



ZAVOD ZA ZDRAVSTVENO VARSTVO MARIBOR

Prvomajska ulica 1, 2000 Maribor

<http://www.zzv-mb.si>

INŠTITUT ZA VARSTVO OKOLJA

Telefon: **(02) 4500170**

Telefaks: **(02) 4500227**

E-pošta: ivo@zzv-mb.si

ID za DDV: **SI30447046**

Številka transakcijskega računa: **01100-6030926630**



06/2006/PR06MOP_PROJDRAVA_POR2

**CRP: PRIPRAVA OKOLJSKIH STANDARDOV ZA KEMIJSKE SNOVI V
VODNEM OKOLJU
POROČILO II. FAZE PROJEKTA: DOLOČITEV OKOLJSKIH STANDARDOV KAKOVOSTI
ZA VODNO OKOLJE RELEVANTNIH SNOVI**

Maribor, november 2006

Naslov: CRP: priprava okoljskih standardov za kemijske snovi v vodnem okolju poročilo II faze projekta: določitev okoljskih standardov kakovosti za vodno okolje relevantnih snovi

Izvajalec: Zavod za zdravstveno varstvo Maribor
INŠTITUT ZA VARSTVO OKOLJA
Prvomajska ulica 1, 2000 MARIBOR
Transakcijski račun: 01100-6030926630
ID za DDV: SI30447046

Naročnik: MINISTRSTVO ZA OKOLJE IN PROSTOR
Dunajska 48
1000 LJUBLJANA

Številka naloge: 40/666-05
Delovni nalog: pogodba št. 3311-04-828911 in aneks št. 1 k pogodbi
z dne 05.05.2005 – št. projekta V1-0911
Šifra dejavnosti: 1547

Referenčni izvod: **DA**

Nosilec: Boris Kolar, univ.dipl.,biol.

Izvajalec naloge: Mojca Kos Durjava, univ. dipl. inž. kem. tehnol.

Zunanji sodelavci: Anja Derksen, Grontmij Aqua Sence, NL
Froukje Balk, Royal Haskoning, NL
Willie Peijnenburg, RIVM, NL

Maribor, 29.11.2006

TEHNOLOGIJE OKOLJA
Vodja:

INŠTITUT ZA VARSTVO OKOLJA
Predstojnik:

mag. Emil Žerjal, univ.dipl.inž.kem.tehnol.

Stanko Brumen, univ.dipl.inž.kem.inž., spec

GESLOVNIK

AA - QS	Annual Average - Quality Standard; okoljski standard za povprečno letno koncentracijo snovi v vodi
AMPS	Analysis and Monitoring of Priority Substances; Strokovna skupina EU za analizo in monitoring prednostnih snovi
ARSO	Agencija RS za okolje
COMMPS	COmbined Monitoring based and Modelling based Priority Settings procedure; postopek razvrščanja snovi glede na njihovo relevantnost za vodno okolje
BC	Background Concentration; koncentracija ozadja
DBT	Dibutilkositrove spojine
ECB	European chemicals bureau; Evropski urad za kemikalije
EUSES	European Uniform System for the Evaluation of Substances; računalniško orodje za modeliranje ocene tveganja za človeka in okolje;
TPHCWG	Total Petroleum HydroCarbon Criteria Working Group; Strokovna skupina v ZDA, v njej sodelujejo znanstveniki iz industrije, vladnih služb in univerz
LAS	Linearni alkilbensulfonati; anionski detergenti
LOD	Analitska meja zaznave
MAC-QS	Maximum Allowable Concentration – Quality Standard; maksimalna dovoljena koncentracija snovi v vodi
Metabolit	Snov, ki nastane iz izhodiščne snovi s transformacijo
NRS	Nacionalno relevantne snovi
OC	Organic Carbon; organski ogljik
PNEC	Predicted-No-Effect-Concentration; predvidena koncentracija snovi pri kateri se še ne izkaže učinek
Priloga I	Priloga I pesticidne direktive (Direktiva 91/414/EEC)
PS	Prednostne snovi
QS	Quality Standard; okoljski standard
RCR	Risk Characterisation Ratio; količnik tveganja
SP	Skupinski parameter
SSD	Species Sensitivity Distribution; porazdelitev občutljivosti vrst – statistična metoda
Seznam I	Seznam I Direktive 76/464/EEC(direktiva o izpustih nevarnih snovi v vodno okolje)
Seznam prednostnih snovi	33 snovi in skupin prioriternih in prioriternih nevarnih snovi za področje voda v Evropski Uniji
TBT	Trybutyltin; tributilkositrove spojine
TGD	Technical-Guidance-Document; dokument tehničnih navodil za oceno tveganja za nove in obstoječe kemikalije ter biocide
TPH	Total Petroleum Hydrocarbons; mineralna olja (skupni ogljikovodiki na osnovi nafte)
ZZV Maribor	Zavod za zdravstveno varstvo Maribor

V poročilu smo uporabljali angleška imena za kemijske snovi zaradi lažjega manipuliranja pri ustvarjanju in kasnejšem vrednotenju teksta.

KAZALO VSEBINE

	Stran
1 UVOD	6
2 REZULTAT PRVE FAZE PROJEKTA: SEZNAM ZA VODNO OKOLJE RELEVANTNIH SNOVI Z NAMENOM PRIPRAVE OKOLJSKIH STANDARDOV	6
3 REZULTAT DRUGE FAZE: DOLOČITEV MEJNIH VREDNOSTI ZA OKOLJSKE STANDARDE ZA VODNO OKOLJE RELEVANTNIH SNOVI	9
3.1 Določitev okoljskih standardov za skupino PS	9
3.2 Metodologija določitve mejnih vrednosti za okoljske standarde za skupino NRS	10
3.3 Določitev koncentracij ozadja za kovine	14
4 PREGLED MEJNIH VREDNOSTI ZA OKOLJSKE STANDARDE ZA VODNO OKOLJE	17
5 DISKUSIJA	
6 ZAKLJUČEK	28
7 LITERATURA	29
8 PRILOGE	31
Priloga 1: Poročili inštituta za vode RS (15 strani)	32
Priloga 2: Poročila (Summary Reports) o določitvi mejnih vrednosti za posamezne snovi iz skupine NRS (125 strani)	33

KAZALO TABEL

	Stran
Tabela 1: Seznam za vodno okolje relevantnih snovi	6
Tabela 2: Varnostni faktorji za določitev AA-QS	11
Tabela 3 a: Statistična analiza meritev kovin iz seznama PS in NRS monitoringa površinskih vod	15
Tabela 3 b: Statistična analiza meritev kovin iz seznama PS in NRS monitoringa sedimenta	15
Tabela 3 c: Statistična analiza meritev kovin iz seznama PS in NRS monitoringa površinskih vod za območje Mežiške doline in za območje Idrije	16
Tabela 3 d: Statistična analiza meritev kovin iz seznama PS in NRS monitoringa sedimenta za območje Mežiške doline in za območje Idrije	17
Tabela 4 a: Okoljski standardi za površinske vode za skupino snovi iz PS (brez kovin)	17
Tabela 4 b: Seznam snovi iz seznama PS z vrednostmi $\log K_{SED} \geq 3$ (brez kovin)	18
Tabela 5 a: Mejne vrednosti za okoljske standarde za površinske vode za snovi iz seznama NRS (brez kovin)	19
Tabela 5 b: Mejne vrednosti za okoljske standarde za mineralna olja (TPH) v vodi, razvrščeni glede na TPHCWG metodo	20
Tabela 5 c: Mejne vrednosti za okoljske standarde za sediment za snovi iz seznama NRS (brez kovin)	21
Tabela 5 d: Mejne vrednosti za okoljske standarde za mineralna olja (TPH) v sedimentu (5 % OC), razvrščeni glede na TPHCWG metodo	22
Tabela 6 a: Mejne vrednosti za okoljske standarde za površinske vode za kovine iz seznama PS in NRS	23
Tabela 6 b: Primerjava vrednosti koncentracij ozadja za površinske vode za kovine iz seznama PS in NRS za Slovenijo, Nizozemsko in Nemčijo	24
Tabela 6 c: Mejne vrednosti za okoljske standarde za sediment za kovine iz seznama NRS in seznam kovin iz PS	25
Tabela 6 d: Koncentracije ozadja za sediment za kovine iz seznama PS in NRS	25

1 UVOD

Poročilo je v skladu s pogodbo št. 3311-04-828911 o izvajanju in financiranju raziskovalnega projekta št. V1-0911 »Priprava okoljskih standardov za kemijske snovi v vodnem okolju« v okviru Ciljnega raziskovalnega programa »Konkurenčnost Slovenije 2001-2006«. Namen naloge je izpolniti pogoje za implementacijo Direktive 2000/60/EC¹⁰ (v nadaljevanju Vodna direktiva). V prvi fazi projekta smo sestavili seznam relevantnih snovi za vodno okolje, pri čemer smo obstoječ seznam nevarnih snovi¹ metodološko ovrednotiti in dopolnili. V drugi fazi smo določili mejne vrednosti kot predlog okoljskih standardov za vodno okolje za kemijske snovi s seznama. Mejne vrednosti za kemijske snovi so strokovna podlaga za sprejetje okoljskih standardov.

2 REZULTAT PRVE FAZE PROJEKTA: SEZNAM ZA VODNO OKOLJE RELEVANTNIH SNOVI Z NAMENOM PRIPRAVE OKOLJSKIH STANDARDOV

Seznam za vodno okolje relevantnih snovi, pripravljen v prvi fazi projekta, je sestavljen iz 33 snovi in skupin snovi iz prioritete liste¹⁸ ter osmih nevarnih snovi s seznama I Direktive 76/464 EEC¹¹. V nadaljnjem besedilu označujemo te snovi kot prednostne snovi (PS). Na osnovi kriterijev izpostavljenosti, nevarnih lastnosti za človeka in okolje, smo na seznam vključili 42 nacionalno relevantnih snovi (NRS).

Tabela 1: Seznam za vodno okolje relevantnih snovi

	CAS št.	Snov	PS, NRS
1	95-63-6	1,2,4-Trimethylbenzene	NRS
2	107-06-2	1,2-Dichloroethane	PS
3	108-67-8	1,3,5-Trimethylbenzene (Mesitylene)	NRS
4	2682-20-4	2-Methyl-4-isothiazolin-3-one	NRS
5	26172-55-4	5-Chloro-2-methyl-4-isothiazolin-3-one	NRS
6	15972-60-8	Alachlor	PS
7	309-00-2	Aldrin	PS
8	7664-41-7	Ammonia (as NH ₃)	NRS
9	120-12-7	Anthracene	PS

	CAS št.	Snov	PS, NRS
10	7440-36-0	Antimony and its compounds	NRS
11	7440-38-2	Arsenic and its compounds	NRS
12	1912-24-9	Atrazine	PS
13	71-43-2	Benzene	PS
14	80-05-7	Bisphenol-A	NRS
15	7440-43-9	Cadmium and its compounds	PS
16	133-06-2	Captan	NRS
17	56-23-5	Carbontetrachloride	PS
18	470-90-6	Chlorfenvinphos	PS
19	85535-84-8	Chloroalkanes, C10-13	PS
20	15545-48-9	Chlorotoluron	NRS
21	2921-88-2	Chlorpyrifos	PS
22	7440-47-3	Chromium and its compounds	NRS
23	7440-48-4	Cobalt and its compounds	NRS
24	7440-50-8	Copper and its compounds	NRS
25	57-12-5	Cyanide	NRS
26	117-81-7	Di-(2-ethylhexyl)-phthalate (DEHP)	PS
27	333-41-5	Diazinon	NRS
28	84-74-2	Dibutyl phthalate	NRS
29	/	Dibutyltin compounds	NRS
30	75-09-2	Dichloromethane	PS
31	50-29-3	DDT (DDD+DDE)	PS
32	60-57-1	Dieldrin	PS
33	330-54-1	Diuron	PS
34	115-29-7	Endosulfan	PS
35	72-20-8	Endrin	PS
36	106-89-8	Epichlorhydrin	NRS
37	206-44-0	Fluoranthene	PS
38	16984-48-8	Fluorides	NRS
39	133-07-3	Folpet	NRS
40	50-00-0	Formaldehyde	NRS
41	1071-83-6	Glyphosate	NRS
42	118-74-1	Hexachlorobenzene	PS
43	87-68-3	Hexachlorobutadiene	PS
44	608-73-0	Hexachlorocyclohexane	PS
45	67-72-1	Hexachloroethane	NRS
46	465-73-6	Isodrin	PS
47	34123-59-6	Isoproturon	PS
48	7439-92-1	Lead and its compounds	PS
49	/	Linear alkylbenzene sulfonates (LAS)	NRS
50	8018-01-7	Mankozeb	NRS
51	7439-97-6	Mercury and its compounds	PS

	CAS št.	Snov	PS, NRS
52	9006-42-2	Metiram	NRS
53	7439-98-7	Molibdenium and its compounds	NRS
54	91-20-3	Naphthalene	PS
55	110-54-3	n-Hexane	NRS
56	7440-02-0	Nickel and its compounds	PS
57	14797-65-0	Nitrites (as NO ₂)	NRS
58	25154-52-3	Nonylphenols	PS
59	1806-26-4	Octylphenols	PS
60	1336-36-3	PCBs	NRS
	7012-37-5	PCB28	NRS
	35693-99-3	PCB52	NRS
	37680-73-2	PCB101	NRS
	31508-00-6	PCB118	NRS
	35065-28-2	PCB138	NRS
	35065-27-1	PCB153	NRS
	35065-29-3	PCB180	NRS
61	40487-42-1	Pendimethalin	NRS
62	32534-81-9	Pentabromobiphenylether	PS
63	608-93-5	Pentachlorobenzene	PS
64	87-86-5	Pentachlorophenol	PS
65	108-95-2	Phenol	NRS
66	/	Phenolindex	NRS
67	not applicable	Polyaromatic hydrocarbons (PAH)	PS
	50-32-8	Benzo(a)pyrene	
	205-99-2	Benzo(b)fluoranthene	
	191-24-2	Benzo(ghi)perylene	
	207-08-9	Benzo[k]fluoranthene	
	193-39-5	Indeno(1,2,3-cd)pyrene	
68	/	Propylene urea (PU)	NRS
69	7782-49-2	Selen	NRS
70	122-34-9	Simazine	PS
71	87392-12-9	S-metolachlor	NRS
72	5915-41-3	Terbutylazine	NRS
73	127-18-4	Tetrachloroethylene	PS
74	108-88-3	Toluene	NRS
75	/	Total Petroleum Hydrocarbons (TPH)	NRS
76	688-73-3	Tributyltin compounds	PS
77	12002-48-1	Trichlorobenzenes	PS
78	79-01-6	Trichloroethylene	PS
79	67-66-3	Trichloromethane (Chloroform)	PS
80	3380-34-5	Triclosane (2,4,4'-Trichloro-2-hydroxydiphenyl ether)	NRS

	CAS št.	Snov	PS, NRS
81	1582-09-8	Trifluralin	PS
82	1330-20-7	Xylenes	NRS
83	7440-66-6	Zinc and its compounds	NRS

3 REZULTAT DRUGE FAZE: DOLOČITEV MEJNIH VREDNOSTI ZA OKOLJSKE STANDARDE ZA VODNO OKOLJE RELEVANTNIH SNOVI

Cilj 2. faze projekta je določitev mejnih vrednosti, kot strokovne podlage okoljskih standardov za skupino NRS in določitev koncentracije ozadja za vse kovine iz seznama za vodno okolje relevantnih snovi.

Nalogo smo smiselno razširili in določili:

- AA-QS (Annual Average-Quality Standard): mejne vrednosti za posamezne okoljske standarde za povprečno letno koncentracijo snovi v vodi
- MAC-QS (Maximum Allowable Concentration-Quality Standard): mejne vrednosti za posamezne maksimalne dovoljene koncentracije snovi v vodi
- AA-QS in MAC-QS za sediment
- Koncentracije ozadja za kovine v vodi in v sedimentu.

3.1 Določitev okoljskih standardov za skupino PS

Evropska komisija je za skupino PS pripravila predlog okoljskih standardov za površinske vode, ki ga povzemamo v Tabeli 4 a (brez kovin). V tabeli 4 b je seznam snovi iz skupine PS (brez kovin), za katere je potrebno pripraviti mejne vrednosti za okoljske standarde za sediment. Kot merilo za uvrstitev snovi na seznam za sediment velja logaritem porazdelitvenega koeficienta sediment/voda $\log K_{SED} \geq 3$ (glej poglavje 3.2; Mejne vrednosti za sediment)⁵. Mejne vrednosti za okoljske standarde za kovine iz skupine PS v vodi smo povzeli v tabeli 6 a, seznam kovin iz

skupine PS, za katere je potrebno pripraviti mejne vrednosti za okoljske standarde v sedimentu, pa je del tabele 6 c.

3.2 Metodologija določitve mejnih vrednosti za okoljske standarde za skupino NRS

Osnova za okoljske standarde so tiste najvišje koncentracijske mejne vrednosti za onesnaževala, pri katerih je še zagotovljeno varovanje strukture in funkcije vodnega ekosistema. Velja, da so pri tako določenih mejnih vrednostih okoljska tveganja zaradi vnosa onesnaževal sprejemljiva. Kriterij sprejemljivosti je zaščita 95% vseh vrst v obravnavanem okolju (v vodi oziroma v sedimentu), pri čemer so upoštevane vrste vsaj treh trofičnih nivojev. Metodologija za določitev mejnih vrednosti v EU^{4,5} je enaka metodi za določitev »predvidena koncentracija snovi pri kateri se še ne izkaže učinek« (PNEC – Predicted No Effect Concentration), ki se uporablja pri oceni tveganja za (nove in obstoječe) kemikalije, biocide in fitofarmacevtska sredstva⁶.

Mejne vrednosti temeljijo na rezultatih testov strupenosti za vodne organizme. Podatki o strupenih učinkih posamezne kemijske snovi so omejeni in jih skoraj nikoli ni dovolj, da bi iz njih neposredno ugotovili okoljsko koncentracijo, pri kateri bo zaščiteno 95% vseh izpostavljenih vrst.

Glede na učinek metodologija določitve mejnih vrednosti za okoljske standarde ločuje dva sklopa:

- MAC-QS, maksimalna dovoljena koncentracija je mejna vrednost, ki vrste ščiti pred akutnimi negativnimi učinki onesnaževala. MAC-QS je določena na osnovi podatkov o akutni strupenosti (rezultati so EC₅₀, LD₅₀) in varnostnega faktorja.
- AA-QS, povprečna letna koncentracija je mejna vrednost, ki vrste ščiti tako pred akutnimi, kot tudi pred dolgodobnimi negativnimi učinki onesnaževala. AA-QS je določena na osnovi pričakovanih ali ugotovljenih dolgodobnih negativnih učinkov (rezultati so podani kot NOEC - No Observed Effect Concentration) in varnostnega faktorja.

Za premostitev verjetnosti pojavljanja neznanih učinkov vsled pomanjkanja podatkov uporabimo varnostni faktor (AF-assessment factor). Metodologija za oceno tveganja predvideva varnostne faktorje med 1 in 1000 (tabela 2), enake varnostne faktorje pa predvideva tudi metodologija za

določitev mejnih vrednosti za AA-QS. Z izbranim AF delimo najnižjo ekotoksikološko vrednost in tako zagotovimo sprejemljivo majhno verjetnost, da bo pričakovana mejna koncentracija brez učinka (PNEC oz. AA-QS).

Tabela 2: Varnostni faktorji za določitev mejnih vrednosti za AA-QS

Razpoložljivost ekotoksikoloških podatkov	AF
Vsaj ena akutna vrednost LC50 za vsakega od treh trofičnih nivojev osnovnega niza (ribe, dafnije in alge)	1000
Ena kronična vrednost NOEC (ribe ali dafnije)	100
Dve kronični vrednosti NOEC za vrste dveh trofičnih nivojev (riba in/ali dafnije in/ali alge)	50
Vsaj tri kronične NOEC vrednosti za vrste treh trofičnih nivojev (običajno ribe, dafnije in alge)	10
Statistična ekstrapolacijska metoda »Species sensitivity distribution« SSD	5-1
Podatki iz terenskih eksperimentov ali modelnih ekosistemov	odločitev od primera do primera

MAC-QS določamo iz podatkov akutne strupenosti treh trofičnih nivojev, pri čemer je varnostni faktor običajno 100, nikoli pa manj kot 10.

Največji problem pri določanju mejnih vrednosti za posamezne segmente vodnega okolja je pomanjkanje nekaterih ekotoksikoloških podatkov. Zelo številni so rezultati akutnih testov s standardnimi testnimi organizmi (vodne bolhe in ribe), rezultati dolgodobnih testov ali testi strupenosti za sediment pa praviloma sploh ne obstajajo. Za ekstrapolacijo dolgodobnih učinkov iz rezultatov akutne strupenosti uporabimo varnostni faktor 10 (tabela 2). Zato so pogosto mejne vrednosti za AA-QS desetkrat nižje od tistih za MAC-QS.

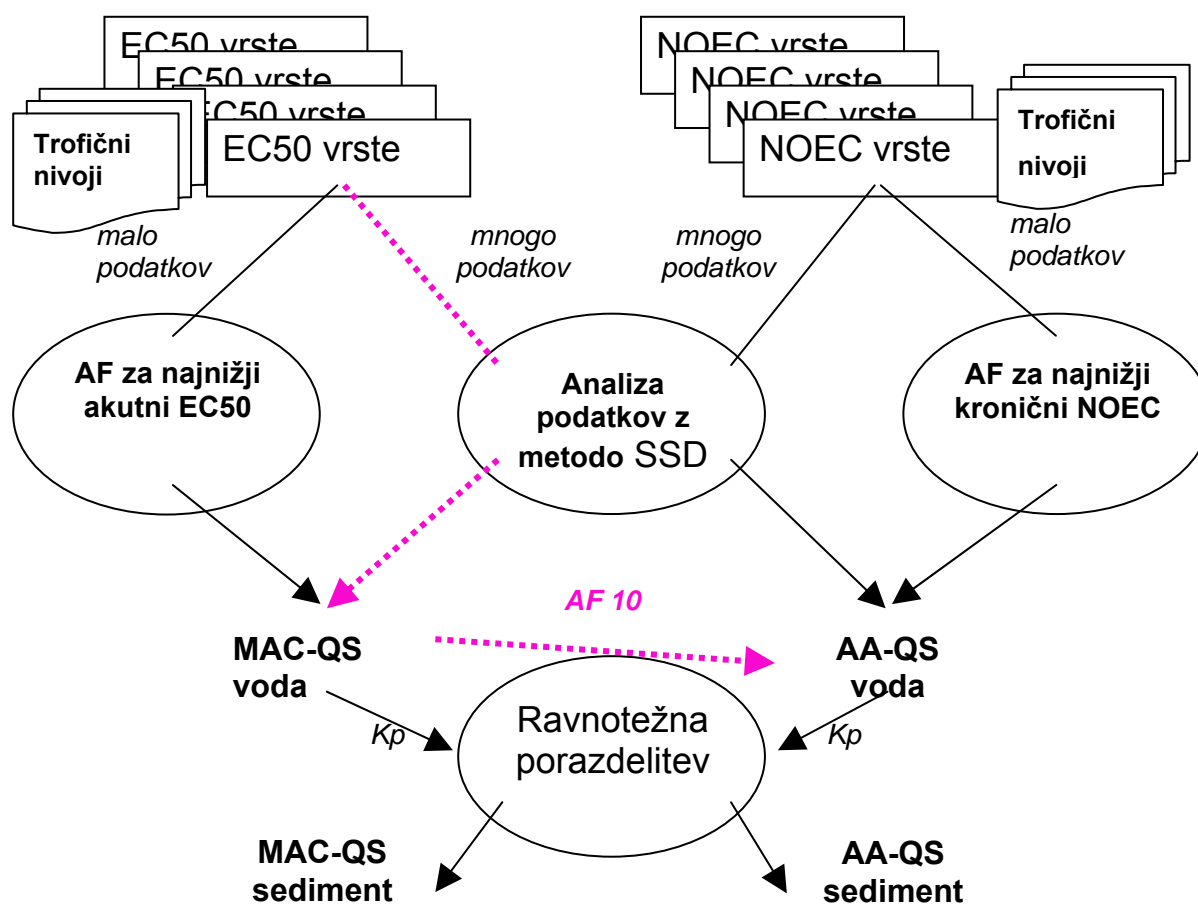
Kadar imamo na razpolago rezultate testov strupenosti iz vsaj osmih taksonomskih skupin, izberemo najnižjo ekotoksikološko vrednost s pomočjo statistične metode SSD (Species Sensitivity Distribution). Za določitev mejnih vrednosti za okoljske standarde s statistično metodo SSD smo uporabili računalniško orodje ETX 2.0²⁰.

Mejne vrednosti za okoljske standarde smo smiselno določili za vodo in sediment. V primeru, da se kemijska snov zaradi lastnosti ne pojavlja v katerem od segmentov vodnega okolja, za le tega

nismo določali mejne vrednosti. Na osnovi porazdelitvenega koeficienta sediment/voda K_{SED} smo ocenili v katerem segmentu vodnega okolja se snov nahaja., (glej poglavje 3.1).

Za določitev mejnih vrednosti za okoljske standarde smo uporabili podatke strupenosti iz baze podatkov inštituta RIVM, poročila inštituta RIVM⁸ in iz baze podatkov EPA, dostopne na medmrežju (<http://cfpub.epa.gov/ecotox/>). Kadar smo iz podatkov strupenosti ugotovili, da je občutljivost organizmov živečih v sladki in morski vodi primerljiva, smo določili mejne vrednosti za okoljske standarde iz vseh zbranih podatkov. Mejna vrednost, ki smo jo na ta način določili je uporabna za oba ekosistema (morje, sladka voda), kar smo tudi posebej označili v poročilih o določitvi mejnih vrednostih (Summary Reports) za posamezne snovi. Za fitofarmacevtska sredstva smo uporabili podatke strupenosti iz dosjejev za uvrstitev na aneks 1 Direktive o pesticidih (91/414/EEC). Podatke smo ovrednotili na osnovi navodil iz TGD. V primeru, da je bilo na razpolago več podatkov za isto vrsto smo jih združevali na osnovi enakih končnih rezultatov («endpoints») ali na osnovi enakih eksperimentalnih pogojev testa (pH, trdota vode, T vode). Zbrane podatke smo uporabili za določitev mejnih vrednosti za AA-QS in MAC-QS.

Na sliki 1 je shematski prikaz določitve mejnih vrednosti za okoljske standarde.



Slika 1: Shematski prikaz določitve mejnih vrednosti za okoljske standarde za vodno okolje

Mejne vrednosti za sediment

Metodologija za določitev mejnih vrednosti za okoljske standarde za sediment je podobna tisti za vodo. V kolikor so na razpolago ekotoksikološki podatki za posamezno snov, uporabimo le te po enakih pravilih kot smo uporabili podatke za vodo.

Metodologija COMMPS predvideva določitev mejnih vrednosti za sediment za snovi, z vrednostjo $K_{SS} \geq 3$ (porazdelitveni koeficient med suspendiranimi snovmi in vodo)⁵. Ker je sediment ciljni segment vodnega okolja smo kot kriterij izbrali porazdelitveni koeficient med sedimentom in vodo (K_{SED}). Predlagamo določitev mejnih vrednosti za snovi z vrednostjo $\log K_{SED} \geq 3$.

Ker so podatki o strupenosti za kemijske snovi v sedimentu omejeni, smo uporabili metodo določanja mejnih vrednosti s porazdelitvenim koeficientom. Mejne vrednosti za sediment ekstrapoliramo iz vrednosti za vodo s pomočjo porazdelitvenega koeficienta sediment - voda (enačba 1).

$$QS_{SED} = K_{SED} * QS_{VODA} \quad (\text{enačba 1})$$

K_{SED}	porazdelitveni koeficient sediment/voda	[L/kg]
QS_{SED}	okoljski standard spojine v sedimentu	[mg/kg]
QS_{VODA}	okoljski standard spojine v vodi	[mg/L]

Določitev mejnih vrednosti za okoljske standarde za kovine

Za določitev mejnih vrednosti za kovine sta na voljo pristop skupnega tveganja (*total risk approach*) in pristop dodanega tveganja (*added risk approach*). Kovine se namreč v vodnem okolju pojavljajo v naravnih koncentracijah (background concentration - koncentracija ozadja). Kadar je naravna koncentracija ozadja zanemarljiva v primerjavi s pričakovano mejno vrednostjo (< 10 %), smo uporabili metodo skupnega tveganja. Mejno vrednost smo določili na osnovi ekotoksikoloških podatkov, ki že upoštevajo koncentracijo ozadja, le ta je pa v tem primeru zanemarljivo nizka.

V primeru, ko je koncentracija ozadja reda velikosti mejne vrednosti za okoljski standard (≥ 10 % QS), smo uporabili metodo dodanega tveganja. Mejnimi vrednostim smo prišteli vrednost koncentracije ozadja. Predpostavlja se, da so vrste v ekosistemu prilagojene na obstoječo koncentracijo ozadja, ki je lahko posledica naravnih pogojev ali zgodovinskih antropogenih pritiskov. Učinek na vodne organizme se bo izkazal šele pri koncentraciji, ki bo enaka vsoti koncentracije ozadja in učinka (BC+QS).

V nalogi smo izračunali koncentracije ozadja za tiste kovine iz tabele 1 (PS in NRS), za katere smo imeli na razpolago podatke meritev monitoringov.

3.3 Določitev koncentracij ozadja za kovine

Koncentracije ozadja so vrednosti, določene iz podatkov monitoringov površinskih voda. Določali smo jih po priporočilih AMPS (Analysis and Monitoring of Priority Substances), strokovne skupine Evropske komisije, ki je med drugim zadolžena za pripravo smernic za določitev okoljskih standardov za kovine, kadar uporabimo pristop dodanega tveganja (21). Pomembna zahteva je, da so odvzemna mesta, primerna za vključitev v analizo na čistih, neonesnaženih vodah, po možnosti na izvirih. V nekaterih območjih so lahko koncentracije posameznih kovin visoke, na primer zaradi posebnih naravnih pogojev ali zgodovinskih antropogenih pritiskov. Za takšna območja določimo koncentracijo ozadja iz podatkov za to območje, kar seveda pomeni, da je tudi okoljski standard za to območje ustrezno višji.

Podatke, ki smo jih izbrali po zgoraj navedenem kriteriju, smo statistično analizirali (Vir ARSO obdelano v poročilu Inštituta za vode RS v Prilogi 1). V primeru večjih odstopanj vrednosti meritev od srednje vrednosti smo z Dixonovim testom ugotovili vrednosti, ki so ubežniki in jih izločili. Izračunana 90 percentila predstavlja koncentracijo ozadja.

Statistično obdelani podatki monitoringa površinskih voda v Republiki Sloveniji (od leta 2001 do 2005) so predstavljeni v tabeli 3 a in tabeli 3 b. Kadar so bile koncentracije snovi pod mejo zaznave (LOD), smo uporabili za izračun vrednost $LOD/2$. Za živo srebro in kadmij je vrednost ozadja določena kot $LOD/2$, ker je več kot 50 % podatkov nižjih od analitske meje zaznave. Analitsko mejo zaznave smo povzeli po podatkih ZZV Maribor. Ocenjujemo, da koncentracija ozadja za ti dve snovi ni višja kakor $LOD/2$, za bolj natančno določitev pa so potrebne nadaljnje meritve z nižjo mejo zaznave.

Tabela 3 a: Statistična analiza meritev kovin iz seznama PS in NRS monitoringa površinskih vod

	Enota	N (N _{<LOD})	Minimalna vrednost	Mediana	Aritmetična sredina	Standardna deviacija	Koncentracija ozadja ^b	Maksimalna vrednost
As	µg/L	276 (9)	0,025	0,57	0,82	0,88	1,4	10,9
Co	µg/L	a	a	a	a	a	a	a
Cr	µg/L	1144 (344)	0,03	0,55	1,2	1,5	3,4	11,1
Cu	µg/L	1262 (339)	0,023	0,34	0,47	0,52	1,0	5,1
Mo	µg/L	a	a	a	a	a	a	a
Sb	µg/L	a	a	a	a	a	a	a
Se	µg/L	a	a	a	a	a	a	a
Zn ^c	µg/L	1069 (440)	0,80	1,1	2,4	3,8	4,8	70
Cd	µg/L	994 (906)	0,015	0,02	0,03	0,04	< 0,05 ^e	0,81
Hg ^d	µg/L	1138 (985)	0,005	0,09	0,16	0,09	< 0,025 ^e	0,48
Ni	µg/L	1275 (215)	0,023	1,3	1,5	1,2	2,8	14,4
Pb ^c	µg/L	1074 (508)	0,02	0,11	0,20	0,36	0,4	4,0

N – število podatkov meritev

N_{<LOD} – število podatkov meritev manjših od analitske meje zaznave

^a vrednost ozadja ni določena, ker ni podatkov meritev

^b 90 percentila analiziranih podatkov

^c za izračun uporabljeni podatki ne vsebujejo podatkov reke Drave in reke Meže

^d za izračun uporabljeni podatki ne vsebujejo podatkov reke Idrijce in Soče

^e vrednost ozadja je določena kot LOD/2, ker je več kot 50 % podatkov manjših od analitske meje zaznave (analitsko mejo zaznave smo povzeli po podatkih ZZV Maribor)

Za obravnavo sedimenta imamo na razpolago relativno malo podatkov. Prav tako nimamo podatkov iz katerih bi lahko sklepali na primernost vzorčevalnih postaj za sediment (Poročili Inštituta za vode RS o primernosti postaj za analizo obravnavali le vode). Zaradi vsega navedenega so koncentracije ozadja določene za sediment le okvirne.

Tabela 3 b: Statistična analiza meritev kovin iz seznama PS in NRS monitoringa sedimenta

	Enota	N	Minimalna vrednost	Mediana	Aritmetična sredina	Standardna deviacija	Koncentracija ozadja ^b	Maksimalna vrednost
As	mg/kg	a	a	a	a	a	a	a
Co	mg/kg	a	a	a	a	a	a	a
Cr	mg/kg	191	2,6	32	36	24	63	130
Cu	mg/kg	191	0,60	18	24	20	48	150
Mo	mg/kg	a	a	a	a	a	a	a
Sb	mg/kg	a	a	a	a	a	a	a
Se	mg/kg	a	a	a	a	a	a	a
Zn ^c	mg/kg	168	3,0	77	95	66	180	320
Cd	mg/kg	168	0,06	0,39	0,52	0,38	1,1	2,2
Hg ^d	mg/kg	163	0,03	0,12	0,18	0,18	0,39	1,1
Ni	mg/kg	196	2,8	28	35	22	59	140
Pb ^c	mg/kg	171	2,2	19	40	129	48	1400

N – število podatkov meritev

^a vrednost ozadja ni določena, ker ni podatkov meritev

^b 90 percentila analiziranih podatkov

^b predlagana koncentracija ozadja

^c za izračun uporabljeni podatki ne vsebujejo podatkov reke Drave in reke Meže

^d za izračun uporabljeni podatki ne vsebujejo podatkov reke Idrijce in Soče

Ob določanju koncentracije ozadja za cink, svinec in živo srebro smo se odločili, da podatke meritev iz območij, kjer so v preteklosti pridobivali rudo s temi kovinami, izločimo. To velja za območje rek Drave in Meže, kjer v primerjavi z ostalimi predeli Slovenije merimo v sedimentu znatno višje koncentracije svinca, cinka pa v vodi in sedimentu. V sedimentu reke Idrijce in reke Soče dolvodno od sotočja z reko Idrijco, so v primerjavi z ostalimi predeli Slovenije znatno povišane koncentracije živega srebra. Ob predlaganih splošnih vrednostih koncentracij ozadja za vodo in sediment tako predlagamo dve posebni območji, in sicer:

- območje Mežiške doline z reko Mežo ter reko Dravo v vsem svojem toku po slovenskem ozemlju za svinec in cink.
- območje Idrije z reko Idrijco in reko Sočo pod sotočjem Idrijce in Soče za živo srebro.

V tabelah 3 c in 3 d podajamo statistično analizo meritev kovin iz seznama PS in NRS monitoringa površinskih vod in sedimenta za območje Mežiške doline in območje Idrije. Za obravnavo vode, še posebej pa sedimenta imamo na razpolago malo podatkov. Prav tako nimamo podatkov is katerih bi lahko sklepali na primernost vzorčevalnih postaj za sediment (Poročili Inštituta za vode RS o primernosti postaj za analizo obravnavali le vode). Zaradi vsega

navedenega so koncentracije ozadja določene za vodo in sediment za območje Mežiške doline in območje Idrije le okvirne in jih bo potrebno posebej določiti.

Tabela 3 c: Statistična analiza meritev kovin iz seznama PS in NRS monitoringa površinskih vod za območje Mežiške doline in za območje Idrije

	Enota	N ($N_{<LOD}$)	Minimalna vrednost	Mediana	Aritmetična sredina	Standardna deviacija	Koncentracija ozadja ^a	Maksimalna vrednost
Zn ^c	µg/L	218 (76)	0,8	6	9	12	28	60
Hg ^d	µg/L	65 (63)	0,01	0,09	0,15	0,09	< 0,025 ^b	0,25
Pb ^c	µg/L	209 (139)	0,02	0,11	0,35	0,59	0,11 ^b	6,0

N – število podatkov meritev

$N_{<LOD}$ – število podatkov meritev manjših od analitske meje zaznave

^a 90 percentila analiziranih podatkov, okvirna koncentracija ozadja

^b vrednost ozadja je določena kot LOD/2, ker je več kot 50 % podatkov manjših od analitske meje zaznave (analitsko mejo zaznave smo povzeli po podatkih ZZV Maribor)

Tabela 3 d: Statistična analiza meritev kovin iz seznama PS in NRS monitoringa sedimenta za območje Mežiške doline in za območje Idrije

	Enota	N	Minimalna vrednost	Mediana	Aritmetična sredina	Standardna deviacija	Koncentracija ozadja ^a	Maksimalna vrednost
Zn	mg/kg	23	400	950	1200	690	2200	2800
Hg	mg/kg	20	0,18	33	40	45	86	180
Pb	mg/kg	23	57	240	290	250	580	1100

N – število podatkov meritev

^a 90 percentila analiziranih podatkov, okvirna koncentracija ozadja

4 PREGLED MEJNIH VREDNOSTI ZA OKOLJSKE STANDARDE ZA VODNO OKOLJE

Mejne vrednosti za okoljske standarde so predstavljene v tabelah 4 – 6. Vse podrobnosti določanja mejnih vrednosti za snovi iz seznama NRS (tabele 5 in 6) so v Poročilu o določitvi mejnih vrednostih (Summary Report) za posamezno snov (priloga 2).

Seznam snovi in okoljske standarde iz tabele 4 a smo povzeli po predlogu direktive o okoljskih standardih in kontroli onesnaževanja¹⁸, ki je bil izdan julija 2006.

Tabela 4 a: Okoljski standardi za površinske vode za skupino snovi iz PS (brez kovin)

CAS št.	Snov	AA-QS ($\mu\text{g/L}$)	MAC-QS ($\mu\text{g/L}$)
15972-60-8	Alachlor	0,3	0,7
120-12-7	Anthracene	0,1	0,4
1912-24-9	Atrazine	0,6	2
71-43-2	Benzene	10	50
32534-81-9	Pentabromobiphenylether	0,0005	/
85535-84-8	Chloroalkanes, C10-13	0,4	1,4
470-90-6	Chlorfenvinphos	0,1	0,3
2921-88-2	Chlorpyrifos	0,03	0,1
107-06-2	1,2-Dichloroethane	10	/
75-09-2	Dichloromethane	20	/
117-81-7	Di-(2-ethylhexyl)-phthalate (DEHP)	1,3	/
330-54-1	Diuron	0,2	1,8
115-29-7	Endosulfan	0,005	0,01
206-44-0	Fluoranthene	0,1	1
118-74-1	Hexachlorobenzene	0,01	0,05
87-68-3	Hexachlorobutadiene	0,1	0,6
608-73-0	Hexachlorocyclohexane	0,02	0,04
34123-59-6	Isoproturon	0,3	1,0
91-20-3	Naphthalene	2,4	/
25154-52-3	Nonylphenol	0,3	2
1806-26-4	Octylphenol	0,1	/
608-93-5	Pentachlorobenzene	0,007	/
87-86-5	Pentachlorophenol	0,4	1
not applicable	Polyaromatic hydrocarbons (PAH	/	/
50-32-8	Benzo(a)pyrene	0,05	0,05
205-99-2	Benzo(b)fluoranthene	$\Sigma=0,03$	/
191-24-2	Benzo[k]fluoranthene		
207-08-9	Benzo(ghi)perylene	$\Sigma=0,002$	/
193-39-5	Indeno(1,2,3-cd)pyrene		
122-34-9	Simazine	1	4
688-73-3	Tributyltin compounds	0,0002	0,0015
12002-48-1	Trichlorobenzenes	0,4	/
67-66-3	Trichloromethane (Chloroform)	12	/
1582-09-8	Trifluralin	0,03	/
50-29-3	DDT total	0,025	/
check	para-para-DDT	0,01	/
309-00-2	Aldrin	$\Sigma=0,01$	/
60-57-1	Dieldrin		
72-20-8	Endrin		
465-73-6	Isodrin		
56-23-5	Carbontetrachloride	12	/
127-18-4	Tetrachloroethylene	10	/
79-01-6	Trichloroethylene	10	/

V tabeli 4 b je skupina snovi iz seznama PS (navedena v tabeli 4 a) z vrednostmi $\log K_{SED} \geq 3^5$. Predlagamo, da se za to skupino snovi določijo okoljski standardi za sediment.

Tabela 4 b: Seznam snovi iz seznama PS z vrednostmi $\log K_{SED} \geq 3$ (brez kovin)

CAS št.	Snov
120-12-7	Anthracene
32534-81-9	Pentabromobiphenylether
85535-84-8	Chloroalkanes, C10-13
2921-88-2	Chlorpyrifos
117-81-7	Di-(2-ethylhexyl)-phthalate (DEHP)
115-29-7	Endosulfan
206-44-0	Fluoranthene
118-74-1	Hexachlorobenzene
87-68-3	Hexachlorobutadiene
1806-26-4	Octylphenol
608-93-5	Pentachlorobenzene
87-86-5	Pentachlorophenol
not applicable	Polyaromatic hydrocarbons (PAH)
50-32-8	Benzo(a)pyrene
205-99-2	Benzo(b)fluoranthene
191-24-2	Benzo(ghi)perylene
207-08-9	Benzo[k]fluoranthene
193-39-5	Indeno(1,2,3-cd)pyrene
688-73-3	Tributyltin compounds
1582-09-8	Trifluralin
50-29-3	DDT (DDD+DDE)
check	para-para-DDT
309-00-2	Aldrin
60-57-1	Dieldrin
72-20-8	Endrin
465-73-6	Isodrin

V tabeli 5 a so mejne vrednosti za okoljske standarde za snovi iz seznama NRS za površinske vode. Med njimi so kaptan, folpet in propilen urea. Verjetnost, da bi se kaptan, folpet in propilen urea pojavljali v površinskih vodah v merljivih koncentracijah je zaradi njihove hitre razgradnje majhna. Za skupino PCB nismo določili mejnih vrednosti za okoljske standarde zaradi nizke topnosti te skupine snovi. Pri koncentracijah raztopljenih PCB v vodi namreč ne pričakujemo (akutnih) toksičnih učinkov.

Tabela 5 a: Mejne vrednosti za okoljske standarde za površinske vode za snovi iz seznama NRS (brez kovin)

CAS št.	Snov	Mejna vrednost za AA-QS ($\mu\text{g/L}$)	Mejna vrednost za MAC-QS ($\mu\text{g/L}$)
95-63-6	1,2,4-Trimethylbenzene	2	20
108-67-8	1,3,5-Trimethylbenzene (Mesitylene)	2	20
2682-20-4	2-Methyl-4-isothiazolin-3-one	0,05	0,5
26172-55-4	5-Chloro-2-methyl-4-isothiazolin-3-one	0,02	0,22
80-05-7	Bisphenol-A	1,6	16
133-06-2	Captan	0,1 ^a	1
15545-48-9	Chlorotoluron	0,8 ^b	8 ^b
57-12-5	Cyanide	1,2	17
333-41-5	Diazinon	0,0034	0,034
84-74-2	Dibutyl phthalate	10	100
/	Dibutyltin compounds	0,09 nmol/L	0,9 nmol/L
106-89-8	Epichlorhydrin	12	120
16984-48-8	Fluorides	680	6800
133-07-3	Folpet	0,098 ^a	0,98 ^a
50-00-0	Formaldehyde	130	1300
1071-83-6	Glyphosate (AMPA metabolit, ni)	20	200
67-72-1	Hexachloroethane	24	240
42615-29-2	Linear alkylbenzene sulfonates-LAS (C10-C13 → C11,6)	250	2500
8018-01-7	Mankozeb	$\Sigma=0,07$	$\Sigma=0,7$
9006-42-2	Metiram		
110-54-3	n-Hexane	0,12	1,2
1336-36-3	PCBs	^c	^c
7012-37-5	PCB28	^c	^c
35693-99-3	PCB52	^c	^c
37680-73-2	PCB101	^c	^c
31508-00-6	PCB118	^c	^c
35065-28-2	PCB138	^c	^c
35065-27-1	PCB153	^c	^c
35065-29-3	PCB180	^c	^c
40487-42-1	Pendimethalin	0,3	3
108-95-2	Phenol	7,7	77
/	Propylene urea (PU)	$\geq 10^a$	$\geq 100^a$
87392-12-9	S-metolachlor	0,27	2,7
5915-41-3	Terbutylazine	0,53	5,3
108-88-3	Toluene	74	740
/	Total Petroleum Hydrocarbons (TPH)	^d	^d
3380-34-5	Triclosane	0,29	2,9
1330-20-7	Xylenes	185	1850

^a verjetnost, da se pojavi v vodi je zaradi hitre razgradnje majhna

^b vsota chlorotolurona in desmethyl chlorotolurona

^c mejne vrednosti za vodo zaradi zelo nizke topnosti niso določeni

^d podatki za okoljske standarde za TPH v vodi so zaradi obsežnosti v tabeli 5 b

Za skupino TPH (mineralna olja) smo povzeli mejne vrednosti za vodo, določene na Nizozemskem inštitutu RIVM²². Predstavljeni so v tabeli 5 b. TPHCWG metoda za določanje mineralnih olj za okoljske vzorce je opisana v literaturi^{22, 23}.

Tabela 5 b: Mejne vrednosti za okoljske standarde za mineralna olja (TPH) v vodi, razvrščeni glede na TPHCWG metodo

(<http://www.aehs.com/publications/catalog/contents/tph.htm>)

Skupina snovi	EC število	Mejna vrednost za AA-QS ^a (µg/L)	Mejna vrednost za MAC-QS ^b (µg/L)
Alifati	>5-6	12	120
	>6-8	2,6	26
	>8-10	0,33	3,3
	>10-12	0,084	0,84
	>12-16	0,047	0,47
	>16-21	-	-
Aromati	>5-7 (benzen)	81	810
	>7-8 (toluen)	55	550
	>8-10	36	360
	>10-12	21	210
	>12-16	9,0	90
	>16-21	2,5	25
	>21-35	0,21	2,1

^a AA-QS = MPC

^b izračunano iz AA-QS (MAC-QS = AA-QS*10)

EC število – ekvivalentno karbonsko število

V tabeli 5 c so mejne vrednosti za okoljske standarde za snovi iz seznama NRS za sediment. Na seznam snovi za določitev mejnih vrednosti za sediment za skupino snovi iz NRS smo kakor v primeru PS (tabela 4 b) uvrstili vse prednostne snovi iz tabele 5 a, ki imajo logaritem porazdelitvenega koeficienta sediment/voda⁵ $\log K_{SED} \geq 3$. Vse vrednosti so podane na suho snov. Za skupino PCB smo zaradi pomanjkanja podatkov podali le dve mejni vrednosti (za PCB 118 in PCB 153). Mejnih vrednosti za MAC-QS za skupino PCB nismo določili, ker nas zaradi nerazgradljivosti v tem primeru zanimajo le dolgoročni učinki. Za skupino PCB predlagamo alternativni način določanja strupenosti PCB z DR CALUX testom (Dioxin Responsive Chemical Activated Luciferase gene eXpression assay), ki so ga razvili in ga uporabljajo na Nizozemskem. Več o testu je predstavljeno v Summary Reportu za PCB (priloga 2), podatki o metodi pa so dostopni tudi na medmrežju (www.bds.nl).

Tabela 5 c: Mejne vrednosti za okoljske standarde za sediment za snovi iz seznama NRS (brez kovin)

CAS št.	Snov	Mejne vrednosti za AA-QS ^a (mg/kg)	Mejne vrednosti za MAC-QS ^a (mg/kg)	log $K_{p,SED}$
/	Dibutyl tin compounds	0,29 mmol/kg	2,9 mmol/kg ^b	6,51 ^b
7012-37-5	PCB28	^e	/	3,13 ^c
35693-99-3	PCB52	^e	/	3,35 ^c
37680-73-2	PCB101	^e	/	3,57 ^c
31508-00-6	PCB118	0,5	/	3,57 ^c
35065-28-2	PCB138	^e	/	3,80 ^c
35065-27-1	PCB153	3,0	/	3,79 ^c
35065-29-3	PCB180	^e	/	4,01 ^c
40487-42-1	Pendimethalin	0,21	2,1	2,85 ^c
/	Total Petroleum Hydrocarbons (TPH) – mineralna olja	^d	^d	da
3380-34-5	Triclosane	0,29	2,9	3,0 ^c

^a vrednosti so podane na suho snov

^b porazdelitev v sediment je pomembna za dibutyltin dilaurat (Cas št. 77-58-7), zato so mejne vrednosti za okoljske standarde določene za to snov

^c vrednost ocenjena iz K_{OC}

^d podatki za mejne vrednosti za okoljske standarde za TPH - mineralna olja so v tabeli 5 d

^e mejne vrednosti niso določene, ker ni podatkov o strupenosti

Za skupino TPH (mineralna olja) smo povzeli mejne vrednosti za okoljske standarde za sediment, določene na Nizozemskem inštitutu RIVM²². Zaradi obsežnosti so predstavljeni v tabeli 5 d.

Tabela 5 d: Mejne vrednosti za okoljske standarde za mineralna olja (TPH) v sedimentu (5 % OC), razvrščeni glede na TPHCWG metodo
(<http://www.aehs.com/publications/catalog/contents/tph.htm>)

Skupina snovi	EC število	Mejne vrednosti za AA-QS ^a (mg/kg _{ss})	Mejne vrednosti za MAC-QS ^b (mg/kg _{ss})
Aliphatic	>5-6	0,28	2,8
	>6-8	0,27	2,7
	>8-10	0,25	2,5
	>10-12	0,46	4,6
	>12-16	4,95	49,5
	>16-21	-	-
Aromatic	>5-7 (benzen)	0,65	6,5
	>7-8 (toluen)	0,75	7,5
	>8-10	0,85	8,5
	>10-12	1,0	10
	>12-16	1,2	12
	>16-21	1,55	15,5
	>21-35	3,5	35

^a AA-QS = MPC/2 (vsebnost organskega ogljika je namesto 10 % le 5 %)

^b izračunano iz AA-QS (MAC-QS = AA-QS*10)

^c podatki o metodi dostopni tudi na medmrežju na <http://www.aehs.com/publications/catalog/contents/tph.htm>

EC – ekvivalentno karbonsko število

OC – organski ogljik

V Tabeli 6 a in 6 c so mejne vrednosti za okoljske standarde za površinske vode in sedimente za kovine iz seznama PS in NRS. V primeru, kadar smo se pri določitvi mejnih vrednosti za okoljske standarde za kovine odločili za pristop dodanega tveganja, je vrednostim potrebno prišteti še koncentracije ozadja, predstavljene v tabeli 6 b in 6 d.

Tabela 6 a: Mejne vrednosti za okoljske standarde za površinske vode za kovine iz seznama PS in NRS

	PS, NRS	Metoda	Mejne vrednosti za AA-QS ^a ($\mu\text{g/L}$)	Mejne vrednosti za MAC-QS ^a ($\mu\text{g/L}$)
As in njegove spojine	NRS	dodano tveganje	7 + BC	21 + BC
Co in njegove spojine	NRS	dodano tveganje	0,28 + BC	2,8 + BC
Cr in njegove spojine	NRS	dodano tveganje	12 + BC	160 * BC
Cu in njegove spojine (QS odvisni od trdote vode)	NRS	skupno tveganje	8,2 (< 37 mg/L CaCO ₃) 30 (\geq 37 mg/L CaCO ₃)	73 (< 37 mg/L CaCO ₃) 294 (\geq 37 mg/L CaCO ₃)
Mo in njegove spojine	NRS	skupno tveganje	24	200
Sb in njegove spojine	NRS	skupno tveganje	3,2	30
Se in njegove spojine	NRS	skupno tveganje	6	72
Zn in njegove spojine (QS odvisni od trdote vode)	NRS	dodano tveganje	3,1 (< 24 mg/L CaCO ₃) + BC 7,8 (\geq 24 mg/L CaCO ₃) + BC	31 (< 24 mg/L CaCO ₃) + BC 78 (\geq 24 mg/L CaCO ₃) + BC
Cd in njegove spojine (QS odvisni od trdote vode) ^a	PS ^b	dodano tveganje	\leq 0,08 (1 razred) + BC 0,08 (2 razred) + BC 0,09 (3 razred) + BC 0,15 (4 razred) + BC 0,25 (5 razred) + BC	\leq 0,45 (1 razred) + BC 0,45 (2 razred) + BC 0,6 (3 razred) + BC 0,9 (4 razred) + BC 1,5 (5 razred) + BC
Hg in njegove spojine	PS ^b	dodano tveganje	0,05 + BC	0,07 + BC
Ni in njegove spojine	PS ^b	dodano tveganje	20 + BC	/
Pb in njegove spojine	PS ^b	dodano tveganje	7,2 + BC	/

^a v primeru Cd je voda glede na trdoto razdeljena v 5 razredov:

- 1. razred: < 40 mg/L CaCO₃
- 2. razred: 40 do <50 mg/L CaCO₃
- 3. razred: 50 do <100 mg/L CaCO₃
- 4. razred: 100 do < 200 mg/L CaCO₃
- 5. razred: \geq 200 mg/L CaCO₃

^b mejne vrednosti za kovine iz skupine PS smo povzeli po predlogu direktive o okoljskih standardih (18), ki je bil izdan julija 2006.

Izračunane koncentracije ozadja za površinske vode za kovine iz seznama PS in NRS so v tabeli 6 b. V primeru določitve mejnih vrednosti za kobalt smo se odločili za metodo dodanega tveganja, nabor kovin monitoringa površinskih vod pa ne vsebuje podatkov o koncentracijah kobalta. V prihodnje bo za določitev koncentracije ozadja kobalta potrebno le tega vključiti v nabor kovin za monitoring.

Tabela 6 b: Primerjava vrednosti koncentracij ozadja za površinske vode za kovine iz seznama PS in NRS za Slovenijo, Nizozemsko in Nemčijo

	Slovenija konc. ozadja (µg/L)	Nizozemska konc. ozadja (µg/L)	Nemčija konc. ozadja (µg/L)
As	1,4	0,77	c
Co	b	0,2	c
Cr	3,4	0,17	0,5
Cu	1	0,44	0,5
Mo	b	1,4	c
Sb	b	0,3	c
Se	b	0,04	c
Zn ^d	4,8	2,8	1
Cd	< 0,05 ^a	0,08	0,01
Hg ^e	< 0,025 ^a	0,01	0,005
Ni	2,8	3,3	0,3
Pb ^d	0,4	0,15	0,2

^a vrednost ozadja je določena kot LOD/2, ker je več kot 50% podatkov manjših od LOD (poglavje 3.3)

^b vrednost ozadja ni določena, ker ni podatkov meritev

^c ni podatka o vrednosti ozadja

^d koncentracija ozadja ne velja za Mežiško dolino

^e koncentracija ozadja ne velja za območje Idrije

V primeru določitve mejnih vrednosti za kobalt, antimon in selen smo se odločili za metodo dodanega tveganja. Nabor kovin monitoringa sedimenta pa ne vsebuje podatkov o koncentracijah le teh. V prihodnje bo za določitev koncentracije ozadja kobalta, antimona in selena potrebno omenjene vključiti v nabor kovin za monitoring. Mejna vrednost za krom je zelo visoka, kakor vidimo iz tabele 6 c. Mejna vrednost za AA-QS je primerljiva z vrednostjo, ki je bila določena na Nizozemskem (8).

Tabela 6 c: Mejne vrednosti za okoljske standarde za sediment za kovine iz seznama NRS in PS

	PS, NRS	Metoda	Mejna vrednost za AA-QS ^a (mg/kg)	Mejna vrednost za MAC-QS ^a (mg/kg)
As	NRS	dodano tveganje	31 + BC	92 + BC
Co	NRS	dodano tveganje	0,74 + BC	7,4 + BC
Cr	NRS	skupno tveganje	1500	20000
Cu	NRS	skupno tveganje	98	584
Mo	NRS	skupno tveganje	14	110
Sb	NRS	dodano tveganje	5,4 + BC	51 + BC
Se	NRS	dodano tveganje	1,7 + BC	20 + BC
Zn	NRS	dodano tveganje	37 + BC	370 + BC
Cd	PS ^b	dodano tveganje	/	/
Hg	PS ^b	dodano tveganje	/	/
Ni	PS ^b	dodano tveganje	/	/
Pb	PS ^b	dodano tveganje	/	/

^a vrednosti so podane na suho snov

^d mejne vrednosti za okoljske standarde za kovine iz skupine PS za sediment po predlogu direktive o okoljskih standardih (18), ki je bil izdan julija 2006, niso določene

V primerjavi z naborom meritev kovin v površinskih vodah je razmeroma malo podatkov o koncentracijah kovin v sedimentu (tabela 3 b in 3 a). Zato so izračunane koncentracije ozadja za sediment le okvirne. V prihodnje bi na osnovi večjega števila kvalitetnih podatkov in pravilnega nabora kovin lahko podatke meritev ponovno ovrednotili in določili realnejše in bolj objektivne koncentracije ozadja za sediment.

Tabela 6 d: Koncentracije ozadja za sediment za kovine iz seznama PS in NRS

	Slovenija konc.ozadja^a (mg/kg)	Nizozemska konc.ozadja^a (mg/kg)
As	b	29
Co	b	9
Cr	63	100
Cu	48	36
Mo	b	0,5
Sb	b	3
Se	b	0,7
Zn ^c	180	140
Cd	1,1	0,8
Hg ^d	0,39	0,39
Ni	59	35
Pb ^c	48	85

^a vrednosti so podane na suho snov

^b vrednost ozadja ni določena, ker ni podatkov meritev

^c koncentracija ozadja ne velja za Mežiško dolino

^d koncentracija ozadja ne velja za območje Idrije

5 DISKUSIJA

Cilj 2. faze projekta je bil priprava mejnih vrednosti na osnovi ekotoksikoloških podatkov, kot osnovo za okoljske standarde za vodno okolje. Načelo zagotavljanja zaščite 95 % vrst vodnih organizmov smo dosegli tako, da smo upoštevali varnostne faktorje in lastnosti snovi ter njihovo usodo in pojavljanje v okolju. Mejne vrednosti za okoljske standarde smo določali za vodo. Za sediment smo določili mejne vrednosti le za snovi, ki jih v tem segmentu okolja lahko pričakujemo glede na njihove lastnosti. Vsi podatki in izračuni za snovi iz skupine NRS so zbrani v poročilih o določitvi mejnih vrednostih (Summary Reports) in je v prilogi 2. Metodologijo določanja okoljskih standardov, ki jo predlaga komisija (na osnovi dela Frahoferjevega inštituta) smo strokovno argumentirano razširili z uporabo statistične metode SSD v primerih, ko je na razpolago veliko podatkov o akutnih učinkih. Namen uporabe statistične metode je zmanjšati konservativnost rezultatov ob zagotavljanju kriterijev zaščite vrst vodnih organizmov. Primerjava uporabljenih metod z AF in z SSD kaže, da je statistična metoda manj konzervativna, zato so izračunane koncentracije za okoljske standarde višje (glej »Summary report«). Menimo, da je deviacija od metodologije Frahoferjevega inštituta strokovno upravičena, saj upošteva načela ocene tveganja in ocene učinka, po kateri se negotovost zmanjšuje obratno sorazmerno z večanjem števila podatkov o učinku. Metodologija je strokovno utemeljena, zato menimo, da mejne vrednosti ne bodo v koliziji z mejnimi vrednostmi, ki bodo določene v sosednjih državah.

V nalogi smo glede na metodologijo tudi modificirali kriterije za določitev mejnih vrednosti organskih snovi v sedimentu. Tako smo namesto porazdelitvenega koeficienta K_{SS} (suspendirani delci – voda), kot kriterij uvedli porazdelitveni koeficient - K_{SED} (sedimet-voda). Kot mejno vrednost smo upoštevali $\log K_{SED} \geq 3$. Za spremembo kriterijev smo se odločili na osnovi ekspertnega mnenja in dejstva, da je sediment eden izmed ciljnih segmentov vodnega okolja. Ob primerjavi rezultatov izbire po obeh kriterijih pa nismo ugotovili razlik v naboru snovi.

V nalogi nismo določali mejnih vrednosti za snovi iz skupine PS (snovi iz prioritenega seznama). Okoljski standardi za to skupino bodo enotno določeni za vse članice EU. V okviru naloge pa smo določili koncentracijo naravnega ozadja za kovine iz skupine PS.

Določevanje mejnih vrednosti za kemijske snovi v sedimentu je posredno zaradi pomanjkanja podatkov o učinku na organizme sedimenta. Zato smo za določanje mejnih vrednosti uporabili podatke o učinku na vodne organizme ob upoštevanju porazdelitvenega koeficienta za sediment.

Ocenjujemo, da je porazdelitveni koeficient za sediment v primeru organskih snovi dovolj zanesljiv parameter pri izračunu mejnih vrednosti. V primeru kovin pa štejemo izračune mejnih vrednosti s pomočjo porazdelitvenega koeficienta zaradi številnih spremenljivk le kot okvirne.

V okviru izvedene naloge nismo določali mejnih vrednosti za bioto. Slednje bo potrebno izvesti v eni izmed prihodnjih nalog. Pri določitvi mejnih vrednosti za bioto je potrebno izhajati iz podatkov o bioakumulacije snovi (relevantne so za snovi pri katerih je bioakumulacijski faktor večji od 100), iz tveganja za sekundarne zastrupitve in biorazpoložljivosti snovi. Mejne vrednosti za bioto so še posebej relevantne na območjih mreže Natura 2000, saj lahko na njih temelje ukrepi za zaščito zavarovanih vrst.

V nalogi nismo posebej obravnavali mejnih vrednosti za morsko okolje. Kljub temu smo v prilogi Poročila o določitvi mejnih vrednosti (Summary reports) posebej opozorili na mejne vrednosti, ki so bile izračunane iz podatkov o učinku tako, da ščitijo sladkovodne in morske ekosisteme. Menimo, da je potrebno za pripravo mejnih vrednosti za morske organizme upoštevati značilnosti izpostavljenosti našega morskega ekosistema.

V diskusiji se postavlja vprašanje, kako uskladiti mejne vrednosti za kemijske snovi z različnimi kakovostnimi razredi voda. Tema presega zastavljeni obseg projekta, zato jo bo potrebno obravnavati v okviru posebne naloge. Kot izhodišča pa velja upoštevati strokovno izhodišče, da so AA-QS vrednosti ekvivalentne vrednostim PNEC iz česar izhaja, da je mogoče opredeliti območje dobrega stanja takrat, ko so vrednosti vseh vzorcev (vsaj 95%) pod AA-QS.

Za določitev okoljskih standardov za kovine v vodi in sedimentu je potrebno ugotoviti vrednosti za naravne koncentracije ozadja. Koncentracije ozadja smo določili s pomočjo statistične obdelave rezultatov meritev monitoringa na izbranih lokacijah za kovine iz skupin PS in NRS. Kovine kot so kobalt, molibden, antimon in selen doslej niso bile vključene v nacionalni monitoring, zato zanje ni na razpolago podatkov iz katerih bi lahko sklepali o njihovih naravnih koncentracijah ozadja. Primerjava z nizozemskimi okoljskimi standardi je pokazala, da je koncentracija ozadja pomembna le za določitev standarda za kobalt. Pričakovane koncentracije naravnega ozadja za molibden, antimon in selen pa niso pomembne za določitev okoljskih standardov za te kovine.

Menimo, da je na območju Slovenije potrebno posebej obravnavati dve območji, kjer je bilo v preteklosti intenzivno rudarjenje svinčeve, cinkove in živosrebrne rude. Povišano naravno ozadje svinca in cinka za območje reke Meže in Drave v vsem toku na slovenskem ozemlju ter za živo

srebro za območje reke Idrijce in Soče pod sotočjem z Idrijco. Rezultati monitoringa kažejo povišane vrednosti omenjenih kovin v sedimentu. Povišane so tudi koncentracije cinka v vodi na območju Meže in Drave. Podatke monitoringa iz teh območij smo izvzeli iz statistične obdelave za določitev koncentracije ozadja voda v Sloveniji. Obenem menimo, da je število podatkov meritev na omenjenih mestih premajhno, da bi ga lahko ustrezno statistično ovrednotili in določili naravne koncentracije ozadja v vodi in sedimentu za živo srebro na vplivnem območju reke Idrijce ter svinca in cinka na območju reke Meže in v Dravi. Naravne koncentracije ozadja na teh posebnih območjih za izbrane kovine lahko štejemo le kot okvirne. Menimo, da bo potrebno preiskave vode in sedimenta izvesti okviru posebne naloge. Pri načrtovanju naloge bo potrebno upoštevati načela AMPS za določanje koncentracij ozadja, določiti kriterije za neonesnaženost vzorčnih mest iz antropogenih virov, določiti signifikantno število vzorcev za statistično obravnavo ter določiti letno dinamiko vzorčenja.

Iz ocene naloge, ki je bila pripravljena na nizozemskem inštitutu RIVM je razbrati, da je naloga in uporabljena metodologija v skladu s trenutnim vedenjem v Evropi in zahtevami Krovne direktive o vodah¹⁰. Odločitve za mejne vrednosti kot predloge za okoljske standarde so strokovno argumentirane s podatki zbranimi v poročilih o določitvah mejnih vrednostih. Strokovno argumentirane mejne vrednosti so osnova za okoljske standarde za vodno okolje pri usklajevanju zahtev vodne direktive s sosednjimi državami članicami.

6 ZAKLJUČEK

V projektu »Priprava okoljskih standardov za kemijske snovi v vodnem okolju« smo pripravili seznam nacionalno relevantnih snovi (NRS). Za seznam NRS smo na osnovi ekotoksikoloških podatkov določili mejne vrednosti akutne in dolgodobne učinke za sediment in vodo. Za posamezno snov iz seznama NRS smo podatke o usodi in obnašanju snovi v okolju, ovrednotene ekotoksikološke vrednosti ter rezultate določanja mejnih vrednosti zbrali v prilogi 2 kot bazo podatkov z naslovom Poročila o določitvi mejnih vrednosti (Summary reports). Mejne vrednosti za dolgodobne učinke v vodnem okolju (v vodi in sedimentu) so predlog za okoljske standarde za povprečno letno koncentracijo snovi (AA-QS). Predlog okoljskih standardov za maksimalne dovoljene koncentracije snovi (MAC-QS) so mejne vrednosti za akutne učinke snovi v vodnem okolju. Za kovine iz seznama PS (prednostnih snovi) in seznama NRS smo določili koncentracije naravnega ozadja, pri čemer smo območja, kjer je bilo v zgodovinskem času intenzivno rudarjenje živosrebrne in svinčeve rude obravnavali ločeno.

7 LITERATURA

- (1) Grilc V., Roš M., Husić M., Identifikacija nevarnih snovi na področju RS z namenom priprave programov zmanjševanja onesnaženja vodnega okolja. Kemijski Inštitut Ljubljana, 2003
- (2) RIVM, VROM, VWS (1998), the European Union System for the Evaluation of Substances2.0 (EUSES2.0). National Institute of Public Health and Environment (RIVM), the Netherlands, Ministry of Housing, Spatial Planning and the Environment (VROM), Ministry of Health, Welfare and Sports (VWS), The Netherlands, 1996
- (3) Klein W. et al, Revised Proposal for a list of Priority Substances in the Context of the Water Framework Directive (COMMPS Procedure). Fraunhofer-Institute Molecular Biology and Applied Ecology, 1999
- (4) Lepper P., Identification of quality standards for priority substances in the field of water policy, Towards the Derivation of Quality Standards for Priority Substances in the

- Context of the Water Framework Directive. Fraunhofer-Institute Molecular Biology and Applied Ecology, 2002
- (5) Lepper P., Manual of the Methodological Framework Used to Derive Quality Standards for Priority Substances of the Water Framework Directive (Annex 5). Fraunhofer-Institute Molecular Biology and Applied Ecology, 2004
 - (6) Technical guidance document (TGD) in support of Directive 93/67/EEC on risk assessment for new notified substances, Commission Regulation (EC) No 1488/94 on risk assessment for existing substances (Parts I, II, III and IV) and Directive 98/8/EC of the Parliament and the Council concerning the placing of the biocidal products on the market. European Chemical Bureau, Ispra, Italy, 2003
 - (7) De Bruijn J., Crommentuijn T., van Leeuwen K., van der Plassche E., Sijm D, van der Weiden M., Environmental Risk Limits in the Netherlands. RIVM, Bilthoven, 1999
 - (8) Crommentuijn T., Polder M.D., van der Plassche E., Maximum Permissible Concentration and Negligible Concentration for metals, taking background concentrations into account. RIVM Bilthoven, 1997
 - (9) Crommentuijn T., Kalf D.F., Polder M.D., Posthumus R., van der Plassche E., Maximum Permissible Concentration and Negligible Concentration for pesticides. RIVM Bilthoven, 1997
 - (10) Directive 2000/60/EC of the European Parliament and the Council of 23 October 2000 establishing a framework for Community action in the field of water policy
 - (11) Council Directive 76/464/EEC of 4 May 1976 on pollution caused by certain dangerous substances discharged into the aquatic environment of the Community
 - (12) Council Directive 78/659/EEC of 18 July 1978 on the quality of freshwaters needing protection or improvement in order to support fish life
 - (13) Council Directive 91/414/EEC of 15 July 1991 concerning the placing of plant protection products on the market
 - (14) Council Directive 98/83/EC of 3 November 1998 on the quality of water intended for human consumption

- (15) Council Directive 80/68/EGS of 17 December 1979 on the protection of groundwater against pollution caused by certain dangerous substances
- (16) Pravilnik o razvrščanju, pakiranju in označevanju nevarnih snovi, Ur.l. RS, št. 35/2005
- (17) European Substance Information, Easy-View, Royal Haskoning, the Netherlands, 2004
- (18) Proposal for a Directive on environmental quality standards in the field of water policy and amending Directive 2000/60/EC.
- (19) EPI Suite, Environmental Protection Agency (EPA), EPA's Office of Pollution Prevention Toxics and Syracuse Research Corporation (SRC), USA, 2000
- (20) ETX 2.0, RIVM, Bilthoven, the Netherlands, 2004
- (21) Report Background Concentrations, A Proposal for Background Reference Concentrations for Dissolved Metals. Appendix V, AMPS, Discussion document, 2006
- (22) Verbruggen, E.M.J., Environmental Risk Limits for Mineral Oil (Total Petroleum Hydrocarbons). RIVM, Bilthoven, the Netherlands, 2004
- (23) Gustafson, J.B., Tell, J.G., Orem, D., Selection of Representative TPH Fractions Based on Fate and Transport Considerations. Vol.3, Amherst, MA: Amherst Scientific Publishers, 1997
- (24) van Wezel, A.P., Traas, T., Polder, M., Posthumus, R., van Vlaardingen, P., Crommentuijn, T., van de Plassche, E.J., Maximum Permissible Concentrations for polychlorinated biphenyls. RIVM, Bilthoven, the Netherlands, 1999

8 PRILOGE

Priloga 1: Poročili Inštituta za vode RS

Priloga 2: Poročila (Summary Reports) o določitvi mejnih vrednosti za posamezne snovi iz skupine NRS

Priloga 1: Poročili Inštituta za vode RS
(15 strani)

Priloga 2: Poročila (Summary Reports) o določitvi mejnih vrednosti za posamezne snovi iz skupine NRS
(125 strani)