

Metodika odvození biologicky dostupných koncentrací vybraných kovů pro potřeby hodnocení chemického stavu útvarů povrchových vod

Ing. Tomáš Mičaník, Ph.D., Ing. Martin Durčák, Ing. Alena Kristová



**Metodika odvození biologicky dostupných
koncentrací vybraných kovů pro potřeby
hodnocení chemického stavu útvarů
povrchových vod**

Ing. Tomáš Mičaník, Ph.D., Ing. Martin Durčák, Ing. Alena Kristová

Obsah

1. Úvod.....	3
2. Principy a postupy odvození biologicky dostupných koncentrací vybraných kovů.....	4
2.1. Požadavky na vstupní data	4
2.2. Postupy v případě absence vstupních dat.....	4
2.3. Použité softwarové nástroje a postup výpočtu biologicky dostupných koncentrací.....	6
2.4. Omezující podmínky pro použití doporučených softwarových nástrojů	7
2.5. Zohlednění přirozených koncentrací pozadí u vybraných kovů	7
2.6. Klasifikace chemického stavu pro relevantní ukazatele.....	7
3. Seznam použitých podkladů.....	9

1. Úvod

Tento dokument v návaznosti na vyhlášku č. 98/2011 Sb., o způsobu hodnocení stavu útvarů povrchových vod, způsobu hodnocení ekologického potenciálu silně ovlivněných a umělých útvarů povrchových vod a náležitostech programů zjišťování a hodnocení stavu povrchových vod ve znění pozdějších předpisů, upravuje metodický postup zohlednění biologicky dostupných koncentrací vybraných kovů (nikl, olovo) při hodnocení chemického stavu útvarů povrchových vod. Popisuje jednotlivé dílčí kroky a podmínky při určení těchto biologicky dostupných koncentrací. Tato metodika v souladu s ustanoveními uvedenými ve Směrnici Evropského parlamentu a Rady 2013/39/EU ze dne 12. srpna 2013, kterou se mění směrnice 2000/60/ES a 2008/105/ES, pokud jde o prioritní látky v oblasti vodní politiky, vhodně doplňuje postupy uvedené v Metodice hodnocení chemického stavu útvarů povrchových vod. Směrnice 2013/39/EU totiž mimo jiné uvádí, že členské státy mohou při posuzování výsledků monitorování vzhledem k příslušným normám environmentální kvality vzít v úvahu tvrdost, reakci vody, rozpuštěný organický uhlík nebo jiné parametry jakosti vody ovlivňující biologickou dostupnost kovů, přičemž biologicky dostupné koncentrace se určí pomocí vhodných modelů biologické dostupnosti. Příloha č. 3 k nařízení vlády č. 401/2015 Sb., kterou jsou do české legislativy implementována některá ustanovení Směrnice 2013/39/EU týkající se norem environmentální kvality pro prioritní látky a některé další znečišťující látky, stanovuje normy environmentální kvality vyjádřené jako roční průměrná hodnota (NEK-RP) a vztahující se k biologicky dostupným koncentracím látek pro dva ukazatele: nikl a jeho sloučeniny a olovo a jeho sloučeniny.

Metodický postup je určen správcům povodí a pověřeným odborným subjektům provádějícím zjišťování a hodnocení stavu povrchových vod podle § 21 zákona č. 254/2001 Sb., o vodách a o změně některých zákonů ve znění pozdějších předpisů.

2. Principy a postupy odvození biologicky dostupných koncentrací vybraných kovů

Navržený postup zohlednění biologicky dostupných koncentrací vybraných kovů v matici voda při hodnocení chemického stavu útvarů povrchových vod zahrnuje několik dílčích kroků:

1. Zjištění překročení ročních průměrných hodnot hodnocených vybraných kovů (nikl a jeho sloučeniny, olovo a jeho sloučeniny, oba kovy v rozpuštěné fázi) porovnáním s příslušnými NEK-RP.
2. Zjištění příslušných ročních průměrných hodnot doplňkových ukazatelů (rozpuštěný organický uhlík (DOC), reakce vody (pH) (preferována je hodnota měřená v terénu), vápník (Ca)) majících vliv na biologickou dostupnost vybraných kovů v odpovídajících nevyhovujících reprezentativních monitorovacích místech, kde došlo k překročení NEK-RP v příslušných letech hodnoceného období.
3. Výpočet biologicky dostupných ročních průměrných koncentrací předmětných ukazatelů v nevyhovujících reprezentativních monitorovacích místech v příslušných letech hodnoceného období pomocí vhodných softwarových nástrojů (modelů) pro odvození biologicky dostupných koncentrací.
4. Opětovné porovnání takto vypočtených biologicky dostupných koncentrací předmětných ukazatelů s odpovídajícími NEK-RP, včetně případného zohlednění přirozených koncentrací pozadí u těchto ukazatelů.

2.1. Požadavky na vstupní data

Pro výpočet biologicky dostupných koncentrací niklu a jeho sloučenin a olova a jeho sloučenin je nutná znalost ročních průměrných koncentrací niklu a olova zjištěných ve filtrovaných vzorcích vody (Ni_{rozp} , Pb_{rozp}) ve shodě s nařízením vlády č. 401/2015 Sb., odebraných v reprezentativních monitorovacích místech útvarů povrchových vod v jednotlivých letech hodnoceného období. Dále je nutno mít k dispozici odpovídající roční průměrné hodnoty reakce vody a koncentrace rozpuštěného organického uhlíku a vápníku. Jde o doplňkové ukazatele nutné pro výpočet biologicky dostupných koncentrací předmětných kovů.

Výpočet ročních průměrných koncentrací všech uvedených ukazatelů je upraven postupem, který je popsán v kapitole 2.3 Metodiky hodnocení chemického stavu útvarů povrchových vod.

2.2. Postupy v případě absence vstupních dat

Jestliže v žádném roce hodnoceného období nebyly sledovány předmětné kovy ve filtrovaných vzorcích, ale pouze v nefiltrovaných vzorcích, je možno orientačně potřebné koncentrace pro výpočet biologicky dostupných koncentrací odhadnout po přepočtu jednotlivých zjištěných analytických výsledků pomocí následujících empirických vztahů, které byly odvozeny z výsledků situačního a provozního monitoringu povrchových vod v ČR v letech 2010 – 2012 (nikl: počet vzorků $n = 1833$, olovo: počet vzorků $n = 288$). Alternativně je možno pro přepočet použít vztahů odvozených na základě delší aktuálnější časové řady vztažené na zájmové dílčí povodí nebo mezipovodí s obdobným horninovým prostředím.

$$Ni_{rozp} = Ni_{celk} * 0,884 \quad [1]$$

$$Pb_{rozp} = Pb_{celk} * 0,559 \quad [2]$$

kde Ni_{celk} a Pb_{celk} jsou koncentrace příslušných kovů v nefiltrovaných vzorcích.

Tento postup je doporučeno využít pouze v ojedinělých případech, kdy nejsou k dispozici na reprezentativním monitorovacím místě ani v jednom roce hodnoceného tříletého období koncentrace uvedených kovů zjištěné analýzou ve filtrovaných vzorcích vody. Hlavní prioritou v rámci realizace programů monitoringu povrchových vod by mělo být sledování rozpuštěných forem kovů určených pro hodnocení chemického stavu útvarů povrchových vod. Uvedený postup zjištění koncentrací rozpuštěných forem kovů přepočtem z výsledků chemické analýzy nefiltrovaného vzorku je pouze orientační a mohou být tímto způsobem zjištěny v některých případech odlišné výsledky, než by tomu bylo při hodnocení výsledků chemické analýzy odpovídajících filtrovaných vzorků.

Při uplatnění výše uváděného přepočtu musí být tato skutečnost v rámci podrobných výsledků hodnocení chemického stavu konkrétního útvaru povrchových vod dokumentována odpovídající poznámkou u příslušných ukazatelů.

V případě absence sledování koncentrací DOC v reprezentativním monitorovacím místě v hodnoceném období může být použit přepočet zjištěných ročních průměrných koncentrací celkového organického uhlíku na roční průměrné koncentrace DOC podle vztahu:

$$DOC = TOC * 0,844 \quad [3]$$

kde TOC je roční průměrná koncentrace celkového organického uhlíku v matrici voda zjištěná na příslušném reprezentativním monitorovacím místě.

Tento vztah byl odvozen z výsledků zjištěných na 321 reprezentativních monitorovacích místech v ČR v roce 2015.

Alternativně je možno pro přepočet použít vztah odvozených na základě delší aktuálnější časové řady vztažené na zájmové dílčí povodí nebo mezipovodí.

Jestliže v některém roce hodnoceného období není k dispozici příslušná roční průměrná koncentrace DOC v odpovídajícím reprezentativním místě je možno pro výpočet biologicky dostupných koncentrací kovů použít i průměrnou koncentraci zjištěnou v jiném roce hodnoceného období. Pokud rovněž tato není k dispozici a chybí údaje ze sledování TOC, použije se pro výpočet biologicky dostupných koncentrací kovů roční průměrná koncentrace DOC zjištěná v souvisejících vodních útvarech případně hodnota s pravděpodobností podkročení 25 % (hodnota P25) určená z ročních průměrných koncentrací DOC zjištěných na jednotlivých reprezentativních monitorovacích místech v hodnoceném období v rámci příslušného dílčího povodí.

Při absenci sledování pH nebo koncentrací Ca v některém roce hodnoceného období je možno pro výpočet biologicky dostupných koncentrací kovů analogicky použít průměrné hodnoty zjištěné v jiném roce hodnoceného období v předmětném reprezentativním monitorovacím místě a pokud ani tyto nejsou k dispozici, mohou být použity výsledky zjištěné v příslušném roce v některém ze souvisejících vodních útvarů. V reprezentativních monitorovacích místech, kde byla zjištěna absence dat nutných pro odvození biologicky dostupných koncentrací vybraných kovů, je doporučeno operativně rozšířit v budoucnu sledování tak, aby byla pro příští hodnocení zajištěna příslušná data.

2.3. Použité softwarové nástroje a postup výpočtu biologicky dostupných koncentrací

Výpočet biologicky dostupných koncentrací předmětných kovů se provádí pouze v případě, kdy je zjištěno v reprezentativním monitorovacím místě útvaru povrchových vod překročení NEK-RP pro příslušné roční průměrné koncentrace niklu nebo olova.

Pro výpočet se doporučuje použít následující softwarové nástroje (modely):

- Metal Bioavailability Assessment Tool (M-BAT), verze 30.0 z 20. listopadu 2013 (dostupný z <https://www.wfduk.org/resources/rivers-lakes-metal-bioavailability-assessment-tool-m-bat>) pro výpočet biologicky dostupných koncentrací niklu a jeho sloučenin,
- "User-friendly" Biotic Ligand Model (Bio-met), verze 5.0 z června 2019 (dostupný po registraci z <http://bio-met.net/>) pro výpočet biologicky dostupných koncentrací olova a jeho sloučenin.

Vstupní proměnné pro výpočet (viz též kapitola 2.1) jsou roční průměrné koncentrace niklu resp. olova ve filtrovaných vzorcích, roční průměrná koncentrace rozpuštěného organického uhlíku, vápníku a roční průměrná hodnota pH. Výstupní proměnné jsou hodnota BioF (faktor biodostupnosti), biologicky dostupné koncentrace niklu a jeho sloučenin, resp. olova a jeho sloučenin a hodnota RCR (index nesouladu s normou environmentální kvality).

V dalším textu jsou uvedeny zjednodušené popisy použití uvedených softwarových nástrojů.

2.3.1 Zjednodušený popis používání softwarového nástroje M-BAT

Po spuštění příslušného excelovského souboru (m-BAT tool 20150206 with test data.xlsx) se objeví na obrazovce úvodní list „Introduction“. Pro zahájení výpočtu je nutno přejít na buňku s označením „Start“. Poté se zobrazí list „Bioavailability Assessment Tool“, kde je nutno do sloupců označených jako „INPUT DATA“ pro každé posuzované reprezentativní monitorovací místo povinně zadat roční průměrnou koncentraci Ni_{rozp} [$\mu\text{g/l}$], roční průměrnou hodnotu pH, roční průměrnou koncentraci DOC [mg/l] a Ca [mg/l]. Po zadání vstupních dat je nutno označit buňku s volbou „CALCULATE“, následně proběhne výpočet. Ve sloupcích s označením „RESULTS (Ni)“ se zobrazí výsledky pro každou sadu vstupních hodnot (posuzované reprezentativní monitorovací místo): ve sloupci „BioF“ vypočtená hodnota faktoru biodostupnosti (nabývá hodnot 0 – 1), ve sloupci „Bioavailable Nickel Concentration ($\mu\text{g/l}$)“ vypočtená biologicky dostupná koncentrace niklu a ve sloupci „Risk Characterisation Ratio“ (RCR) hodnota indexu nesouladu s normou environmentální kvality. Pokud jsou zadány vstupní hodnoty mimo stanovený rozsah (viz kapitola 2.4), program automaticky počítá s hraniční hodnotou těchto ukazatelů a v pravém horním rohu buňky ve sloupci „Site-specific PNEC“ se objeví značka upozorňující na poznámku, v níž je tato skutečnost uvedena. Vypočtené buňky s hodnotou biodostupné koncentrace daného kovu překračující NEK (hodnota RCR > 1,0) se podbarví červeně.

2.3.2 Zjednodušený popis používání softwarového nástroje Bio-met

Po spuštění příslušného excelovského souboru (Bio-met_bioavailability_tool_v5_27-06-2019.xlsx) se objeví na obrazovce úvodní list „Introduction“. Pro zahájení výpočtu je nutno přejít na buňku s označením „Start“. Následně se na obrazovce objeví list „Biomet“, kde je nutno do sloupců označených jako „INPUT (MONITORING) DATA“ pro každé posuzované

reprezentativní monitorovací místo povinně zadat roční průměrnou koncentraci Pb_{rozp} [$\mu\text{g/l}$], roční průměrnou hodnotu pH, roční průměrnou koncentraci DOC [mg/l] a Ca [mg/l]. Po zadání vstupních dat je nutno označit buňku s volbou "CALCULATE", následně proběhne výpočet. Ve sloupcích s označením „RESULTS (Lead) with EQSbioav = 1.2 $\mu\text{g/l}$ “ se zobrazí výsledky pro každou sadu vstupních hodnot (posuzované reprezentativní monitorovací místo): ve sloupci „BioF“ vypočtená hodnota faktoru biodostupnosti nabývá hodnot 0 – 1, ve sloupci „Bioavailable Lead Conc ($\mu\text{g/l}$)“ vypočtená biologicky dostupná koncentrace olova a ve sloupci "RCR" hodnota indexu nesouladu s normou environmentální kvality. Pokud jsou zadány vstupní hodnoty mimo stanovený rozsah (viz Kap. 2.4), program automaticky počítá s hraniční hodnotou těchto ukazatelů a v pravém horním rohu buňky ve sloupci „Notes“ se objeví značka upozorňující na poznámku, v níž je tato skutečnost uvedena. Pokud vypočtená hodnota biodostupné koncentrace daného kovu překračuje NEK-RP, hodnota ve sloupci „RCR“ se zbarví červeně (při $\text{RCR} > 1,0$).

2.4. Omezující podmínky pro použití doporučených softwarových nástrojů

Pokud se vstupní hodnoty doplňkových ukazatelů nalézají mimo rozmezí hodnot, pro které byly použité softwarové nástroje validovány, použijí se jako vstupy pro výpočet hodnoty příslušných překročených mezí. Nižší je uvedeno rozmezí hodnot doplňkových ukazatelů, pro něž byly doporučené softwarové nástroje validovány:

- Softwarový nástroj M-BAT (nikl)
 - ukazatel Ca – rozmezí hodnot 2,0 – 88 mg/l
 - ukazatel pH – rozmezí hodnot 6,5 – 8,7
 - ukazatel DOC – max. 20 mg/l
- Softwarový nástroj Bio-met, verze 5.0 (olovo)
 - ukazatel Ca – rozmezí hodnot 3,6 – 204 mg/l
 - ukazatel pH – rozmezí hodnot 6,3 – 8,4
 - ukazatel DOC – v rozmezí hodnot 0,4 – 27,3 mg/l

V případě, že jsou hodnoty doplňkových ukazatelů pH a Ca pod dolní hranicí rozmezí hodnot, pro které byly použité softwarové nástroje validovány, musí být tato skutečnost v rámci podrobných výsledků hodnocení chemického stavu konkrétního útvaru povrchových vod dokumentována odpovídající poznámkou u příslušných vybraných kovů s uvedením nízké spolehlivosti výsledku hodnocení.

2.5. Zohlednění přirozených koncentrací pozadí u vybraných kovů

Jestliže popsáním postupem určené biologicky dostupné koncentrace předmětných kovů překračují NEK-RP a je oprávněný předpoklad, že souladu s příslušnou NEK-RP brání přirozené koncentrace pozadí předmětných kovů, může být obdobně použit postup pro zohlednění přirozených koncentrací pozadí u kovů popsány v kapitole 2.3 Metodiky hodnocení chemického stavu útvarů povrchových vod. Expertně stanovená hodnota přirozené koncentrace pozadí u předmětného kovu je v tomto případě rovněž podrobena výpočtu biologicky dostupné koncentrace pomocí příslušného modelu biodostupnosti.

2.6. Klasifikace chemického stavu pro relevantní ukazatele

Vypočtená biologicky dostupná koncentrace niklu a olova v jednotlivých letech hodnoceného období v reprezentativním monitorovacím místě vodního útvaru je porovnávána se

stanovenými NEK-RP pro příslušné ukazatele dle Přílohy č. 3 Tab. 1b nařízení vlády č. 401/2015 Sb. Pro klasifikaci chemického stavu se použijí postupy popsané v kapitole 2.5 Metodiky hodnocení chemického stavu útvarů povrchových vod. V případě zohlednění biologicky dostupných koncentrací, případně zohlednění přirozených koncentrací pozadí, je tato skutečnost v rámci podrobných výsledků hodnocení chemického stavu konkrétního útvaru povrchových vod dokumentována odpovídající poznámkou u výsledků hodnocení příslušných ukazatelů.

3. Seznam použitých podkladů

Bio-met Bioavailability Tool User Guide (version 5.0) - Guidance document on the use of the bio-met bioavailability tool, www.bio-met.net, 27/06/2019.

Durčák, M. a kol.: Metodika hodnocení chemického stavu útvarů povrchových vod. Praha, 2013.

Guidance Document No. 19 – CIS WFD – Surface water chemical monitoring under the Water Framework Directive, Office for Official Publications of the European Communities, Luxembourg, 2009, ISBN 978-92-79-11297-3.

Nařízení vlády č. 401/2015 Sb., o ukazatelích a hodnotách přípustného znečištění povrchových vod a odpadních vod, náležitostech povolení k vypouštění odpadních vod do vod povrchových a do kanalizací a o citlivých oblastech.

Směrnice Evropského parlamentu a Rady 2000/60/ES ze dne 23. října 2000 ustavující rámec pro činnost Společenství v oblasti vodní politiky.

Směrnice Evropského parlamentu a Rady 2008/105/ES ze dne 16. prosince 2008 o normách environmentální kvality v oblasti vodní politiky, změně a následném zrušení směrnic Rady 82/176/EHS, 83/513/EHS, 84/156/EHS, 84/491/EHS a 86/280/EHS a o změně směrnice Evropského parlamentu a Rady 2000/60/ES.

Směrnice Evropského parlamentu a Rady 2013/39/EU ze dne 12. srpna 2013, kterou se mění směrnice 2000/60/ES a 2008/105/ES, pokud jde o prioritní látky v oblasti vodní politiky.

UKTAG River & Lake Assessment Method Specific Pollutants (Metals) Metal Bioavailability Assessment Tool (M-BAT) by Water Framework Directive – United Kingdom Technical Advisory Group (WFD-UKTAG), July 2014.

Vyhláška č. 98/2011 Sb., o způsobu hodnocení stavu útvarů povrchových vod, způsobu hodnocení ekologického potenciálu silně ovlivněných a umělých útvarů povrchových vod a náležitostech programů zjišťování a hodnocení stavu povrchových vod, ve znění pozdějších předpisů.