



UPOŠTEVANJE IN VREDNOTENJE BIORAZPOLOŽLJIVOSTI KOVIN V VODI V OKVIRU VODNE DIREKTIVE

dr. MOJCA KOS DURJAVA¹, MOJCA BASKAR², mag. IRENA CVITANIČ³

Povzetek

Kovine so naravno prisotne v površinskih vodah, njihova strupenost za vodne organizme je odvisna od biorazpoložljivosti, ta pa od speciacije kovine, ki je odvisna od fizikalno-kemijskih pogojev v vodi. Tveganja, ki ga kovine predstavljajo za vodno okolje, so v okviru zakonodaje EU obravnavana v kemijski zakonodaji REACH in Vodni direktivi. Nova direktiva za okoljske standarde kakovosti (OSK) na področju vodne politike, 2013/39/ES, za nikelj in svinec določa LP-OSK (letna povprečja OSK) za celinske površinske vode, ki se nanašajo na biološko razpoložljive koncentracije kovin, torej LP-OSK _{biorazpoložljiv} . Na ta način je za celotno Evropsko unijo predpisan enoten okoljski standard kakovosti, tako kot za vse ostale prednostne snovi, kar omogoča enotno ocenjevanje tveganja, ki ga kovine predstavljajo za vodno okolje. Z uporabo uporabnikom prijaznega modela za oceno biorazpoložljivosti bio-met bioavailability tool v.2.3 smo zagotovili nadgradnjo na področju vrednotenja okoljskih standardov za kovine in njihove spojine v okviru ocenjevanja tveganja, ki ga le-te predstavljajo za vodno okolje. To bo omogočilo uvedbo zahtev Direktive 2013/39/ES, ki se nanašajo na biološko razpoložljive koncentracije snovi.

Ključne besede: biorazpoložljivost kovin, model BLM, monitoring, okoljski standardi kakovosti, posebna onesnaževala, površinske vode, prednostne snovi, Vodna direktiva

Abstract

Metals are naturally present in surface water and metal toxicity to aquatic organisms depends on the bioavailability that varies extensively among metals and organisms. Bioavailability depends on the speciation of the metal, which is dependent on the physical and chemical conditions in the water. In the EU legislation, risks posed by metals to the aquatic environment are addressed in the chemical legislation REACH and the Water Framework Directive. The new directive on environmental quality standards (EQS) in the field of water policy, 2013/39/EU, sets AA-EQS (annual averages-EQS) for nickel and lead for surface wa-

¹ Dr. Mojca Kos Durjava, Nacionalni laboratorij za zdravje, okolje in hrano, Center za okolje in zdravje, Maribor

² Mojca Baskar, Nacionalni laboratorij za zdravje, okolje in hrano, Center za okolje in zdravje, Maribor

³ Mag. Irena Cvitanič, Agencija Republike Slovenije za okolje, Ljubljana



ter, which relate to the bioavailable concentrations of metals, ie AA-EQS_{bioavailable}. Prescribed environmental quality standards are in this way uniform for the whole European Union, as they are for all the other priority substances. This provides for a uniform assessment of the risk posed by metals to the aquatic environment. Using the user-friendly model for the assessment of bioavailability bio-met bioavailability tool v.2.3, we provide an upgrade for the evaluation of environmental standards for metals and their compounds in the context of risk assessment for the aquatic environment. This will allow the transposition of the requirements of the Directive 2013/39/EU, which relate to the biologically available concentration of the substance.

1. UVOD

Kovine so naravno prisotne v vodnem okolju ali pridejo v vodo kot posledica industrijske proizvodnje, uporabe proizvodov ali recikliranja. Tveganja, ki ga kovine povzročajo vodnim ekosistemom, so v okviru zakonodaje EU obravnavana v kemijski zakonodaji REACH [7] in Vodni direktivi [6]. Pri določitvi okoljskih standardov kakovosti (v nadaljevanju OSK) v okviru Vodne direktive moramo upoštevati nekaj posebnosti kovin:

- kovine so naravno prisotne v površinskih vodah;
- strupenost kovine za vodne organizme je odvisna od biorazpoložljivosti, ta pa od speciacije kovine;
- speciacija kovine je odvisna od fizikalno-kemijskih pogojev v vodi;
- nekatere kovine so esencialne oz. nujno potrebne za delovanje bioloških sistemov.

Nova direktiva za OSK na področju Vodne direktive, 2013/39/ES [5], je za nikelj in svinec določila vrednosti LP-OSK (letna povprečja-OSK) za celinske površinske vode, ki se nanašajo na biološko razpoložljive koncentracije snovi, torej LP-OSK _{biorazpoložljiv} . Zakonodajalec je namreč želel imeti za kovine le eno vrednost za LP-OSK za celo EU, tako kot za vse ostale prednostne snovi, saj se na ta način lažje oceni tveganje, ki ga kovine predstavljajo za vodno okolje.

Vrednosti LP-OSK _{biorazpoložljiv} so bile določene z upoštevanjem »scenarija najslabše možnosti«, enega izmed ključnih principov ocene tveganja za kemikalije (angl. »worst case scenario«), in se nanašajo na najboljčutljivejše pogoje v površinski vodi, torej na pogoje, kjer je biorazpoložljivost kovine največja. Za preverjanje skladnosti podatkov monitoringa celinskih površinskih vod s tako določenimi LP-OSK _{biorazpoložljiv} je treba oceniti biorazpoložljive koncentracije kovin v celinskih površinskih vodah iz izmerjenih koncentracij kovin na lokaciji.

2. BIORAZPOLOŽLJIVOST KOVIN V VODI IN MODELI ZA IZRAČUN BIORAZPOLOŽLJIVOSTI

2.1. Biorazpoložljivost kovin v vodi

Biorazpoložljivost ali biodostopnost je izraz, ki se uporablja na več znanstvenih področjih in ima zato veliko opredelitev. Za kovine in njihove okoljske standarde kakovosti v okviru Vodne direktive velja dogovor, da je biorazpoložljivost kombinacija fizikalno-kemijskih faktorjev, ki vplivajo na obnašanje kovine (abiotski del) in biološkega receptorja, njegovih patofizioloških lastnosti, kot so način vstopa ter trajanje in frekvenca izpostavljenosti (biotski del). Z upoštevanjem biorazpoložljivosti kovine v vodnem okolju lahko predvidimo, kakšen učinek ima kovina na organizem v vodi, in realneje ocenimo tveganje za vodni ekosistem.

Ekotoksikološkega učinka kovine v vodnem okolju pogosto ne moremo oceniti niti iz skupne koncentracije kovine v vodi niti iz koncentracije kovine, raztopljene v vodi. V vodnem okolju so kovine namreč prisotne v različnih koncentracijah in različnih oblikah, govorimo o speciaciji kovin. Biorazpoložljivost kovine v vodi je v glavnem odvisna od speciacije, običajno je raztopljen prosti ion kovine bolj biorazpoložljiv kakor ion kovine, vezan v kompleks. Dokazano je, da tvorjenje organskih ali anorganskih kovinskih kompleksov v večini primerov zmanjšuje biorazpoložljivost kovine in s tem njeno strupenost za vodne organizme. Na biorazpoložljivost kovin v vodi vplivajo poleg prisotnosti anorganskih in organskih ligandov, ki tvorijo komplekse, tudi pH in redoks potencial, koncentracije glavnih kationov, alkalnost in ionska moč.

2.2. Modeli za izračun biorazpoložljivosti

Trenutno je na razpolago več speciacijskih modelov za karakterizacijo kemijskih vrst v raztopini z anorganskimi in organskimi ligandi. V okviru Vodne direktive [6] in njenih Navodil za upoštevanje biorazpoložljivosti pri vrednotenju LP-OSK [8] se priporoča za uporabo biotski ligandski model BLM, ki se uspešno uporablja za predvidevanje biorazpoložljivosti in strupenosti kovin v površinski vodi. S pomočjo validiranih modelov BLM oziroma njihovih poenostavljenih različic, torej uporabnikom prijaznih modelov za oceno biorazpoložljivosti, lahko ocenimo tveganje na lokaciji. Ti modeli se v okviru Vodne direktive uporabljajo za ocenjevanje skladnosti podatkov monitoringa.

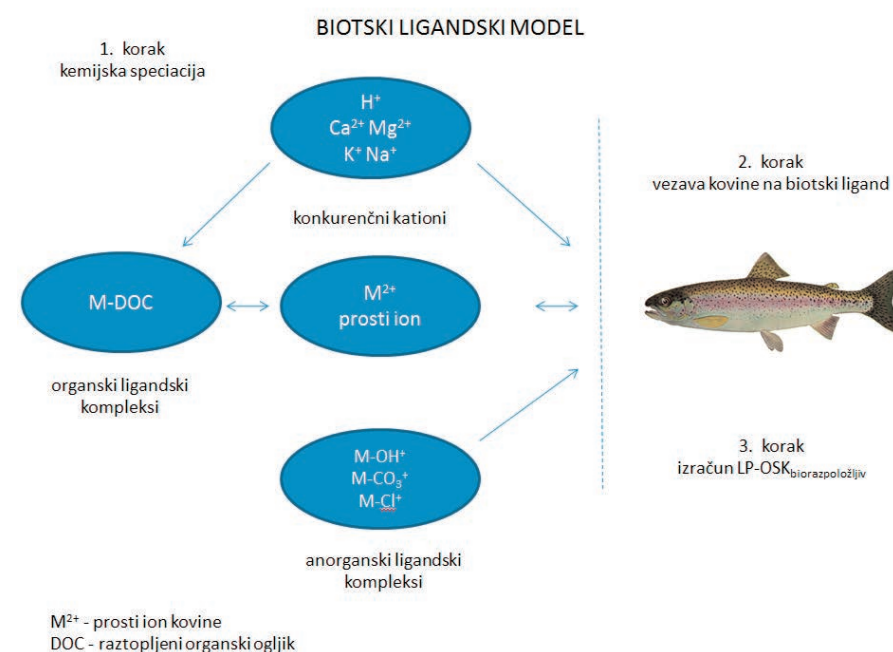
2.2.1. Modeli BLM

Speciacijski model BLM [10] je osnovan na principu kemijskega ravnotežja in upošteva interakcije kovinskih, vodikovih, kalcijevih in magnezijevih ionov z naravnimi organskimi snovmi v vodni fazi in na osnovi tega izračuna speciacijo obravnavane kovine (slika 1, 1. korak). Biotski ligand, ki je dejansko vodni organizem, je obravnavan kot dodatni ligand v sistemu (slika 1, 2. korak). Princip delovanja modela je prikazan na sliki 1, in sicer vodikov, natrijev, kalcijev in magnezijev ion tekmujejo s prostim kovinskim ionom za mesta vezave na biotskem ligandu in tako vplivajo na strupenost kovine za določen organizem. Strupenost je premosorazmerna z deležem zasedenih mest vezave na biotskem ligandu. Enostavneje povedano, več ko je v vodi



vodikovih, natrijevih, kalcijevih in/ali magnezijevih ionov, manj možnosti ima kovinski ion za vezavo na biotski ligand. To pomeni, da je v takšnih razmerah kovina manj strupena. Manj ko je v vodi prej naštetih ionov, bolj pri vezavi na biotski ligand zmaguje kovinski ion in posledica je večji učinek na organizem, kovina je bolj strupena.

Pri vodikovih ionih njihovo koncentracijo izražamo s pH, in sicer nižji je, bolj je voda kisla in več je v vodi vodikovih ionov, višji ko je pH, bolj je voda bazična in manj je v njej vodikovih ionov. Na strupenost pa poleg ionov vplivajo tudi organske snovi (raztopljeni organski ogljik, DOC), višja ko je koncentracija, več mest na biotskem ligandu je zasedenih in manj je kovina strupena.



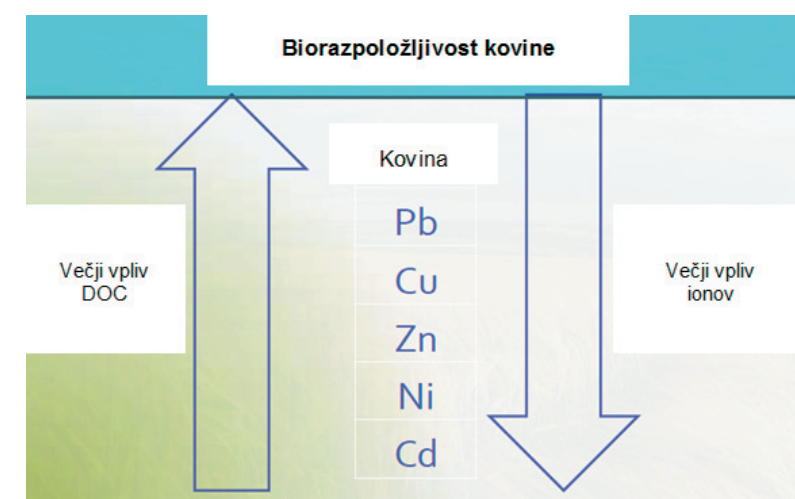
Slika 1: Shematski prikaz biotskega ligandskega modela BLM [14]

Specijski model BLM nam s pomočjo fizikalno-kemijskih podatkov z mesta lokacije (angl. site specific) oceni delež izmerjene kovine, ki je biološko relevanten in lahko izzove toksične učinke. Na ta način dobimo biorazpoložljivo koncentracijo kovine v vodi na lokaciji, ki jo lahko nato uporabimo za oceno skladnosti z okoljskim standardom kakovosti za kovino, ki je bil določen na osnovi biorazpoložljivosti kovine v vodi, LP-OSK_{biorazpoložljiv}.

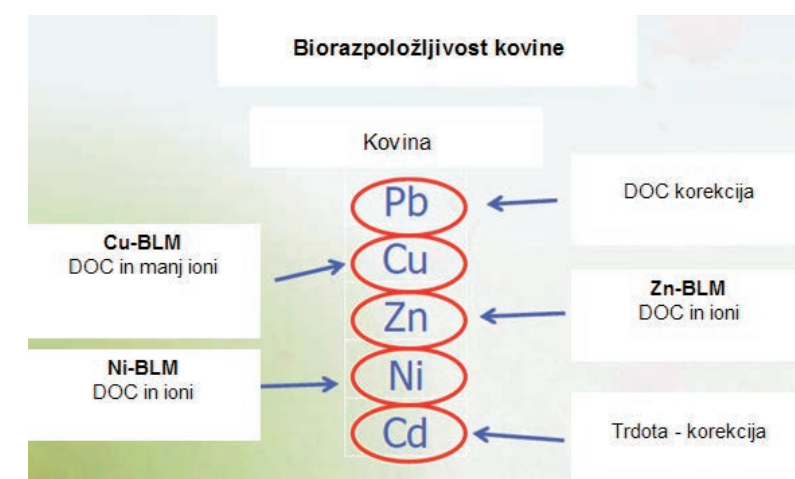
Modeli za vrednotenje biorazpoložljivosti kovin BLM so bili testirani in validirani v laboratoriju in na terenu z uporabo velikega števila podatkov, zato so zanesljivi za uporabo. Do sedaj so bili razviti modeli za kronično strupenost za celinske vode za baker, cink, srebro, nikelj in svinec [1]. Za kadmij je bila v okviru Vodne direktive za vrednotenje biorazpoložljivosti za kronično strupenost predlagana in implementirana uporaba faktorja biorazpoložljivosti, ki upošteva trdoto vode [5]. Za svinec je bila v okviru Vodne direktive za vrednotenje biorazpoložljivosti za kronično strupenost predlagana in implementirana uporaba faktorja biorazpoložljivosti, ki upošteva koncentracijo raztopljenega organskega ogljika (DOC), izračun je predstavljen v poglavju 2.2.3.

Pri uporabi modelov BLM je treba upoštevati, da so bili razviti in validirani za neko območje vrednosti parametrov, ki imajo največji vpliv na biorazpoložljivost kovin (pH, DOC, Mg^{2+} , Ca^{2+} , $CaCO_3$). Če želimo zanesljiv izračun biorazpoložljive koncentracije kovine v vodi, je treba to upoštevati.

Na slikah 2 in 3 je pregledno prikazan povzetek modelov BLM in drugih enostavnejših načinov izračuna biorazpoložljivih koncentracij za svinec, baker, cink, nikelj in kadmij ter vpliva DOC, ionov ter trdote na biorazpoložljivost določene kovine.



Slika 2: Biorazpoložljivost kovin in vpliv koncentracije DOC ter koncentracije ionov [15]



Slika 3: Biorazpoložljivost kovin in vpliv DOC, ionov in trdote na izračun biorazpoložljivosti [15]



2.2.2. Uporabnikom prijazni modeli za izračun biorazpoložljivosti za baker, cink in nikelj

Največja pomanjkljivost razvitih modelov BLM je ta, da so prezahtevni za rutinsko uporabo. Zato so bili za ocenjevanje skladnosti podatkov monitoringa kovin z LP-OSK_{biorazpoložljiv} razviti uporabnikom prijazni modeli za oceno biorazpoložljivosti, ki temeljijo na BLM. Ti omogočajo enostaven izračun biorazpoložljive koncentracije kovine v vodi na lokaciji z uporabo le nekaj vhodnih podatkov. Modeli posnemajo model BLM, delujejo v MS Excelu, naenkrat lahko obdelajo več tisoč podatkov, imajo enostaven pregled izračunov ter so validirani z modelom BLM.

Trenutno so na razpolago trije modeli, razviti za baker, cink in nikelj, za celinske površinske vode:

- bio-met bioavailability tool v.2.3
model je javno dostopen na www.bio-met.net. Razvili sta ga podjetji WCA Environment (Chemical Risk Assessment and Environmental Consultancy) iz Velike Britanije in ARCHE (Assessing Risk of Chemicals) iz Belgije;
- PNECPro v.5
model je javno dostopen na www.pnec-pro.com. Razvil ga je raziskovalni inštitut Delta-res z Nizozemske;
- M-BAT v.31
model ni javno dostopen, uporablja bazo podatkov modela bio-met. Razvilo ga je podjetje WCA Environment (Chemical Risk Assessment and Environmental Consultancy) iz Velike Britanije.

Pri izbiri modela za izračun vrednosti biorazpoložljivih koncentracij v vodi na izbrani lokaciji smo upoštevali, da imata modela bio-met in M-BAT manj lažno pozitivnih vrednosti v primerjavi z modelom PNECPro in da model M-BAT ni javno dostopen [8]. Lažno pozitivne vrednosti se pojavijo zaradi statističnih pomanjkljivosti programa, posledica so lahko nižje vrednosti izračunanih biorazpoložljivih koncentracij [11], kar ni sprejemljivo, saj vodi v podcenjevanje tveganja, ki ga kovina predstavlja za vodni ekosistem. Zato smo za izračun biorazpoložljive koncentracije bakra, cinka in niklja uporabili bio-met bioavailability tool v.2.3 [8], ki nam izračuna biorazpoložljivo koncentracijo kovine v vodi na lokaciji.

Uporabnikom prijazni model za oceno biorazpoložljivosti bio-met bioavailability tool v.2.3 sta razvili podjetji WCA Environment in ARCHE in je javno dostopen model (www.bio-met.net). Vsebuje obsežno bazo podatkov z več kot 20.000 kombinacijami ključnih podatkov (koncentracija bakra, cinka, niklja, pH, DOC in koncentracija kalcijevih ionov) in odgovarjajočih koncentracij HC₅ (5-odstotna nevarna koncentracija, angl. hazardous concentration). Koncentracija HC₅ se izračuna iz ekotoksikoloških podatkov kronične toksičnosti (vrednosti NOEC), kadar je na razpolago veliko podatkov, z uporabo statistične metode SSD [13]. Model za SSD nam iz porazdelitve vseh ekotoksikoloških podatkov izračuna HC₅, koncentracijo, ki statistično gledano ščiti 95 % organizmov v ekosistemu. LP-OSK določimo iz HC₅ tako, da vrednost delimo z varnostnim faktorjem v vrednosti od 1–5, da izvedemo ekstrapolacijo iz laboratorijskega okolja v realno okolje. Vrednost varnostnega faktorja je odvisna od kakovosti uporabljenih

ekotoksikoloških podatkov. Opisani postopek določitve LP-OSK s statistično metodo SSD sledi Tehničnemu navodilu Evropske komisije, CIS št. 27 za določitev OSK vrednosti [4], katerega temelji ležijo v oceni tveganja za kemikalije, predpisani v kemijski zakonodaji REACH, in sicer v določitvi vrednosti PNEC (angl. predicted no-effect concentration, predvidena koncentracija brez učinka [2]).

Za izračun biorazpoložljivosti kovine v model vstavimo izmerjeno koncentracijo kovine, pH, DOC in koncentracijo kalcijevih ionov, iz podatkov nam model izračuna LP-OSK_{lokacija}, BioF, biorazpoložljivo koncentracijo kovine za lokacijo in razmerje RCR (angl. risk characterization ratio) na naslednji način:

Baza podatkov služi kot iskalna tabela, kjer se fizikalno-kemijski podatki lokacije primerjajo z vrednostmi iz baze podatkov. Najmanjša vrednost HC₅ dveh najpodobnejših vrednosti iz baze podatkov je osnova za izračun LP-OSK_{lokacija}, in sicer, kot je predpisano v navodilih za določitev vrednosti OSK [4], z uporabo varnostnega faktorja. Model nam nadalje izračuna razmerje BioF, med LP-OSK_{biorazpoložljiv} in LP-OSK_{lokacija}. Vrednost BioF je vedno manjša ali enaka 1, kadar je enaka 1, pomeni, da je kovina pod pogoji na lokaciji 100-odstotno biorazpoložljiva in takšna lokacija je opisana kot lokacija z »občutljivimi pogoji«. Model nadalje izračuna še biorazpoložljivo koncentracijo kovine na lokaciji, in sicer tako, da vrednost izmerjene koncentracije kovine pomnoži z BioF. Dodatno nam model izračuna tudi skladnost letne povprečne biorazpoložljive koncentracije kovine na lokaciji z LP-OSK_{biorazpoložljiv}, in sicer je kolona označena kot RCR. RCR se izračuna tako, da se letna povprečna biorazpoložljiva koncentracija kovine na lokaciji deli z LP-OSK_{biorazpoložljiv}. Kadar je vrednost za RCR večja od 1, je število označeno z rdečo, kar označuje, da je na lokaciji prisotno tveganje.

Pri uporabi uporabnikom prijaznih modelov za izračun biorazpoložljivosti je treba upoštevati validacijsko območje uporabe teh modelov, podobno kakor pri modelih BLM. Validacijsko območje modela bio-met je določeno za pH in kalcijeve ione.

2.2.3. Druga orodja za izračun biorazpoložljivosti, razvita za kadmij in svinec

Za izračun letnega povprečja biorazpoložljive koncentracije kovine v vodi na lokaciji so v okviru Vodne direktive za svinec in kadmij na razpolago enačbe, ki upoštevajo različne pogoje v vodi. Za ostale kovine in organokovinske komplekse ni na razpolago nobenega orodja (živo srebro, tributil kositrove spojine).

Za kadmij je treba upoštevati trdoto vode, pri čemer direktiva o OSK [5] vsebuje vrednosti LP-OSK za kadmij, določene za štiri različne tipe vode, glede na trdoto vode. Za izračun povprečne letne biorazpoložljive koncentracije svinca je v navodilih za upoštevanje biorazpoložljivosti kovin v vodi [8] in v Podatkih o izračunu OSK za svinec [12] na razpolago enostaven model, ki je sestavljen iz treh enačb. Model upošteva, da je letna povprečna biorazpoložljiva koncentracija svinca odvisna od koncentracije raztopljenega organskega ogljika (DOC). Pri izračunu z modelom je treba biti pozoren na to, ali smo glede na podatke o DOC, pH in trdoti znotraj validiranega območja modela.



$$LP-OSK_{lokacija} = LP-OSK_{biorazpoložljiv} + 1,2 \times (DOC - DOC_{referenčni}) \quad (1)$$

$LP-OSK_{lokacija}$	izračunan okoljski standard kakovosti na lokaciji, [g/L]
$LP-OSK_{biorazpoložljiv}$	biorazpoložljiv okoljski standard kakovosti, določen z uredbo [5], [g/L]
DOC	koncentracija raztopljenih organskih snovi [mg/L]
$DOC_{referenčni}$	povprečna vrednost DOC v ekotoksikoloških testih, ki znaša 1 mg/L

S pomočjo enačbe (1) na osnovi pogojev na lokaciji, tj. vrednosti DOC, določimo okoljski standard kakovosti, ki je značilen za mesto odvzema vzorca vode, torej $LP-OSK_{lokacija}$. Nato s pomočjo enačbe (2) izračunamo BioF, razmerje med $LP-OSK_{biorazpoložljiv}$ in $LP-OSK_{lokacija}$ [12].

$$BioF = LP-OSK_{biorazpoložljiv} / LP-OSK_{lokacija} \quad (2)$$

BioF faktor biorazpoložljivosti, [/]

Vrednost BioF je vedno manjša ali enaka 1. Kadar je enaka 1, pomeni, da je svinec pod pogoji na lokaciji 100-odstotno biorazpoložljiv in takšna lokacija je opisana kot lokacija z »občutljivimi pogoji«. Na koncu s pomočjo enačbe (3) izračunamo še biorazpoložljivo koncentracijo svinca na lokaciji, in sicer tako, da vrednost izmerjene koncentracije svinca pomnožimo z BioF:

$$\text{Letna povpr. biorazp. konc. svinca na lokaciji} = \text{izmerjena koncentracija svinca} \times BioF \quad (3)$$

3. ANALIZA VREDNOSTI LP-OSK, KI SE NANAŠAJO NA BIOLOŠKO RAZPOLOŽLJIVE KONCENTRACIJE

Nova direktiva o OSK (Direktiva 2013/39/ES) je uvedla biološko razpoložljive koncentracije kovin za celinske površinske vode za nikelj in svinec ($LP-OSK_{biorazpoložljiv}$), ki so nižje kot dosežanje vrednosti LP-OSK za ti dve kovini. $LP-OSK_{biorazpoložljiv}$ znaša 4 mg/L za nikelj in 1,2 mg/L za svinec. Pregledali in analizirali smo podatke monitoringa stanja rek za nikelj in svinec in ugotavljali skladnost z $LP-OSK_{biorazpoložljiv}$ v obdobju 2006–2012 ter preverili, kako uvedba $LP-OSK_{biorazpoložljiv}$ vpliva na kemijsko stanje rek. Da bi dobili vpogled v merilna mesta, ki so neskladna, smo preverjali letna povprečja meritev niklja in svinca z vrednostmi $LP-OSK_{biorazpoložljiv}$. Merilno mesto je v določenem letu neskladno, če je letno povprečje izmerjenih koncentracij kovine v vodi večje od $LP-OSK_{biorazpoložljiv}$. Pregledali in analizirali smo tudi podatke monitoringa stanja rek za dve posebni onesnaževali, baker in cink, in ugotavljali skladnost z $LP-OSK_{biorazpoložljiv}$ v obdobju 2006–2012. Za baker in cink imamo na razpolago tudi razvite modele BLM oziroma uporabnikom prijazne modele, kar nam omogoča izračun biološko razpoložljivih letnih povprečij koncentracij teh dveh kovin. Pri oceni skladnosti smo upoštevali, da je $LP-OSK_{biorazpoložljiv}$ 8,2 mg/L za baker in 52 mg/L za cink (vse obravnavane vode so imele trdoto > 100 mg/L $CaCO_3$).

Za izračun biološko razpoložljivih koncentracij smo sledili navodilom za oceno biorazpoložljivosti [8] in navodilom, predstavljenim v dokumentu o določitvi $LP-OSK_{biorazpoložljiv}$ za svinec

[12]. Za nikelj, baker in cink smo uporabili uporabnikom prijazen model, ki temelji na BLM, in sicer bio-met bioavailability tool v.2.3, za svinec pa smo uporabili enačbe (1), (2) in (3).

Za preračun izmerjenih koncentracij niklja, svinca, bakra in cinka na biorazpoložljive koncentracije v reki je eden izmed vhodnih podatkov izmerjena vrednost DOC. Organske snovi, raztopljene v vodi (DOC), vplivajo na biorazpoložljivost kovine v vodi, višja je vrednost DOC, manj je kovina biorazpoložljiva in s tem tudi manj strupena. Meritve DOC so se začele v Sloveniji v okviru monitoringa stanja rek izvajati v letu 2014, za leta 2006–2012 so na razpolago le izmerjene vrednosti TOC. V skladu z razpoložljivo literaturo [9] in posredovanimi podatki o dosedanjih hkratnih meritvah TOC in DOC iz monitoringa meddržavnih vodotokov za obdobje 2006–2011 (priloga 1) ocenjujemo, da skupni organski ogljik (TOC) v rekah v Sloveniji vsebuje okoli 80 % raztopljenih organskih snovi (DOC).

DOC smo v izračunih z modelom bio-met in enačbo (2) določili kot 80 % vrednosti TOC, saj menimo, da lahko z uporabo ocenjene vrednosti DOC realneje ocenimo skladnost izračunanih biološko razpoložljivih koncentracij niklja v vodi z $LP-OSK_{biorazpoložljiv}$. V primeru uporabe višjih vrednosti TOC lahko namreč pričakujemo manj preseganj $LP-OSK_{biorazpoložljiv}$, ob uporabi dejanske izmerjenih vrednosti DOC pa bi se lahko izkazalo, da so izračunane biološko razpoložljive vrednosti niklja v vodi višje. S tem smo zagotovili, da naš izračun ni podcenil vpliva uvedbe $LP-OSK_{biorazpoložljiv}$ na kemijsko stanje rek. Potrditev ocenjene vrednosti najdemo v okviru Vodne direktive narejeni raziskavi na Švedskem [1] in tudi v evropski oceni tveganja (EU-RAR) za baker [3]. Ocenjujemo, da je uporabljen izračun za DOC realen in da smo s pomočjo ocene, da DOC predstavlja 80 % izmerjene vrednosti TOC v celinski površinski vodi, omogočili zanesljivo oceniti skladnost podatkov monitoringa za izbrane kovine.

Podatke smo analizirali v dveh korakih [8]:

1. korak: preverjanje skladnosti izmerjenih koncentracij kovine

Preverili smo skladnost podatkov monitoringa stanja rek v obdobju 2006–2012, natančneje skladnost letnih povprečij meritev niklja, svinca, bakra in cinka z $LP-OSK_{biorazpoložljiv}$ za te kovine, in izločili vse podatke, ki presegajo $LP-OSK_{biorazpoložljiv}$ (izmerjeno letno povprečje koncentracije kovine > $LP-OSK_{biorazpoložljiv}$).

2. korak: preverjanje skladnosti biorazpoložljivih koncentracij kovine

Vsa neskladna letna povprečja izmerjenih koncentracij niklja, bakra in cinka v vodi smo preračunali z uporabnikom prijaznim modelom bio-met bioavailability tool (poglavje 3.4) in tako dobili izračunana letna povprečja biološko razpoložljivih koncentracij, za svinec smo za preračun uporabili enačbe (1), (2) in (3).

Za morsko vodo modeli oziroma enačbe za vrednotenje biorazpoložljivih koncentracij niso razviti. Zato se za oceno skladnosti podatkov monitoringa morja uporabljajo izmerjene raztopljene koncentracije, ki jih skladno z navodili Vodne direktive primerjamo z $LP-OSK$ in $NDK-OSK$, brez upoštevanja biorazpoložljivosti.



3.1. Analiza letnih povprečnih koncentracij niklja v vodi in skladnost z LP-OSK_{biorazpoložljiv}

V 1. koraku smo preverili skladnost podatkov monitoringa stanja rek za nikelj v obdobju 2006–2012 (baza podatkov monitoringa površinskih vod ARSO). Preverjali smo skladnost letnih povprečij meritev niklja z LP-OSK_{biorazpoložljiv}, katerega vrednost je določena v novi direktivi o OSK [5] in znaša 4 µg/L. Ugotovili smo, da 3 letne povprečne izmerjene koncentracije niklja v vodi na 3 merilnih mestih presegajo LP-OSK_{biorazpoložljiv} za nikelj (Kobilanski potok, Kobilje, Velika Krka, Hodoš in Temenica, Grm). Vrednosti LP-OSK_{biorazpoložljiv} so bile presežene v letih 2008 in 2011.

V 2. koraku smo za izračun letnih povprečij biološko razpoložljivih koncentracij niklja uporabili uporabnikom prijazen model, ki temelji na BLM, bio-met bioavailability tool v.2.3. Podatke s 3 merilnih mest, ki presegajo LP-OSK_{biorazpoložljiv}, smo vstavili v model bio-met za oceno biorazpoložljivosti, ki nam je izračunal letne povprečne biorazpoložljive koncentracije niklja.

Po izračunu letnega povprečja biorazpoložljive koncentracije niklja v vodi z modelom bio-met je ostalo le eno merilno mesto, kjer je vrednost standarda še vedno presežena, in sicer Temenica, Grm v letu 2008 (4,4 µg/L). Na tem merilnem mestu znaša pH-vrednost 8, koncentracija DOC pa je nekoliko nižja, in sicer 1,8 mg/L. Prisotni so t. i. »občutljivi pogoji«, kjer je biološko razpoložljiva koncentracija enaka koncentraciji raztopljenega niklja v vodi. V tem primeru lahko v skladu z navodili [8] v 3. koraku ugotavljanja skladnosti uporabimo lokalne koncentracije ozadja niklja ali model BLM za izračun biorazpoložljive koncentracije niklja.

3.2. Analiza letnih povprečnih koncentracij svinca v vodi in skladnost z LP-OSK_{biorazpoložljiv}

V 1. koraku smo preverili skladnost podatkov monitoringa stanja rek za svinec v obdobju 2006–2012 (vir ARSO). Preverjali smo skladnost letnih povprečij meritev niklja z LP-OSK_{biorazpoložljiv}, katerega vrednost je določena v novi direktivi o OSK [5] in znaša 1,2 µg/L.

Ugotovili smo, da 10 letnih povprečnih izmerjenih koncentracij svinca v vodi na 3 merilnih mestih presegajo LP-OSK_{biorazpoložljiv} za svinec (Meža, Podklanc, Sotla, Rogaška Slatina, Koren, Nova Gorica). Vrednosti LP-OSK_{biorazpoložljiv} so bile presežene v letih 2007, 2008, 2009, 2011 in 2012.

V 2. koraku smo za izračun letnih povprečij biološko razpoložljivih koncentracij svinca uporabili model za izračun letnih povprečnih biorazpoložljivih koncentracij svinca s pomočjo enačb (1), (2) in (3). Podatke s 3 merilnih mest, ki presegajo LP-OSK_{biorazpoložljiv}, smo vstavili v enačbe za oceno biorazpoložljivosti in tako izračunali letne povprečne biorazpoložljive koncentracije svinca. Po izračunu letnega povprečja biorazpoložljive koncentracije svinca v vodi s pomočjo enačb (1), (2) in (3) so vsa merilna mesta skladna z LP-OSK_{biorazpoložljiv} za svinec.

3.3. Analiza letnih povprečnih koncentracij bakra v vodi in skladnost z LP-OSK_{biorazpoložljiv}

V 1. koraku smo preverili skladnost podatkov monitoringa stanja rek za baker v obdobju 2006–2012 (baza podatkov monitoringa površinskih vod ARSO). Preverjali smo skladnost letnih povprečij meritev bakra z LP-OSK_{biorazpoložljiv}, ki znaša 8,2 µg/L. Ugotovili smo, da 2 letni povprečni izmerjeni koncentraciji niklja v vodi na 1 merilnem mestu presegata LP-OSK_{biorazpoložljiv} za baker (Koren, Nova Gorica). Vrednosti LP-OSK_{biorazpoložljiv} so bile presežene v letih 2007 in 2011.

V 2. koraku smo za izračun letnih povprečij biološko razpoložljivih koncentracij bakra uporabili uporabnikom prijazen model, ki temelji na BLM, bio-met bioavailability tool v.2.3. Podatke z 1 merilnega mesta, ki presegajo LP-OSK_{biorazpoložljiv}, smo vstavili v bio-met model za oceno biorazpoložljivosti, ki nam je izračunal letne povprečne biorazpoložljive koncentracije bakra. Po izračunu letnega povprečja biorazpoložljive koncentracije bakra v vodi z modelom bio-met so vsa merilna mesta skladna z LP-OSK_{biorazpoložljiv} za baker.

3.4. Analiza letnih povprečnih koncentracij cinka v vodi in skladnost z LP-OSK_{biorazpoložljiv}

V 1. koraku smo preverili skladnost podatkov monitoringa stanja rek za cink v obdobju 2006–2012 (baza podatkov monitoringa površinskih vod ARSO). Preverjali smo skladnost letnih povprečij meritev cinka z LP-OSK_{biorazpoložljiv}, ki znaša 52 µg/L (na vseh merilnih mestih je trdota > 100 mg/l CaCO₃). Ugotovili smo, da 8 letnih povprečnih izmerjenih koncentracij cinka v vodi na 3 merilnih mestih presegajo LP-OSK_{biorazpoložljiv} za cink (Voglažna, Celje, Hudinja, Celje in Temenica, Grm). Vrednosti LP-OSK_{biorazpoložljiv} so bile presežene v letih 2006, 2007, 2008, 2009, 2011 in 2012.

V 2. koraku smo za izračun letnih povprečij biološko razpoložljivih koncentracij cinka uporabili uporabnikom prijazen model, ki temelji na BLM, bio-met bioavailability tool v.2.3. Podatke s 3 merilnih mest, ki presegajo LP-OSK_{biorazpoložljiv}, smo vstavili v model bio-met za oceno biorazpoložljivosti, ki nam je izračunal letne povprečne biorazpoložljive koncentracije cinka.

Po izračunu letnega povprečja biorazpoložljive koncentracije cinka v vodi z modelom bio-met sta le dve povprečni biorazpoložljivi letni koncentraciji cinka skladni z LP-OSK_{biorazpoložljiv} za cink, in sicer sta obe na merilnem mestu Temenica, Grm v letih 2008 in 2011. 3 merilna mesta s 6 letnimi povprečnimi koncentracijami cinka presegata LP-OSK_{biorazpoložljiv} za cink, in sicer Voglažna, Celje v letih 2006 in 2008, Hudinja, Celje v letih 2007, 2008 in 2009 in Temenica, Grm v letu 2012 (57,3–493 µg/L).

Za 4 letne povprečne letne koncentracije cinka na dveh merilnih mestih je vrednost pH zunaj validiranega območja modela. Model bio-met nam v teh primerih izračuna biorazpoložljivo vrednost letne koncentracije z upoštevanjem pH, ki je znotraj validacijskega območja modela, torej pH = 8. Tako izračunana vrednost biorazpoložljive koncentracije je nižja od izmer-



jene koncentracije cinka v vodi. Vendar je v tem primeru treba upoštevati navodilo modela bio-met [16], ki pravi, da je v takšnih primerih izmerjena koncentracija kovine v vodi enaka biorazpoložljivi koncentraciji kovine v vodi. V zgoraj ugotovljenih primerih neskladnosti lahko v skladu z navodili [8] v 3. koraku ugotavljanja skladnosti uporabimo lokalne koncentracije ozadja cinka ali/in uporabo modela BLM za izračun biorazpoložljive koncentracije cinka.

4. ZAKLJUČEK

V prispevku smo predstavili pomen biorazpoložljive koncentracije kovin v vodi v okviru Vodne direktive, razložili delovanje modelov BLM in uporabnikom prijaznih modelov za oceno biorazpoložljivosti kovin v vodi. Pri izračunu letnih povprečnih biorazpoložljivih koncentracij niklja, bakra in cinka v vodi smo se odločili za uporabo modela bio-met bioavailability tool v.2.3, ki je javno dostopen in ima manj lažno pozitivnih vrednosti kot drug javno dostopen model PNEC-pro. Predstavili smo tudi model s tremi enačbami, s pomočjo katerih smo za svinec na osnovi podatkov na lokaciji določili letno povprečno biorazpoložljivo koncentracijo.

Nadalje smo izvedli analizo LP-OSK_{biorazpoložljiv} za nikelj, svinec, baker in cink in preverili, kako uvedba letnih povprečnih biološko razpoložljivih koncentracij vpliva na skladnost s standardom LP-OSK_{biorazpoložljiv} za te kovine. Pri tem smo izhajali iz podatkov monitoringa stanja rek za obdobje 2006–2012 in podatkov o meritvah TOC in DOC v monitoringu meddržavnih vodotokov 2006–2011. Na osnovi teh podatkov smo ocenili, da znaša delež DOC glede na TOC okoli 80 %.

Za izračun letnih povprečnih biorazpoložljivih koncentracij niklja, bakra in cinka smo uporabili podatke o koncentracijah teh kovin, DOC, kalcijevih ionov in pH-vrednosti, ki smo jih vstavili v model bio-met. Od 3 letnih povprečnih izmerjenih koncentracij niklja s 3 merilnih mest, ki presegajo LP-OSK_{biorazpoložljiv} za nikelj, je po izračunu letnih povprečnih biorazpoložljivih koncentracij niklja le še 1 presegalo standard LP-OSK_{biorazpoložljiv} (Temenica, Grm, 2008). Za natančnejši izračun biorazpoložljive koncentracije v tem primeru priporočamo izvedbo 3. koraka ocene skladnosti [8], pri čemer lahko uporabimo koncentracije naravnega ozadja niklja na tej lokaciji in/ali ponovimo izračun biorazpoložljivih koncentracij z modelom BLM. Dve letni povprečni koncentraciji bakra z 1 merilnega mesta, ki presegata LP-OSK_{biorazpoložljiv} za baker po izračunu letnih povprečnih biorazpoložljivih koncentracij bakra, ne presegata več LP-OSK_{biorazpoložljiv} za baker. Od 8 letnih povprečnih koncentracij cinka s 3 merilnih mest, ki presegajo LP-OSK_{biorazpoložljiv} za cink, je po izračunu letnih povprečnih biorazpoložljivih koncentracij cinka ostalo 6 neskladnih letnih povprečnih koncentracij cinka s 3 merilnih mest, in sicer Voglajna, Celje v letih 2006 in 2008, Hudinja, Celje v letih 2007, 2008 in 2009 in Temenica, Grm v letu 2012. Za vsa neskladna merilna mesta priporočamo izvedbo 3. koraka ugotavljanja skladnosti [8], in sicer uporabo lokalne koncentracije ozadja cinka ali/in uporabo modela BLM za izračun biorazpoložljive koncentracije cinka.

Za izračun letnih povprečnih biorazpoložljivih koncentracij svinca smo uporabili podatke o koncentracijah svinca in DOC, ki smo jih vstavili v enačbe (1), (2) in (3), predstavljene v poglavju 2.2.3. 10 letnih povprečnih koncentracij svinca s 3 merilnih mest, ki presegajo

LP-OSK_{biorazpoložljiv} za svinec, je po izračunu letnih povprečnih biorazpoložljivih koncentracij svinca z enačbami skladnih s standardom LP-OSK_{biorazpoložljiv}. Kljub temu da je DOC za 4 letne povprečne biorazpoložljive koncentracije svinca z merilnega mesta Koren, Nova Gorica, (2007, 2008, 2009 in 2011) zunaj območja modela, saj znaša več kot 17 mg/L, smo sledeč navodilom [8] lahko realno ocenili tveganje na lokaciji.

Z izvedbo naloge smo zagotovili nadgradnjo na področju vrednotenja okoljskih standardov za kovine in njihove spojine. Strokovne podlage bodo omogočile uvedbo zahtev Direktive 2013/39/ES [5], ki se nanašajo na biološko razpoložljive koncentracije snovi (LP-OSK_{biorazpoložljiv}), in ustrezno upoštevanje naravnega ozadja, torej koncentracij kovin oziroma njihovih spojin, ki se v okolju pojavljajo po naravni poti, brez vpliva človekovega delovanja.

LITERATURA IN VIRI

1. Cousins, A.P., Jönsson, A., Iverfeldt, Å.: Testing the Biotic Ligand Model for Swedish surface water conditions, 2009.
2. European Chemicals Agency: Guidance on information requirements and chemical safety assessment Chapter R.10 : Characterisation of dose [concentration] -response for environment May 2008, Helsinki, Finland, 2008.
3. European Communities: EU Risk Assessment Report. Copper, Copper(II) sulphate pentahydrate, Copper(I) oxide, Copper(II)oxide, Dicopper chloride trihydroxide, Brussels, 2008.
4. Evropska komisija: CIS – Navodilo št. 27, Tehnično navodilo za določanje okoljskih standardov kakovosti, Bruselj, 2011.
5. Evropski parlament in Svet ES: Direktiva Evropskega parlamenta in Sveta 2013/39/ES, Evropski parlament in Svet EU, 2013, str. 1–17.
6. Evropski parlament in Svet: Direktiva Evropskega parlamenta in Sveta 2000/60/ES z dne 23. oktobra 2000 o določitvi okvira za ukrepe Skupnosti na področju vodne politike, Uradni list Evropske unije L327/1, 2000, str. 275–346.
7. Evropski parlament in Svet: Uredba (ES) št. 1907/2006 Evropskega parlamenta in Sveta z dne 18. decembra 2006 o registraciji, evalvaciji, avtorizaciji in omejevanju kemikalij (REACH), Uradni list Evropske unije L396, 2006, str. 1–849.
8. Merrington, G.: Technical Guidance to Implement Bioavailability-Based EQS for Metals, 2014.
9. Niemirycz, E., Gozdek, J.: Variability of Organic Carbon in Water and Sediments of the Odra River and Its Tributaries, 2006, 15 (4), str. 557–563.
10. Santore, R.C., Di Toro, D.M., Paquin, P.R., Allen, H.E., Meyer, J.S.: Biotic ligand model of the acute 1747 toxicity of metals, 2. Application to acute copper toxicity in freshwater fish and Daphnia, Environ Toxicol Chem., 2001, 20, str. 2397–2402.
11. Sokal, R.R., Rohlf, F.J.: Biometry. Third Edit, New York, W. H. Freeman and Company, 1995.
12. United Kingdom and SCHER, Lead and its compounds EQS draft dossier 20110124-Voluntary European Union Risk Assessment Report, 2011.
13. Van Vlaardingen, P., Traas, T.P., Wintersen, A.M., Aldenberg, T.: RIVM Report 601501028/2004: ETX 2.0 A Program to Calculate Hazardous Concentrations and Fraction Affected, Based on Normally Distributed Toxicity Data. Bilthoven, the Netherlands, RIVM, 2004, dostopno na spletni strani <http://rivm.openrepository.com/rivm/bitstream/10029/9005/1/601501028.pdf>.

14. Vink, J., Verschoor, A.: Biotic Ligand Models: availability, performance and applicability for water quality assessment, Delft, The Netherlands, 2010.
15. WCA Chemical Risk Assessment & Environmental Consultancy, dostopno na spletni strani <http://www.wca-environment.com/>.
16. WCA Environment, Bio-met Bioavailability Tool User Guide (version 2.3), 2013.