	LLE-HPLC/FL LLE-GC-FID/MS	≥ 0.01 ≥ 0.1	1.2
32.	Phenanthrene		EN ISO 17993 US EPA 8100	LLE-HPLC/FL LLE-GC-FID/MS	≥ 0.01 ≥ 0.1	1.3
33.	Pyrene		EN ISO 17993 US EPA 8100	LLE-HPLC/FL LLE-GC-FID/MS	≥ 0.01 ≥ 0.1	0.01
34.	DDD, 4,4`-isomer		EN ISO 6468	LLE-GC/ECD	0,001-0.01	0.01
35.	DDE, 4,4`-isomer		EN ISO 6468	LLE-GC/ECD	0,001-0.01	0.01
36.	DDT, 2,4`-isomer		EN ISO 6468	LLE-GC/ECD	0,001-0.01	Σ 0.025
37.	DDT, 4,4`-isomer		EN ISO 6468	LLE-GC/ECD	0,001-0.01	
38.	Dieldrin		EN ISO 6468	LLE-GC/ECD	0,001-0.01	0.005
39.	Endosulfan	X	EN ISO 6468	LLE-GC/ECD	0,001-0.01	0.0005
40.	Endrin		EN ISO 6468	LLE-GC/ECD	0,001-0.01	0.005
41.	Heptachlor Heptachlorepoxyd		EN ISO 6468	LLE-GC/ECD	0,001-0.01	0.01
42.	Hexachlorocyclohexane (Lindane)	X	EN ISO 6468	LLE-GC/ECD	0,001-0.01	0.002
43.	Isodrin		EN ISO 6468	LLE-GC/ECD	0,001-0.01	0.005
44.	Aldrin		EN ISO 6468	LLE-GC/ECD	0,001-0.01	0.001
45.	Methoxychlor		EN ISO 6468*	LLE-GC/ECD	0,001-0.01	0.005
46.	Acetochlor		EN ISO 10695*	LLE/SPE-GC/MS	≥ 0.1	0.01
47.	Cypermethrin		EN ISO 6468*	LLE-GC/ECD	0,001-0.01	0.1
48.	Hexachlorobenzene	X	EN ISO 6468	LLE-GC/ECD	0.001-0.01	0.01
49.	Pentachlorobenzene	X	EN ISO 6468	LLE-GC/ECD	0.001-0.01	0.0007
50.	PCB 28, 52,101, 138, 153, 180		EN ISO 6468	LLE-GC/ECD	0.01	0.0005

КОНСОРЦИУМ ЗА ИНТЕГРАЛНО УПРАВЛЕНИЕ НА ВОДИ

Май, 2010 г.

Окончателен (финален) доклад по тема:

гр. Благоевград

**ОПРЕДЕЛЯНЕ НА СТАНДАРТИ ЗА КАЧЕСТВО ЗА ХИМИЧНОТО СЪСТОЯНИЕ
НА ПОВЪРХНОСТНИТЕ ВОДИ**

51.	Alachlor	X	EN ISO 10695 ISO 11370 US EPA 505	LLE/SPE-GC/MS TLC-AMD GC/ECD –MS потв	>0.05 >0.05 0,5-40	0.3
52.	Atrazine	X	EN ISO 10695 EN ISO 11369	LLE/SPE-GC/MS SPE- HPLC/UV	>0.05 ≥ 0.1	0.6
53.	Propazine		EN ISO 10695 EN ISO 11369	LLE/SPE-GC/MS SPE- HPLC/UV	>0.05 ≥ 0.1	0.25
54.	Simazine	X	EN ISO 10695 EN ISO 11369	LLE/SPE-GC/MS SPE- HPLC/UV	> 0.05 ≥ 0.1	1
55.	Trifluralin	X	EN ISO 10695	LLE/SPE-GC/MS	> 0.05	0.03
56.	Parathion-ethyl		EN ISO 10695 EN ISO 12918	LLE/SPE-GC/MS LLE-GC/MS,NPD,AED	> 0.05 0.01 -0.1	0.005
57.	Dimethoate		EN ISO 10695 EN ISO 12918	LLE/SPE-GC/MS LLE-GC/MS,NPD,AED	> 0.05 0.01 -0.1	0,4
58.	Parathion-methyl		EN ISO 10695 EN ISO 12918	LLE/SPE-GC/MS LLE-GC/MS,NPD,AED	> 0.05 0.01 -0.1	0.01
59.	Simetryne		EN ISO 10695*	LLE/SPE-GC/MS	≥ 0.1	-
60.	Terbutryn		EN ISO 10695*	LLE/SPE-GC/MS	≥ 0.1	0.13
61.	Ametryn		EN ISO 10695*	LLE/SPE-GC/MS	≥ 0.1	0.1
62.	Prometone		EN ISO 10695*	LLE/SPE-GC/MS	≥ 0.1	1
63.	Prometryn		EN ISO 10695*	LLE/SPE-GC/MS	≥ 0.1	0.2
64.	Pendimethalin		EN ISO 10695*	LLE/SPE-GC/MS	>0.05	0.3
65.	Chlorpyrifos	X	EN ISO 12918	LLE-GC/MS,NPD,AED	0.01 -0.1	0.03
66.	Chlorfenvinphos	X	EN ISO 12918	LLE-GC/MS,NPD,AED	0.01 -0.1	0.1
67.	Diazinon		EN ISO 12918	LLE-GC/MS,NPD,AED	0.01 -0.1	0.02
68.	Dichlorvos		EN ISO 12918	LLE-GC/MS,NPD,AED	0.01 -0.1	0.001
69.	Fenitrothion		EN ISO 12918	LLE-GC/MS,NPD,AED	0.01 -0.1	0.01
70.	Fenthion		EN ISO 12918	LLE-GC/MS,NPD,AED	0.01 -0.1	0.01
71.	Malathion		EN ISO 12918	LLE-GC/MS,NPD,AED	0.01 -0.1	0.01
72.	2,4-D		EN ISO15913	SPE/ deriv. - GC/MS	0.5	0.33
73.	Bentazon		EN ISO15913	SPE/ deriv. - GC/MS	0.5	3.2
74.	Dicamba		EN ISO15913	SPE/ deriv. - GC/MS	0.5	5
75.	MCPA		EN ISO15913	SPE/ deriv. - GC/MS	0.5	1.7
76.	Mecoprop		EN ISO15913	SPE/ deriv. - GC/MS	0.5	16
77.	Pentachlorophenol	X	EN ISO15913 EN 12673 US EPA 8081	SPE/ deriv. - GC/MS Deriv.LLE-GC/ECD/MS Deriv.LLE-GC/ECD	0.5 0.1 10	0.4
78.	Diuron	X	EN ISO 11369	SPE- HPLC/UV	> 0.1	0.2
79.	Isoproturon	X	EN ISO 11369	SPE- HPLC/UV	> 0.1	0.3
80.	Linuron		EN ISO 11369	SPE- HPLC/UV	> 0.1	0.1
81.	Bisfenol A		EN ISO 11369*	SPE- HPLC/UV	> 0.1	1
82.	Diethyl phthalate		ISO 18856*	SPE-GC/MS	0.02-0.15	180
83.	Dibutyl phthalate		ISO 18856*	SPE-GC/MS	0.02-0.15	10
84.	Diisobutyl phthalate		ISO 18856*	SPE-GC/MS	0.02-0.15	3.8
85.	DEHP	X	ISO 18856	SPE-GC/MS	0.02-0.15	1.3

ОПРЕДЕЛЯНЕ НА СТАНДАРТИ ЗА КАЧЕСТВО ЗА ХИМИЧНОТО СЪСТОЯНИЕ
НА ПОВЪРХНОСТНИТЕ ВОДИ

86.	Nonylphenol	X	EN ISO 18857	LLE - GC/MS	0.005-0.2	0.3
87.	Octylphenol	X	EN ISO 18857	LLE - GC/MS	0.005-0.2	0.01
88.	Tributyltin compounds	X	EN ISO 17353	GC/MS , FPD, AES	0.01-1	0.0002
89.	Bromnated diphenylethers	X	ISO 22032 За утайки	SPE-GC/MS	0.05-100 µg/kg	0.0005
90.	C10-13 Chloralkanes	X	Няма метод	-		0.4

ОПРЕДЕЛЯНЕ НА СТАНДАРТИ ЗА КАЧЕСТВО ЗА ХИМИЧНОТО СЪСТОЯНИЕ
НА ПОВЪРХНОСТНИТЕ ВОДИ

8.2. Определяне на химични елементи

Cd и съединенията му

Стандарт за качество

Съдържание на Cd, mg/L	Стандарт за качество, [µg/L] Средногодишна концентрация		Стандарт за качество, [µg/L] Максимално допустима концентарция	
	Вътрешни повърхностни води	Други повърхностни води	Вътрешни повърхностни води	Други повърхностни води
< 40	≤ 0.08	0.2	≤ 0.45	≤ 0.45
40 до <50	0.08		0.45	0.45
50 до <100	0.09		0.6	0.6
100 до <200	0.15		0.9	0.9
≥ 200	0.25		1.5	1.5

Подходящ метод за определяне – EN ISO 17294:2004

Приложение на ICP-MS спектрометрията за определяне на микроелементи във води.

Директно приложим към речни, езерни и питейни води.

Постигани граници на определяне 0.005 µg/L

За анализ на морски води е необходимо предварително поне 10кратно разреждане на пробата.

Постигани граници на определяне 0.05 µg/L

Директно определяне на Cd е възможно и с приложение на ETAAS, EN ISO 15586:2003, с използване на подходящ модификатор за термична стабилизация. Постигани граници на определяне 0.02 (за води с ниска минерализация).

Пламъковата AAC (EN ISO 5961:1995) и ICP-AES (EN ISO 15586:2003) са подходящи за определяне на Cd в питейни и отпадни води и се характеризират с граници на определяне 1 и 10 µg/L, съответно.

**ОПРЕДЕЛЯНЕ НА СТАНДАРТИ ЗА КАЧЕСТВО ЗА ХИМИЧНОТО СЪСТОЯНИЕ
НА ПОВЪРХНОСТНИТЕ ВОДИ**

Hg и съединенията му

Стандарт за качество

Стандарт за качество, [µg/L] Средногодишна концентрация		Стандарт за качество, [µg/L] Максимално допустима концентрация	
Вътрешни повърхностни води	Други повърхностни води	Вътрешни повърхностни води	Други повърхностни води
0.05	0.05	0.07	0.07

Подходящ метод за определяне – EN ISO 17852:2008

Метод на студените пари с атомно-флуоресцентна спектрометрия. Пробоподготовката предполага предварителна стабилизация на Hg с калиев бихромат. За определяне на общото съдържание на Hg се препоръчва предварителна микровълнова минерализация на пробата. Ако не е проведена минерализация като редуктор се препоръчва натриев борхидрид. След минерализация може да се използва и редуктор калаен дихлорид.

В България няма атомно-флуоресцентен спектрометър.

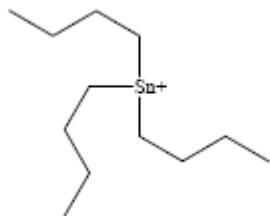
За определяне на Hg може да се използва и ICP-MS спектрометрията, като за води с ниска минерализация могат да се постигнат граници на откриване около 0.01 µg/L. За води с висока минерализация и за морски води се изисква предварително разреждане на пробата, което повишава границата на определяне до около 0.1 µg/L т.е. метода не е подходящ за контрол на качеството на повърхностни води с висока минерализация.

Граници на определяне в интервала 0.01-0.02 µg/L могат да бъдат постигнати по метод на студените пари и атомноабсорбционна спектрометрия с предварително амалгамиране. Прилагането на тази процедура не зависи от минерализацията на пробата, но изисква специална приставка към хидридните системи.

В съгласие с препоръките в ръководството, в ситуация, при която страната не разполага с необходимата апаратура се препоръчва използването на метод, специално разработен за поставената задача – в този случай се препоръчва използване на процедура за предварително концентриране на Hg с подходящ сорбент и следващо инструментално определяне. Задача, която предстои да бъде решена за страната.

ОПРЕДЕЛЯНЕ НА СТАНДАРТИ ЗА КАЧЕСТВО ЗА ХИМИЧНОТО СЪСТОЯНИЕ
НА ПОВЪРХНОСТНИТЕ ВОДИ

Определяне на съединения на трибутил калай



$\log K_{ow}$ 3.1-4.1, разтворимост във вода: около 2 mg/L

Стандарт за качество

Стандарт за качество, [µg/L] Средногодишна концентрация		Стандарт за качество, [µg/L] Максимално допустима концентрация	
Вътрешни повърхностни води	Други повърхностни води	Вътрешни повърхностни води	Други повърхностни води
0.0002	0.0002	0.0015	0.0015

Подходящ метод за определяне – EN ISO 17353:2005. Метод за идентификация и количествено определяне на органокалаени съединения/или катиони във води.

Съединения:

Monobutyltin cation, монобутил калай, $BuSn^{3+}$

Dibutyltin cation, дибутилкалай, Bu_2Sn^{2+}

Tributyltin cation, трибутилкалай, Bu_3Sn^{+}

Tetrabutyltin, тетрабутилкалай, Bu_4Sn

Методът е чувствителен по отношение на съдържанието на суспендирана материя и е приложим за проби съдържащи не повече от 2 mg/L суспендирани частици. Включва предварителна дериватизация с натриев тетраетилборат ($NaBEt_4$), екстракция в хексан, газхроматографско разделяне и следващо определяне с подходяща система (масспекрометрия, FPD, AED). Калибриране спрямо стандартна смес. Границата на определяне е около 0.001 µg/L. По ниски граници на откриване се постигат чрез предварителна течно/течна екстракция или микроекстракция. Съгласно РДВ се изисква определяне само на трибутил калаения катион, но в практиката се определят всички форми.

Методът не се прилага в България. Необходимо е разработване на аналитична процедура и въвеждането и в аналитичната практика.

**ОПРЕДЕЛЯНЕ НА СТАНДАРТИ ЗА КАЧЕСТВО ЗА ХИМИЧНОТО СЪСТОЯНИЕ
НА ПОВЪРХНОСТНИТЕ ВОДИ**

Pb и съединенията му

Стандарт за качество

Стандарт за качество, [µg/L] Средногодишна концентрация		Стандарт за качество, [µg/L] Максимално допустима концентрация	
Вътрешни повърхностни води	Други повърхностни води	Вътрешни повърхностни води	Други повърхностни води
7.2	7.2	Не се прилага	Не се прилага

Подходящ метод за определяне – EN ISO 17294:2004.

Директно определяне с използване на ICP-MS спектрометрия. Постиганите граници на определяне варират в интервала 0.005 до 0.01 µg/L. За води с висока минерализация се налага предварително разреждане на пробата, което повишава границата на откриване до 1 µg/L.

Електротермичната атомноабсорбционна спектрометрия позволява определяне на Pb във води с ниска минерализация, като границите на определяне са около 0.5-1 µg/L.

Атомноемисионната спектрометрия с индуктивно свързана плазма не е подходящ метод за определяне на Pb. В България може да се определя Pb съгласно изискванията на РДВ.

**ОПРЕДЕЛЯНЕ НА СТАНДАРТИ ЗА КАЧЕСТВО ЗА ХИМИЧНОТО СЪСТОЯНИЕ
НА ПОВЪРХНОСТНИТЕ ВОДИ**

Ni и съединенията му

Стандарт за качество

Стандарт за качество, [µg/L] Средногодишна концентрация		Стандарт за качество, [µg/L] Максимално допустима концентрация	
Вътрешни повърхностни води	Други повърхностни води	Вътрешни повърхностни води	Други повърхностни води
20	20	Не се прилага	Не се прилага

Подходящ метод за определяне – EN ISO 17294:2004.

Директно определяне с използване на ICP-MS спектрометрия. Постиганите граници на определяне варират в интервала 0.005 до 0.01 µg/L. За води с висока минерализация се налага предварително разреждане на пробата, което повишава границата на откриване до 1 µg/L.

Електротермичната атомноабсорбционна спектрометрия позволява определяне на Ni във води с ниска минерализация, като границите на определяне са около 3-4 µg/L.

Атомноемисионната спектрометрия с индуктивно свързана плазма EN ISO 11885:1997 позволява определяне на Ni с граници на определяне около 5 µg/L във води с ниска минерализация.

**ОПРЕДЕЛЯНЕ НА СТАНДАРТИ ЗА КАЧЕСТВО ЗА ХИМИЧНОТО СЪСТОЯНИЕ
НА ПОВЪРХНОСТНИТЕ ВОДИ**

Fe и съединенията му

Стандарт за качество

Стандарт за качество, [µg/L] Средногодишна концентрация		Стандарт за качество, [µg/L] Максимално допустима концентрация	
Вътрешни повърхностни води	Други повърхностни води	Вътрешни повърхностни води	Други повърхностни води
100	50	Не се прилага	Не се прилага

Директно определяне с използване на ICP-MS спектрометрия. Наблюдава се сериозно пречене, което изисква използване на Не клетка за постигане на коректни резултати. Постиганите граници на определяне варират в интервала 0.05 до 0.1 µg/L. Постигнатите граници на определяне до голяма степен зависят от условията при пробовземането и чистотата на използваните съдове и реактиви. Определянето на коректни фонове стойности особено за чисти райони е свързано с условията и чистотата в лабораторията.

За води с висока минерализация се налага предварително разреждане на пробата, което повишава границата на определяне до 1 µg/L.

Електротермичната атомноабсорбционна спектрометрия позволява определяне на Fe във води с ниска минерализация, като границите на определяне са около 1-2 µg/L.

Атомноемисионната спектрометрия с индуктивно свързана плазма EN ISO 11885:1997 позволява определяне на Fe с граници на определяне около 1 µg/L във води и е изключително подходящ метод за контрол на съдържанието на Fe във води.

**ОПРЕДЕЛЯНЕ НА СТАНДАРТИ ЗА КАЧЕСТВО ЗА ХИМИЧНОТО СЪСТОЯНИЕ
НА ПОВЪРХНОСТНИТЕ ВОДИ**

Mn и съединенията му

Стандарт за качество

Стандарт за качество, [µg/L] Средногодишна концентрация		Стандарт за качество, [µg/L] Максимално допустима концентрация	
Вътрешни повърхностни води	Други повърхностни води	Вътрешни повърхностни води	Други повърхностни води
50	50	Не се прилага	Не се прилага

Подходящ метод за определяне – EN ISO 17294:2004.

Директно определяне с използване на ICP-MS спектрометрия. Наблюдава се сериозно пречене, което изисква използване на He клетка за постигане на коректни резултати. Постиганите граници на определяне варират в интервала 0.05 до 0.1 µg/L. Постигнатите граници на определяне до голяма степен зависят от условията при пробовземането и чистотата на използваните съдове и реактиви. Определянето на коректни фонове стойности особено за чисти райони е свързано с условията и чистотата в лабораторията.

За води с висока минерализация се налага предварително разреждане на пробата, което повишава границата на определяне до 1 µg/L.

Електротермичната атомноабсорбционна спектрометрия позволява определяне на Mn във води, като границите на определяне са около 0.2-0.5 µg/L.

Атомноемисионната спектрометрия с индуктивно свързана плазма EN ISO 11885:1997 позволява определяне на Mn с граници на определяне около 1 µg/L във води и е изключително подходящ метод за контрол на съдържанието на Mn във води.

**ОПРЕДЕЛЯНЕ НА СТАНДАРТИ ЗА КАЧЕСТВО ЗА ХИМИЧНОТО СЪСТОЯНИЕ
НА ПОВЪРХНОСТНИТЕ ВОДИ**

Си и съединения

Стандарт за качество

Стандарт за качество, [µg/L] Средногодишна концентрация		Стандарт за качество, [µg/L] Максимално допустима концентрация	
Вътрешни повърхностни води	Други повърхностни води	Вътрешни повърхностни води	Други повърхностни води
1 (CaCO ₃ 0-50 mg/L) 6 (CaCO ₃ 50-100 mg/L) 10 (CaCO ₃ 100-250 mg/L) 22 (CaCO ₃ >250 mg/L)	5.2	Не се прилага	Не се прилага

Подходящ метод за определяне – EN ISO 17294:2004.

Директно определяне с използване на ICP-MS спектрометрия. Постиганите граници на определяне варират в интервала 0.05 до 0.1 µg/L. Постиганите граници на определяне до голяма степен зависят от условията при пробовземането и чистотата на използваните съдове и реактиви. Определянето на коректни фонове стойности особено за чисти райони е свързано с условията и чистотата в лабораторията и пробовземането.

За води с висока минерализация се налага предварително разреждане на пробата, което повишава границата на определяне до 1 µg/L.

Електротермичната атомноабсорбционна спектрометрия позволява определяне на Си във води с ниска минерализация, като границите на определяне са около 1-2 µg/L.

Атомноемисионната спектрометрия с индуктивно свързана плазма EN ISO 11885:1997 позволява определяне на Си с граници на определяне около 3 µg/L във води и е не е подходящ метод за контрол на съдържанието на Си във води.

ОПРЕДЕЛЯНЕ НА СТАНДАРТИ ЗА КАЧЕСТВО ЗА ХИМИЧНОТО СЪСТОЯНИЕ
НА ПОВЪРХНОСТНИТЕ ВОДИ

Zn и съединения

Стандарт за качество

Стандарт за качество, [µg/L] Средногодишна концентрация		Стандарт за качество, [µg/L] Максимално допустима концентрация	
Вътрешни повърхностни води	Други повърхностни води	Вътрешни повърхностни води	Други повърхностни води
8 (CaCO ₃ 0-50 mg/L) 40 (CaCO ₃ 50-100 mg/L) 75 (CaCO ₃ 100-250 mg/L) 100 (CaCO ₃ >250 mg/L)	40	Не се прилага	Не се прилага

Подходящ метод за определяне – EN ISO 17294:2004.

Директно определяне с използване на ICP-MS спектрометрия. Постиганите граници на определяне варират в интервала 0.1 до 0.5 µg/L. Постиганите граници на определяне до голяма степен зависят от условията при пробовземането и чистотата на използваните съдове и реактиви. Определянето на коректни фоновы стойности особено за чисти райони е свързано с условията и чистотата в лабораторията и пробовземането.

За води с висока минерализация се налага предварително разреждане на пробата, което повишава границата на определяне до 2 µg/L.

В границите на страната е необходима допълнителна изследователска работа за уточняване на оптимални инструментални параметри.

Пламъковата атомноабсорбционна спектрометрия позволява определяне на Zn във води с ниска минерализация, като границите на определяне са около 20-50 µg/L. Не е подходяща за контрол на фоновы стойности

Атомноемисионната спектрометрия с индуктивно свързана плазма EN ISO 11885:1997 позволява определяне на Zn с граници на определяне около 10 µg/L във води и не е подходящ метод за контрол на съдържанието на Zn в референтни пунктове.

**ОПРЕДЕЛЯНЕ НА СТАНДАРТИ ЗА КАЧЕСТВО ЗА ХИМИЧНОТО СЪСТОЯНИЕ
НА ПОВЪРХНОСТНИТЕ ВОДИ**

Cr и съединенията му

Стандарт за качество

	Стандарт за качество, [µg/L] Средногодишна концентрация		Стандарт за качество, [µg/L] Максимално допустима концентрация	
	Вътрешни повърхностни води	Други повърхностни води	Вътрешни повърхностни води	Други повърхностни води
Cr(III)	4.7	4.7	32	32
Cr(VI)	3.4	0.6	8	32

Подходящ метод за определяне – EN ISO 17294:2004.

Директно определяне с използване на ICP-MS спектрометрия. Наблюдава се сериозно пречене, което изисква използване на He клетка за постигане на коректни резултати. Постиганите граници на определяне варират в интервала 0.05 до 0.1 µg/L.

За води с висока минерализация се налага предварително разреждане на пробата, което повишава границата на определяне до 1 µg/L.

Електротермичната атомноабсорбционна спектрометрия позволява определяне на Cr във води с ниска минерализация, като границите на определяне са около 0.05-1 µg/L. При висока минерализация се очакват проблеми с неселективното поглъщане.

Атомноемисионната спектрометрия с индуктивно свързана плазма EN ISO 11885:1997 позволява определяне на Cr с граници на определяне около 3 µg/L във води и не е подходящ метод за контрол на съдържанието на Cr референтни пунктове.

**ОПРЕДЕЛЯНЕ НА СТАНДАРТИ ЗА КАЧЕСТВО ЗА ХИМИЧНОТО СЪСТОЯНИЕ
НА ПОВЪРХНОСТНИТЕ ВОДИ**

Al и съединенията му

Стандарт за качество

Стандарт за качество, [µg/L] Средногодишна концентрация		Стандарт за качество, [µg/L] Максимално допустима концентрация	
Вътрешни повърхностни води	Други повърхностни води	Вътрешни повърхностни води	Други повърхностни води
15	10	10 (pH<6.5) 25 (pH>6.5)	25

Подходящ метод за определяне – EN ISO 17294:2004.

Директно определяне с използване на ICP-MS спектрометрия. Постиганите граници на определяне варират в интервала 0.05 до 0.1 µg/L.

За води с висока минерализация се налага предварително разреждане на пробата, което повишава границата на определяне до 1 µg/L.

Електротермичната атомноабсорбционна спектрометрия позволява определяне на Al във води с ниска минерализация, като границите на определяне са около 0.05-1 µg/L. При висока минерализация се очакват проблеми с неселективното поглъщане.

Атомноемисионната спектрометрия с индуктивно свързана плазма EN ISO 11885:1997 позволява определяне на Al с граници на определяне около 5 µg/L във води и не е подходящ метод за контрол на съдържанието на Al в референтни пунктове.

**ОПРЕДЕЛЯНЕ НА СТАНДАРТИ ЗА КАЧЕСТВО ЗА ХИМИЧНОТО СЪСТОЯНИЕ
НА ПОВЪРХНОСТНИТЕ ВОДИ**

As и съединенията му

Стандарт за качество

Стандарт за качество, [µg/L] Средногодишна концентрация		Стандарт за качество, [µg/L] Максимално допустима концентрация	
Вътрешни повърхностни води	Други повърхностни води	Вътрешни повърхностни води	Други повърхностни води
10	10	25	25

Подходящ метод за определяне – EN ISO 17294:2004.

Директно определяне с използване на ICP-MS спектрометрия. Очакват се силни пречения в присъствие на хлорид и е необходимо използване на He клетка. Постиганите граници на определяне варират в интервала 0.05 до 0.1 µg/L.

За води с висока минерализация се налага предварително разреждане на пробата, което повишава границата на определяне до 1-2 µg/L.

Подходящ метод за определяне е хидридно генериране с атомноабсорбционна спектрометрия. Необходимо е предварителна редукция на As(V) до As(III) за получаване на достоверни резултати. В зависимост от типа система могат да бъдат достигнати граници на определяне до 0.1 µg/L с улавяне на хидрида и атомизация в графитна кювета.

Атомноемисионната спектрометрия с индуктивно свързана плазма EN ISO 11885:1997 позволява определяне на As с граници на определяне около 10 µg/L във води и не е подходящ метод за контрол на съдържанието на As в референтни пунктове.

**ОПРЕДЕЛЯНЕ НА СТАНДАРТИ ЗА КАЧЕСТВО ЗА ХИМИЧНОТО СЪСТОЯНИЕ
НА ПОВЪРХНОСТНИТЕ ВОДИ**

Определяне на U

Подходящ метод е ICP-MS ISO 17294:2004, който се характеризира с граници на откриване в интервала 0.01-0.1 µg/L и редица вътрешно лабораторни методики, които включват предварително концентриране на пробата, които като граници на определяне отговарят на изискването 30 % СКОС.

Определяне на U-238 и Ra-226 след концентриране чрез гама-спектрометрия. Изпълнява се в радиологичните лаборатории в страната.

**ОПРЕДЕЛЯНЕ НА СТАНДАРТИ ЗА КАЧЕСТВО ЗА ХИМИЧНОТО СЪСТОЯНИЕ
НА ПОВЪРХНОСТНИТЕ ВОДИ**

8.3. Определяне на свободен цианид

Стандарт за качество, [µg/L] Средногодишна концентрация		Стандарт за качество, [µg/L] Максимално допустима концентрация	
Вътрешни повърхностни води	Други повърхностни води	Вътрешни повърхностни води	Други повърхностни води
1	1	5	5

Подходящия метод е йонна хроматография с електрохимичен детектор. Възможно е да се използва и спектрофотометрично определяне, но достоверността на получените резултати е по ниска.

**ОПРЕДЕЛЯНЕ НА СТАНДАРТИ ЗА КАЧЕСТВО ЗА ХИМИЧНОТО СЪСТОЯНИЕ
НА ПОВЪРХНОСТНИТЕ ВОДИ**

8.4. *Определяне на обща α активност и обща β активност*

За води с относително ниска соленост – ISO 9696 за определяне на обща α активност и ISO 9697 за определяне на обща β активност. На практика всички радиологични лаборатории в страната покриват предлаганите SKOC, включително лабораторията към ИАОС. За води с по-висока соленост подходящия метод се състои от изпарение на пробата, разтваряне на остатъка в подходящ сцинтилационен коктейл и измерване чрез течна сцинтилация.

ОПРЕДЕЛЯНЕ НА СТАНДАРТИ ЗА КАЧЕСТВО ЗА ХИМИЧНОТО СЪСТОЯНИЕ
НА ПОВЪРХНОСТНИТЕ ВОДИ

8.5. Стандартни методи за определяне на физико-химични параметри

	Показател	Стандартни методи	Обхват на метода	Точност на метода
1.	Прозрачност Мътност, Цвят	БДС EN ISO 7027:2001 БДС 17.1.4.01-77 БДС EN ISO 7887:2000	(0.1 ÷ 10) m (Диск на Секки) от 0 до 50 цв.градуса (0 ÷ 50) mg Pt/l	
2.	Температура °C	БДС 17.1.4.01-77	от 0 до 50 °C	± 0,1 °C
3.	pH	БДС 17.1.4.27-80 ISO 10523:1994 БДС 3424-81	от 0 до 14	±0,05 ÷ ± 0,1
4.	Електропроводимост	БДС EN 27888:2002	(0.1 ÷ 200) µS/cm (200 ÷ 20000) µS/cm	±0,01 µ S/cm ± 1 µ S/cm
5.	Неразтворени вещества	БДС 17.1.4.04-80 БДС EN 872:2003	(2 ÷ 3000) mg/l	
6.	Разтворен кислород, mg /l O ₂	БДС 17.1.4.08:1978 БДС EN 25814-2002 ISO 5813	над 0,2 mg/l	± 0,05
7.	Наситеност с кислород, в %	БДС 17.1.4.08:1978 БДС EN 25814-2002 ISO 5813	от 0 до 120% насищане	
8.	БПК ₅ , mg /l O ₂	БДС EN 1899-1:2004 БДС EN 1899-2:2004 БДС 17.1.4.07:1978	(3 ÷ 6000) mg/l (0.5 ÷ 6) mg/l (0 ÷ 6000) mg/l	
9.	ХПК, mg /l O ₂	ISO 6060 1989 БДС 17.1.4.02:1977	(5 ÷ 5000) mg/l	

ОПРЕДЕЛЯНЕ НА СТАНДАРТИ ЗА КАЧЕСТВО ЗА ХИМИЧНОТО СЪСТОЯНИЕ
НА ПОВЪРХНОСТНИТЕ ВОДИ

10.	Азот амониев N- NH ₄ ⁺ , mg/l	БДС ISO 7150-1 БДС 17.1.4.10:1979 ISO 5664	от 0,003 до 1,0 mg/l	<0,200mg/l - ± 0,003 ±0,014<0,500m g/l > ± 0,021
11.	Азот нитритен N- NO ₂ ⁻ , mg/l	БДС EN 26777:1997	от 0,001 до 0,250 mg/l	±0,001
12.	Азот нитратен N- NO ₃ ⁻ , mg/l	БДС ISO 7890-3:1998 БДС 17.1.4.12-79	от 0,05 до 10,0 mg/l	± 0,05
13.	Азот по Келдал mg/l N	БДС EN 25663 БДС EN ISO 11905- 1:2001	от 1,0 до 10,0 mg/l (1 ÷ 1000) mg/l	± 0,1
14.	Ортофосфати, PO ₄ ³⁻ , mg/l	БДС EN ISO 6878-1: 2004 БДС EN 1189:2002	от 0,005 до 0,80 mg/l	± 0,001<0,1mg/l > ± 0,01
15.	Фосфор, общ, mg/l	БДС EN ISO 6878-1: 2004 БДС EN 1189:2002	от 0,005 до 0,80 mg/l	± 0,001<0,1mg/l > ± 0,01
16.	Хлориди	БДС 17.1.4.24-80 ISO 9297: 1989 БДС EN ISO 10304- 1:2001	(5 ÷ 500) mg/l (0.1 ÷ 50) mg/l	
17.	Сулфати	БДС 17.1.4.03-77 БДС EN ISO 10304- 1:2001	(20 ÷ 500) mg/l (0.1÷ 100) mg/l	

Като Приложение 3 към настоящия доклад е включен списък на акредитираните лаборатории и обхвата на акредитацията им.

Като Приложение 4 към настоящия доклад са включени изводите и предложенията от Семинар, проведен с представители на лабораториите към ИАОС.

**ОПРЕДЕЛЯНЕ НА СТАНДАРТИ ЗА КАЧЕСТВО ЗА ХИМИЧНОТО СЪСТОЯНИЕ
НА ПОВЪРХНОСТНИТЕ ВОДИ**

9. ПРИЛОЖЕНИЕ НА ПРЕДЛАГАНИТЕ СКОС ПРИ ДЕФИНИРАНЕ НА ЕКОЛОГИЧНИЯ И ХИМИЧНИЯ СТАТУС НА ВОДНИТЕ ТЕЛА

За целите на класификацията по химично състояние трябва да се имат предвид приоритетните замърсители. По отношение на синтетичните органични замърсители е очевидно, че всяко неответствие с приетите СКОС води до оценка различна от добро състояние. На практика същото важи и за синтетичните, специфични органични замърсители при оценка на екологичното състояние. Доколкото става въпрос за приети СКОС е необходимо да се потърси съответствие с биологичните параметри с цел преценка на валидността на приетия СКОС. По отношение на химичните елементи независимо от това дали става въпрос за приоритетни замърсители и оценка на химично състояние или специфични замърсители и оценка на екологично състояние се предлага следния подход:

- Като първа стъпка сравнение с приетия СКОС и за всички пунктове под СКОС не са необходими допълнителни преценки.
- За пунктовете, в които се наблюдават стойности на приетия СКОС се прави нова преценка, като се вземат предвид фоновите стойности за елементите. Това важи за есенциални елементи като Cu, Zn, Cr и в по малка степен Ni, As. Приетите СКОС за Ni и As (предлагания СКОС е по-висок от изчисления на базата на лабораторните екостестове и съобразен със стойностите, приети в другите страни членки) са достатъчно високи и е необходимо да бъде доказано, че има геохимично обусловен висок фон. За Al е приет доста либерален СКОС, поради невъзможност да се определи точната концентрация на токсичната му форма и понятието фонова стойност до известна степен губи смисъл. За силно токсични елементи като Cd, Hg, Pb са необходими еднозначни доказателства за повишен фон, за да се вземе предвид при крайната оценка на химичното състояние.
- Като трета стъпка за елементи като Cu, Pb, Zn, за които се наблюдават стойности над сумата от фоновата стойност и приетия СКОС, се предлага проверка, съгласно разработения модел на биотичните лиганди ако той е приложим. Моделът дава адекватни резултати за повърхностни води с твърдост, рН и разтворена органична материя в определени концентрационни граници. Не може да се прилага за води с много ниска минерализация и за води с много висока минерализация. На практика за черноморска вода няма изведени константи и моделът не може да се прилага. Препоръката е при преценките за черноморски води да се потърси съответствие с биологичните параметри и да се провеждат допълнителни измервания в седименти и биота.
- За елементите Fe и Mn е необходима много внимателна оценка, съобразена с биологичните параметри, ако се наблюдават превишения над приетия СКОС и фоновите стойности. И двата елемента имат доста сложно и не докрай изяснено поведение в повърхностни води. Желязото е есенциален елемент, съществува под форма на различни комплекси в двете си форми на окисление Fe(II) и Fe(III) и както понижени концентрации на дадена химична форма, така и повишени концентрации на друга водят до нежелани ефекти във водната околна среда. Манганът присъства в организмите и различни химични процеси могат да доведат до превишения без да са свързани с реално замърсяване. Не е разумно

**ОПРЕДЕЛЯНЕ НА СТАНДАРТИ ЗА КАЧЕСТВО ЗА ХИМИЧНОТО СЪСТОЯНИЕ
НА ПОВЪРХНОСТНИТЕ ВОДИ**

определянето на екологичния статус или влошаването му да се базира на СКОС за тези елементи освен ако не е доказан емитер, който очевидно води до превишения. На практика въведения СКОС е точно в съгласие с принципа на РДВ за превантивни мерки по отношение на емитери на замърсители и ефикасен контрол на емисиите.

**ОПРЕДЕЛЯНЕ НА СТАНДАРТИ ЗА КАЧЕСТВО ЗА ХИМИЧНОТО СЪСТОЯНИЕ
НА ПОВЪРХНОСТНИТЕ ВОДИ**

**10. ФОРМУЛИРАНЕ НА ДЕФИНИЦИИ ЗА ИЗЧИСЛЯВАНЕ НА СРЕДНО ГОДИШНА
КОНЦЕНТРАЦИЯ, ИЗПОЛЗВАНЕ НА ПОДПУНКТОВЕ И МЕРНИ ЕДИНИЦИ**

Средногодишната концентрация се изчислява като средноаритметично от проведените през периода измервания на съответните показатели. Представя се в същите мерни единици, в които е определяна концентрацията по време на мониторинга или може би по-правилно в мерните единици, в които е представен съответния СКОС. Възниква проблем с начина на изчисление, когато има резултати през годината, които са под границата на определяне. Могат да бъдат разгледани два варианта:

1. Ако границата на определяне на използвания аналитичен метод отговаря на условието – 30% СКОС – за изчислението на средногодишната концентрация се използва стойност равна на границата на определяне, разделена на две.

2. Ако границата на определяне на използвания аналитичен метод отговаря на условието – 30% СКОС – за изчислението на средногодишната концентрация се използва стойност, равна на 0. Стойностите по двата подхода се сравняват и ако има значима разлика се възприема стойността по подход 1. Ако няма значима разлика двете стойности се осредняват. Няма конкретна дефиниция на понятието значима разлика.

Предложението на колектива е да се възприеме подход 1.

Ако всички стойности за периода са по-ниски от границата на определяне, крайният резултат се представя като по-нисък от границата на определяне. Задължително условие е границата на определяне на използвания метод да е 30% СКОС.