

СПІЛЬНА СТРАТЕГІЯ ВПРОВАДЖЕННЯ ВОДНОЇ РАМКОВОЇ ДИРЕКТИВИ (2000/60/ЄС)

Керівний документ № 19  
ХІМІЧНИЙ МОНІТОРИНГ ПОВЕРХНЕВИХ ВОД ВІДПОВІДНО ДО ВОДНОЇ РАМКОВОЇ  
ДИРЕКТИВИ

### 3. ТЕРМІНИ ТА ВИЗНАЧЕННЯ

У цьому розділі наведені вибрані терміни та визначення, які є особливо важливими у розрізі хімічного моніторингу згідно з ВРД. Окрім цього, для забезпечення чіткості визначень, деякі з найважливіших термінів наведені з використанням дослівних формулювань, закріплених у ВРД, похідних директивах та керівництвах ССВ. Усі інші терміни, які були погоджені та закріплені іншими положеннями ВРД та пов'язаних із нею документів і не зазначені в цьому розділі, вживаються у значеннях, які встановлені відповідним документом.

#### **Посилання:**

Водна рамкова директива 2000/60/ЄС, стаття 2

*1. Поверхневі води — внутрішні води, за виключенням підземних вод, перехідні та прибережні води (а у випадку визначення хімічного стану — також територіальні води).*

*3. Внутрішні води — усі стоячі або проточні води на поверхні суші та всі підземні води, що розташовані у бік суші від базової лінії, від якої вимірюється ширина територіальних вод.*

*7. Прибережні води — поверхневі води, які розташовані між береговою лінією та лінією у морі, кожна точка якої знаходиться на відстані однієї морської милі від найближчої точки базової лінії, від якої вимірюється ширина територіальних вод, та простягаються, у відповідних місцях, до зовнішньої граничної межі перехідних вод.*

*24. Добрий хімічний стан поверхневих вод — хімічний стан, необхідний для досягнення екологічних цілей, передбачених для поверхневих вод статтею 4(1)(а), а саме хімічний стан поверхневого водного тіла, при якому концентрація забруднювачів не перевищує стандартів якості довкілля, що визначені у Додатку IX, статті 16(7) та іншому відповідному законодавстві Співтовариства, яке встановлює стандарти якості довкілля на рівні Співтовариства.*

#### **Посилання:**

Керівний документ № 7, МОНІТОРИНГ ВІДПОВІДНО ДО ВОДНОЇ РАМКОВОЇ ДИРЕКТИВИ

«Значні кількості»

2.7.3 Вибір елементів якості

*... Речовини з пріоритетного переліку, що скидаються у річкові басейни та суббасейни, підлягають моніторингу. Інші забруднювачі також підлягають моніторингу, якщо вони скидаються у значних кількостях у річкові басейни або суббасейни. Визначення поняття «значна кількість» відсутнє. Однак, цілком зрозуміло, що кількості, які можуть поставити під загрозу досягнення цілей Директиви, є значними. Так, для прикладу, викиди, які вплинули на природоохоронну зону або спричинили перевищення будь-якого з національних стандартів, передбачених Додатком V 1.2.6 Директиви, або мали біологічний чи екотоксичний вплив на водне тіло, вважаються істотними.*

**Спеціальні терміни та визначення, що використовуються у контексті Керівництва з хімічного моніторингу**

#### **Цільна вода**

«Цільна вода» — оригінальний зразок води, у якому тверді частки та рідка фаза не розділені.

#### **Рідка (розчинена) фракція**

Рідка (розчинна) фракція — отримана операційним шляхом фракція цільної води, з якої за допомогою відповідної методики вилучили зважені тверді частки.

**Зважені тверді частки**

Зважені тверді частки (ЗТЧ) — фракція твердих часток зі зразка цільної води після розділення за допомогою відповідної методики.

**Загальна концентрація аналіту**

Загальна концентрація аналіту — загальна концентрація аналіту у зразку цільної води, яка відображає концентрації аналіту як у розчині, так і у твердих частках.

**Концентрація аналіту в розчині**

Концентрація аналіту в розчині — концентрація аналіту в рідкій (розчиненій) фракції зразка цільної води.

**Концентрація аналіту в твердих частках**

Концентрація аналіту у твердих частках — концентрація аналіту у ЗТЧ.

**Скиди**

Речовина вважається скидом у річковий басейн, коли вона потрапляє у нього з точкового чи дифузного джерела або випадково.

## 4. РОЗРОБКА МОДЕЛЕЙ НАГЛЯДОВОГО, ОПЕРАТИВНОГО ТА ДОСЛІДНИЦЬКОГО МОНІТОРИНГУ

### 4.1. Загальні положення — модель моніторингу

Запровадження мережі моніторингу поверхневих вод — вимога, закріплена статтею 8 Водної рамкової директиви (ВРД). Мережа моніторингу повинна бути побудована таким чином, щоб надавати зрозумілу та повну інформацію про стан води у кожному річковому басейні.

Виходячи з характеристики та оцінки впливів, проведених згідно зі статтею 5 та Додатком II ВРД, держави-члени зобов'язані створити для кожного періоду планування управління річковим басейном три типи програм моніторингу:

- програму наглядного моніторингу;
- програму оперативного моніторингу та
- за необхідності — програму дослідницького моніторингу.

#### **Розробка програм наглядного/ оперативного моніторингу**

При визначенні стратегії моніторингу повинна використовуватися уся доступна інформація про хімічні тиски та впливи. Така інформація включає: результати аналізу властивостей речовин, тисків та впливів, а також додаткову інформацію про джерела забруднення, напр., дані про викиди, інформацію про місця та цілі використання речовини, моніторингові дані за минулі періоди.

У багатьох випадках для визначення неproblemних та проблемних сфер, найбільших джерел тощо, може використовуватися поетапна перевірка. Таку перевірку можна почати, наприклад, із аналізу потенційних небезпечних ділянок та джерел. Це дозволить отримати загальне уявлення про проблему та її масштаби. Після цього на відповідних проблемних ділянках та у відповідних місцях можна проводити цілеспрямований моніторинг. У багатьох випадках перевірка вмісту речовини у воді, малорухливій біоті та осадах — оптимальний спосіб отримання необхідної інформації на основі наявних ресурсів. Коли проблемні ділянки визначені, можна проводити аналіз обмеженої кількості зразків води.

Програми моніторингу слід розробляти з урахуванням часової та просторової (у тому числі глибинної) мінливості водного тіла. Щоб належним чином охарактеризувати таку мінливість та отримати достовірні результати, необхідно зібрати та проаналізувати достатню кількість зразків.

Для розробки програм моніторингу можуть також використовуватися достовірні й точні числові моделі.

Документування прогресивного зменшення концентрацій пріоритетних речовин та інших забруднювачів, а також принцип відсутності погіршення — ключові елементи ВРД, які вимагають належного моніторингу тенденцій. Держави-члени повинні враховувати це, розробляючи свої програми моніторингу. Дані, отримані за результатами наглядного та оперативного моніторингу, можуть використовуватися для зазначених цілей.

### 4.2. Стратегія відбору

Важливі принципи визначення стратегії відбору зразків викладені в Керівництві ССВ № 7 (напр., 2.4., 2.7.2, 5.2.5). Залежно від цілей моніторингу, фізико-хімічних властивостей речовини, яка є предметом моніторингу, та водного тіла, яке є його об'єктом, можуть забиратися зразки води, осадів та/ або біоти.

При розробці стратегії моніторингу визначаються місця проведення моніторингу, його частота та методи. Вирішення зазначених питань — компроміс між забезпеченням часової і просторової репрезентативності зразків, достатньої для отримання відповідних достовірних результатів, та обмеженням витратності моніторингу.

Оскільки для більшості пріоритетних речовин стандарти екологічної якості (EQS) були визначені лише щодо води, дотримання<sup>2</sup> таких стандартів визначається за зразками цільної води, а коли йдеться про метали — за рідкою фракцією, отриманою шляхом фільтрації зразка цільної води. На рівні Співтовариства EQS концентрації у біоті були встановлені лише для ртуті, гексахлорбензолу та гексахлорбутадієну. Залежно від обраної стратегії моніторингу, держави-члени можуть або здійснювати моніторинг та застосовувати EQS щодо біоти, або запровадити суворіші EQS щодо води, які забезпечать рівень захисту, еквівалентний тому, що передбачені EQS щодо біоти. Окрім цього, держави-члени можуть встановити та застосовувати EQS щодо осадів та/ або біоти для інших передбачених Директивою речовин. Такі EQS повинні забезпечувати рівень захисту, щонайменше еквівалентний тому, що передбачені EQS щодо води. Для інших забруднювачів матриця аналізу повинна відповідати матриці, закріпленій національними EQS.

### **Вода/ ЗТЧ**

Хімічний стан за ВРД, як правило, визначається за результатами аналізу зразків води на вміст речовин, який проводиться згідно зі встановленими критеріями хімічної якості. Разом із цим, для аналізу екологічного та хімічного стану зразків у водній або іншій матриці можуть використовуватися додаткові показники.

Тип зразків води, які забираються в кожному місці, визначається у рамках стратегії програми моніторингу. Для більшості водних тіл підходять точкові зразки. В окремих випадках, коли концентрація забруднювачів значною мірою обумовлена характеристиками потоку та часовими варіаціями, та коли необхідно провести аналіз концентрації забруднення, можуть використовуватися інші, більш відповідні, типи зразків. Тобто, у зазначених випадках краще використовувати середньопропорційні (за потоком чи часом) зразки. У багатошарових водних тілах, таких як озера, деякі гірла та прибережні райони, для забезпечення кращої репрезентативності зразки води можуть забиратися на кількох різних глибинах. Для визначення стратифікації можуть використовуватися багатопараметричні пристрої (напр., пристрої для визначення провідності та температури).

Загалом, достовірні дані про джерела викидів зменшують витрати на моніторинг, оскільки вони допомагають вибрати місця забору зразків, оптимізувати їх кількість та визначити відповідну частоту забору.

#### **Посилання:**

Водна рамкова директива 2000/60/ЄС, стаття 16(7)

*Комісія подає пропозиції щодо стандартів якості, застосованих до концентрацій пріоритетних речовин у поверхневій воді, осадах або біоті.*

Дані про цільну воду можна отримати шляхом аналізу зразку цільної води або окремих досліджень рідкої фракції та ЗТЧ. Коли для цього існують об'єктивні причини (напр., прогноз щодо структурування забрудника), аналіз окремих фракцій може не проводитися. Якщо стратегією передбачене дослідження лише рідкої фракції та ЗТЧ, держава-член повинна обґрунтувати такий вибір відповідними вимірюваннями, розрахунками тощо.

---

<sup>2</sup>Для цілей цього керівництва термін «дотримання» означає, що:

а) середньорічні звітні або звітні концентрації пріоритетних речовин/ інших забруднювачів не порушують EQS, закріплених Директивою про стандарти екологічної якості у сфері водної політики та Директивою 2000/60/ЄС.

б) досягаються закріплені у ВРД екологічні цілі, такі як відсутність погіршення стану водного тіла, добрий хімічний стан водного тіла або зворотні тенденції.

Однак, у деяких випадках підтвердження дотримання EQS може бути проблематичним. Проблеми виникають, коли:

- доступні методи аналізу є недостатньо чутливими або точними для підрахунку вмісту речовин у потрібних концентраціях (див. 6.1);
- водне тіло характеризується високим та нерівномірним вмістом ЗТЧ та мінливістю (виникають проблеми із забором репрезентативних зразків).

### **Осади та біота<sup>3</sup>**

Для перевірки дотримання EQS щодо біоти проводиться моніторинг найбільш відповідних видів риб, молюсків, ракоподібних та іншої біоти (ця тема розглядається в окремому керівному документі; див. виноску 3).

Запобігання подальшому погіршенню стану водних екосистем — одна з найважливіших цілей ВРД на рівні з аналізом хімічного та екологічного стану. Для оцінки довгострокового впливу антропогенних факторів, а відтак і досягнення зазначених вище цілей, може використовуватися моніторинг забруднювачів в осадах та біоті. Такий моніторинг передбачає визначення масштабів змін у рівні забруднення довкілля.

Для ефективного використання ресурсів у рамках зазначених матриць може здійснюватися моніторинг гідрофобних та ліпофільних речовин, які накопичуються в осадах та біоті. Це дозволяє:

- аналізувати виконання цілей ВРД щодо відсутності погіршення (концентрації речовин не перевищують поріг виявлення, зменшуються або залишаються стабільними, ризик їх збільшення відсутній);
- аналізувати довгострокові зміни природних умов, у тому числі ті, що відбуваються внаслідок людської діяльності;
- здійснювати моніторинг зменшення концентрацій пріоритетних речовин (ПР) та усунення пріоритетних небезпечних речовин (ПНР).

Окрім цього, використання осадів та біоти для моніторингу небезпечних речовин дозволяє вирішити інші важливі питання, передбачені ВРД:

- визначати поведінку забруднювачів;
- описувати загальний стан забруднення та надавати референтні значення для програм регіонального і локального моніторингу;
- накопичувальні матриці дозволяють визначати інтегровані та менш мінливі показники концентрації забруднення за довший період часу, таким чином підвищуючи статистичну потужність аналізу часових проміжків.

Вибір матриці моніторингу впливає на його частоту — як із наукових, так і з фінансових причин.

Якщо осади чи біота використовуються для цілей моніторингу тимчасових тенденцій, рекомендується, за можливості, визначати кількісні цілі моніторингу до початку діяльності будь-яких програм моніторингу. Так, наприклад, кількісною ціллю може бути виявлення за одностороннім критерієм річної зміни на 5% протягом 10-річного періоду з 90-відсотковою потужністю і 5-відсотковою значущістю.

Зразки осаду збираються з відповідною частотою, яка визначається на основі місцевих умов. При цьому, за необхідності, враховується швидкість седиментації досліджуваного водного тіла та відповідні гідрологічні умови (напр. повені). Зазвичай частота моніторингу варіюється від одного разу на рік або на три роки для великих річок або гирл, які характеризуються великою швидкістю седиментації, до одного разу на 6 років — для озер та прибережних територій, які характеризуються дуже низькою швидкістю седиментації.

---

<sup>3</sup> Спеціальне керівництво з моніторингу речовин, що передбачені ВРД, у біоті та осадах наразі розробляється Європейською комісією в рамках діяльності з хімічного моніторингу.

Місце проведення моніторингу тенденцій седиментації повинне бути репрезентативним для відповідного водного тіла або групи водних тіл. За можливості, забір зразків повинен проводитися у місцях без ерозії, репрезентативних у розрізі утворення осадов. Коли йдеться про динамічні системи, для цілей моніторингу можуть забиратися зважені частки.

Якщо для моніторингу тенденцій використовується біота, згідно з нормами загальної практики, забір зразків відбувається один раз на рік — не у період розмноження.

Ключовим питанням є репрезентативність, тобто те, наскільки добре зразок відображає характеристики відповідної території або яку за площею територію представляє зразок з урахуванням відповідного рівня статистичної значущості. Так, наприклад, коли пункт забору зразків знаходиться нижче за течією від значного джерела скиду, зразки повинні збиратися на відстані від зони змішування.

Для підвищення потужності програми моніторингу зразки слід забирати у місцях, які характеризуються відносно невеликою природною мінливістю.

### 4.3. Використання моделей як інструменту моніторингу в рамках ВРД

Числові моделі — важливий інструмент у плануванні стратегій моніторингу та розробці програм моніторингу. Числові моделі дають можливість зрозуміти просторові та часові варіації у концентрації забруднювачів. Так, дослідження осадов та біоти в поєднанні з моделюванням можуть використовуватися для визначення концентрації деяких розчинених забрудників (особливо — гідрофобних органічних сполук) у воді. Тобто, належним чином валідовані та перевірені моделі можуть надати додаткове підтвердження того, що EQS не будуть порушені в тому чи іншому водному тілі навіть у найгірших умовах.

Враховуючи поточний рівень неточності, визначені шляхом моделювання концентрації забруднювачів не можуть використовуватися для перевірки дотримання встановлених вимог для водних тіл, які знаходяться у групі ризику невиконання положень ВРД. Однак моделювання можна використовувати в контексті наглядового моніторингу для визначення концентрацій речовин у водних тілах, що не перебувають у групі ризику — за умови врахування неточності відповідної моделі.

Згідно з теорією розподілу, графіки залежності та/ або механістичні моделі можуть використовуватися для визначення відповідної або рівноважної концентрації на основі виявленого вмісту гідрофобних забруднювачів у біоті/ осадах. Таким чином, можна здійснювати економічно ефективну перевірку, використовуючи осади та біоту для порівняння рівня забруднення на різних територіях та визначення можливих джерел забруднення таких територій.

Моделі, в основу яких покладені графіки залежності, ґрунтуються на взаємозв'язках даних хімічного аналізу та певного показника, у той час як механістичні моделі ґрунтуються на процесах, які спричиняють зафіксовані дані. Прикладами, моделей, що ґрунтуються на графіках залежності, можуть бути OMEGA (Проект ЄС Rebecca) та VCFWIN (Мейлан та ін., 1999 р.)<sup>4</sup>; механістичних моделей — Модель біоаккумуляції у рибах (МАККЕЙ, 2001 р.) (Bioaccumulation Fish Model (МАККАЙ 2001))<sup>5</sup> та SEDFLEX<sup>6</sup>.

<sup>4</sup>У. М. Мейлан, П. Г. Говард, Р. С. Ботлінг, Д. Аронсон, Г. Принтап, С. Гуші (1999 р.) «Вдосконалений метод визначення фактору біоконцентрації/ біоаккумуляції за коефіцієнтом розподілу октанол/ вода» Журнал «Environmental Toxicology and Chemistry», 18, 664-672. (Meylan, W. M.; Howard, P. H.; Boethling, R. S.; Aronson, D.; Printup, H.; Gouchie, S. (1999) Improved method for estimating bioconcentration/bioaccumulation factor from octanol/water partition coefficient. Environmental Toxicology and Chemistry, 18, 664-672.)

<sup>5</sup> Д. МакКей (2001 р.) «Мультимедійні моделі довкілля. Підхід леткості» «Lewis Publishers», видавництво CRC Press, Бока-Ратон, Флорида (Mackay, D. (2001) Multimedia Environmental Models; The Fugacity Approach. Lewis Publishers, CRC Press, Boca Raton, Florida).

<sup>6</sup>Т. М. Салоранта, Т. Андерсен, К. Наес (2006 р.), Потік діоксинів і фуранів у ланцюгах живлення на прибережних територіях: зворотнє моделювання, аналіз чутливості та застосування теорії лінійних систем, Журнал «Environmental Toxicology and Chemistry», 25, № 1, стор. 253-264 (Saloranta, T. M., Andersen, T., Næs, K. (2006) Flows of dioxins and furans in coastal food webs: inverse modeling, sensitivity

Один із прикладів моделей, що ґрунтуються на графіках залежності, використовує фактори біоаккумуляції (ФБА) та коефіцієнт розподілу октанол/ вода ( $K_{ow}$ ). Упродовж минулих 25 років ФБА використовувалися для визначення чистого зростання концентрації органічних забрудників у воді на прикладі біоти. Так,  $ФБА = \frac{ХІМ.РЕЧОВИНА_{біота}}{ХІМ.РЕЧОВИНА_{вода}}$ . Оскільки ФБА прямо пов'язані з  $K_{ow}$ <sup>7</sup>, зазначений графік залежності може використовуватися для розрахунку концентрації хімічної речовини у воді, за умови, що відомий її вміст у біоті та коефіцієнт розподілу. За відсутності даних про вміст хімічної речовини у біоті та воді для розрахунку ФБА, зазначена залежність буде корисним інструментом для аналізу впливу нових хімічних речовин та пов'язаних із ними ризиків. Це питання піднімалося у контексті кількох програм, таких як: Реєстрація, оцінка та сертифікація хімічних речовин (REACH)<sup>8</sup> в ЄС (Європейська комісія, 2004 р.), Національний перелік речовин (Domestic Substances List (DSL)), закріплений Законом Канади про захист довкілля (Canadian Environmental Protection Act (CEPA))<sup>9</sup>, Дослідження хімічних речовин масового виробництва, проведене Управлінням з охорони навколишнього середовища США (BOKER та ін.) (US EPA high production chemicals assessments (WALKER et al. 2004))<sup>10</sup>.

Механістична модель SEDFLEX складається з «дисперсійної частини», яка симулює джерела, переміщення та скид забруднювачів у систему фіорду, гирла або озера, та частини «ланцюг живлення», що розраховує кількість забрудників, яка потрапляє у біоту з різних джерел харчування, здебільшого — з осаду та води. Коли у «дисперсійну частину» вводяться дані про викиди, SEDFLEX передбачає, як зміни у довкіллі відобразяться на концентраціях у воді, біоті та осадах, та визначає ймовірний час реагування.

Прогнозна здатність моделей обмежується закладеними у них припущеннями. Моделі, які характеризуються достатнім рівнем достовірності, можуть бути корисними при розробці програм моніторингу. Однак важливо визначити бажаний рівень достовірності та врахувати неточності, пов'язані з визначенням вмісту хімічних речовин у біоті/ осадах, а також із іншими параметрами, що використовуються в моделі. Отриманий у результаті прогноз концентрації у воді може істотно відрізнятись. Використовуючи аналіз чутливості моделі у поєднанні з інформацією про неточність вимірювання, можна оцінювати достовірність прогнозів щодо концентрацій. Рівень достовірності даних залежить від місця та хімічної речовини. Важливо ретельно фіксувати результати, отримані за допомогою моделі. Знання, яких бракує, повинні бути кількісно розраховані та враховуватися як фактори неточності при застосуванні моделей.

---

analysis, and application of linear system theory. Environmental Toxicology and Chemistry 25, No. 1, pp. 253-264).

<sup>7</sup>За умови, що забрудник не був швидко перетравлений твариною та що концентрація забрудника в організмі тварини виражена у перерахунку на жирову масу.

<sup>8</sup>Європейська Комісія: Навіщо нам потрібен REACH? REACH — короткий огляд, Європейська комісія, Генеральний Директорат з питань довкілля, Брюссель, 2004 р., стор. 18. (Why do we need REACH? REACH in brief; European Commission, Environment Directorate General: Brussels, 2004; 18 pp.)

<sup>9</sup>Міністерство з питань охорони довкілля та змін клімату Канади, Бюлетень з оцінки наявних речовин, Оттава, Онтаріо, 2003 р., стор. 9 [http://www.ec.gc.ca/Substances/ese/eng/what\\_new.cfm](http://www.ec.gc.ca/Substances/ese/eng/what_new.cfm). (Environment Canada. Existing Substances Evaluation Bulletin; Ottawa ON, 2003, 9 pp. [http://www.ec.gc.ca/Substances/ese/eng/what\\_new.cfm](http://www.ec.gc.ca/Substances/ese/eng/what_new.cfm).)

<sup>10</sup>Дж. Д. Уокер, Д. Кнебел, Д. Майо, Дж. Тункел, Д. А. Грей (2004 р.) «Використання кількісного співвідношення структура-активність для підвищення економічної ефективності використання ресурсів хімічного моніторингу». 1. Перевірка промислових хімікатів та пестицидів, прямих харчових добавок, непрямих харчових добавок і лікарських препаратів на біодеградацію, біоконцентрацію та токсичність у водному середовищі. Журнал «Water Quality Research Journal Canada», 39, 35-39. (Screening industrial chemicals and pesticides, direct food additives, indirect food additives and pharmaceuticals for biodegradation, bioconcentration and aquatic toxicity potential. Water Qual. Res. J. Can. 39, 35-39).



Якщо осадки чи біота використовуються у програмі моніторингу для первинного скринінгу деяких хімічних речовин, дослідження води можуть проводитися в обмеженому обсягу. Первинний скринінг допомагатиме визначати проблемні ділянки, на яких слід зосередити подальші зусилля — здійснити забір зразків та провести безпосередні вимірювання. За необхідності в описаному вище процесі можуть успішно використовуватися моделі.

#### 4.4. Частота моніторингу

##### **Посилання:**

Водна рамкова директива 2000/60/ЄС, Додаток 1.3.4

*У розрізі наглядного моніторингу застосовуються визначені нижче частоти моніторингу показників, що характеризують фізико-хімічні складові якості, окрім випадків, коли більші інтервали обґрунтовані технічними даними і висновками експертів.*

*У розрізі оперативного моніторингу держави-члени визначають для кожного окремого показника таку частоту, яка дозволяє отримати достатні дані для достовірної оцінки стану відповідної складової якості. Рекомендується проводити моніторинг з інтервалами, що не перевищують зазначені у таблиці нижче, окрім випадків, коли більші інтервали обґрунтовуються технічними даними і висновками експертів.*

Керівний документ № 7, МОНІТОРИНГ ВІДПОВІДНО ДО ВОДНОЇ РАМКОВОЇ ДИРЕКТИВИ, 2.1

Визначена Додатком V 1.3.4 ВРД частота моніторингу — один раз на місяць для пріоритетних речовин та один раз на три місяці для інших забруднювачів — забезпечує певний рівень точності та достовірності. При цьому може виникати необхідність у збільшенні частоти моніторингу (напр., для визначення довгострокових змін, оцінки концентрації забруднення та досягнення прийнятних рівнів достовірності та точності в оцінці стану водних тіл). Загалом, забір зразків рекомендується здійснювати за рівні часові інтервали протягом року (напр., забір зразків кожні чотири тижні — усього 13 зразків для компенсації даних, які не вдалося отримати через несприятливі погодні умови (посуху, повінь тощо) або лабораторні проблеми. Для дослідження пестицидів та інших сезонно залежних речовин, протягом коротких відрізків часу, коли такі речовини знаходяться у пікових концентраціях, може встановлюватися більша частота моніторингу, ніж та, що передбачена ВРД. Так, наприклад, найкращий момент для виявлення пікових концентрацій пестицидів внаслідок невідповідного їх застосування настає після великої зливи або одразу після застосування пестицидів. Окрім цього, до накопичення пікових концентрацій пестицидів може призводити також порушення провідної сільськогосподарської практики (напр., невідповідна очистка техніки протягом та наприкінці сезону). Іншими підставами для збільшення частоти моніторингу є: тиски, спричинені туризмом, сезонна виробнича діяльність (досить розповсюджене явище, наприклад, у виробництві пестицидів) тощо. Результати таких вимірювань порівнюються з гранично-допустимими концентраціями, що закріплені EQS. Для розрахунку середньорічних концентрацій результати зважуються за відповідним інтервалом часу (визначається середнє зважене). Наприклад, 12 показників за рівні проміжки часу за рік + два додаткові показники за листопад враховуються зі зменшенням ваги показників за листопад. Інакше кажучи, розраховується середнє значення за листопад, яке враховується при розрахунку середньорічного показника. У разі виявлення високих рівнів концентрації в розрізі цього підходу, усі відповідні окремі показники також проходять негайну перевірку. Забір комбінованих проб (від 24 годин до одного тижня) — ще один спосіб виявлення пікових концентрацій сезонно залежних речовин.

Для визначення концентрації забруднювачів, які проходять через кордони держав-членів і потрапляють у морське середовище, може знадобитися збільшення частоти моніторингу. Точковий забір речовин, концентрації яких істотно варіюються, може проводитися один раз на два тижні — усього 26 зразків на рік. У зазначених випадках краще використовувати середньопропорційні (за потоком чи часом) зразки.

Якщо за результатами моніторингу виявляється, що концентрації речовин є значно нижчими за встановлені EQS, зменшуються або залишаються сталими, і немає явного ризику збільшення їхньої концентрації, частота моніторингу може зменшуватися, а за певних умов моніторинг може не проводитися зовсім.

Закріплена Директивою частота моніторингу може бути невідповідною для перехідних та прибережних вод, північних озер (які можуть замерзати на кілька місяців) та для середземноморських річок (які можуть висихати на кілька місяців кожного року).

## 4.5. Наглядний моніторинг

### 4.5.1. Цілі

Згідно з Додатком V1.3.1 ВРД, ціллю наглядового моніторингу поверхневих вод є отримання інформації для:

- проведення та валідації процедури аналізу впливу, що визначена у Додатку II;
- розробки ефективних та продуктивних програм моніторингу;
- аналізу довгострокових змін природних умов;
- аналізу довгострокових змін, які відбуваються внаслідок людської діяльності.

При цьому слід наголосити, що наглядний моніторинг не призначений для:

- картування та аналізу проблем якості води;
- перевірки ефективності програм заходів;
- отримання детальних або повних даних про якість усіх типів води.

Зазначена інформація збирається на основі оперативного моніторингу, дослідницького моніторингу та моніторингової діяльності, що не пов'язана з ВРД.

За необхідності для цілей наглядового моніторингу також рекомендується використовувати моніторингові дані, які фіксуються згідно з іншими європейськими директивами та міжнародними водними конвенціями (напр., 76/464/ЄЕС, Директивою про нітрати 91/676/ЄЕС, Спільною програмою аналізу та моніторингу (JAMP) за Конвенцією про захист морського середовища північно-східної Атлантики (OSPAR)).

### 4.5.2. Відбір пунктів моніторингу

Критерії вибору місць проведення наглядового моніторингу закріплені у Додатку V 1.3.1. ВРД. Мережа моніторингу повинна належним чином охоплювати водні тіла, які ймовірно перебувають у групі ризику, ймовірно не перебувають у групі ризику, та були віднесені до групи ризику невиконання екологічних цілей.

#### **Посилання:**

Водна рамкова директива 2000/60/ЄС, Додаток V 1.3.1

Керівний документ № 7, МОНІТОРИНГ ВІДПОВІДНО ДО ВОДНОЇ РАМКОВОЇ ДИРЕКТИВИ, 2.7.2

Пункти забору зразків повинні розміщуватися на найбільших річках, а також на низових виходах відповідних субводозаборів.

Пункти забору для визначення загальних фізико-хімічних показників, які характеризують біологічну якість, повинні бути репрезентативними для місць забору біологічних елементів (при цьому, для фізичних характеристик допускається деяка

гнучкість). Для визначення вмісту пріоритетних речовин та інших забруднювачів можуть обиратися інші пункти забору.

За можливості рекомендується встановлювати пункти наглядового моніторингу зі стаціонарними станціями моніторингу та автоматичними пробозабірниками для збору комбінованих зразків. Якщо це неможливо, забираються точкові зразки. За можливості, за допомогою спеціальних пристроїв повинні фіксуватися рівень води і течії, а також її рН, електропровідність та температура.

Якщо йдеться про транскордонні води, відповідні держави-члени проводять консультації щодо можливих пунктів проведення наглядового моніторингу.

У пунктах моніторингу, які використовуються для оцінки концентрації забруднення (на кордонах країн та у місцях переходу від внутрішніх вод до морського середовища), має здійснюватися як кількісний, так і якісний репрезентативний моніторинг.

У багатьох випадках у розрізі наглядового моніторингу доцільно застосовувати репрезентативний підхід щодо дифузних та широко розповсюджених джерел. У таких випадках для оцінки величини та впливу тисків на обраних водних тілах має бути створена достатня кількість пунктів моніторингу. Отримані результати можуть масштабуватися на основі результатів дослідження біоти та осадів у ширшому діапазоні тіл.

#### 4.5.3. Відбір показників, які визначаються у процесі моніторингу

Хімічний моніторинг охоплює три категорії показників:

- речовини, які підлягають перевірці у розрізі дотримання європейських стандартів екологічної якості (EQS) (напр., пріоритетні речовини);
- інші забруднювальні речовини (напр., речовини, характерні для певного річкового басейну, щодо яких існують EQS і які, відповідно, повинні перевірятися на дотримання національних та басейнових EQS).
- первинні фізико-хімічні показники, такі як поживні речовини, кисень, температура, солоність, електропровідність, рН, які допомагають у тлумаченні біологічних даних, а відтак є необхідними для достовірної інтерпретації результатів хімічних вимірювань (розчинених органічних сполук, кальцію, вмісту ЗТЧ).

У розрізі наглядового моніторингу здійснюється аналіз пріоритетних речовин, що скидаються у річкові басейни та суббасейни. Інші речовини, які можуть призводити до забруднення, зокрема ті, що перелічені в Додатку VIII, також підлягають моніторингу, якщо вони скидаються у річкові басейни або суббасейни у значних кількостях. Окрім цього, повинні визначатися відповідні фізико-хімічні параметри.

## 4.6. Оперативний моніторинг

### 4.6.1. Цілі

Оперативний моніторинг проводиться (Додаток V.1.3.2) для:

- визначення стану водних тіл, які віднесені до групи ризику недотримання їхніх екологічних цілей та
- аналізу будь-яких змін стану таких тіл за результатами реалізації програм заходів.

На відміну від наглядового моніторингу, оперативний моніторинг характеризується просторовою та часовою гнучкістю мереж, проблемно-орієнтованим відбором показників та забором зразків.

Програма оперативного моніторингу може змінюватися протягом планового періоду (6 років), якщо результати моніторингу демонструють таку необхідність. Частота

моніторингу може зменшуватися, наприклад, коли вплив більше не вважається істотним або тиск, який був предметом моніторингу, був усунений. Зазвичай це відбувається у випадках, коли був досягнутий добрий або кращий екологічний стан. Після того, як добрий стан був фактично досягнутий і більше немає ризику недотримання екологічних цілей, оперативний моніторинг може припинитися. У таких випадках наглядовий моніторинг вважається достатнім. Якщо оперативний моніторинг проводиться з метою оцінки змін у стані водного тіла в результаті реалізації програми заходів, частота моніторингу може зменшуватися або моніторинг може припинитися на певний період часу — до моменту, коли очікується настання відповідних змін.

#### 4.6.2. Відбір пунктів моніторингу

Критерії вибору місць проведення оперативного моніторингу закріплені у Додатку V 1.3.2. ВРД.

##### **Посилання:**

Водна рамкова директива 2000/60/ЄС, Додаток V 1.3.2

Керівний документ № 7, МОНІТОРИНГ ВІДПОВІДНО ДО ВОДНОЇ РАМКОВОЇ ДИРЕКТИВИ, 2.8.2

Якщо істотні хімічні тиски генеруються точковими джерелами, необхідно відібрати достатньо пунктів для аналізу величини та впливу таких точкових джерел згідно з Додатком V ВРД.

Якщо істотні хімічні тиски походять із дифузних джерел, обране для цілей оперативного моніторингу водне тіло повинне належним чином відображати розміщення таких дифузних джерел, а також відповідні ризики недосягнення доброго статусу поверхневих вод. При цьому слід враховувати, що водні тіла підлягають групуванню лише за умови, що тип та величина відповідних тисків є подібними.

Групування водних тіл можливе, коли відповідні водні тіла є співставними за географічними, гідрологічними та геоморфологічними характеристиками, а також рівнем трофічності та антропогенних тисків. У випадку групування держави-члени зобов'язані підтвердити, що водне тіло, на якому проводиться моніторинг, насправді є репрезентативним для відповідної групи водних тіл.

Якщо відсутність місцевих джерел забруднення належним чином підтверджена, кількох зразків води з ряду репрезентативних водних тіл може бути достатньо для визначення неproblemних ділянок, на які впливають лише дифузні джерела внаслідок переносу забрудників на великі відстані.

#### 4.6.3. Відбір показників, які визначаються у процесі моніторингу

Для оцінки величини хімічного тиску, якому піддається поверхнєве водне тіло, держави-члени зобов'язані здійснювати моніторинг будь-яких пріоритетних речовин та інших забрудників, що скидаються у відповідне водне тіло у значних кількостях. Окрім цього, для достовірної інтерпретації результатів хімічних вимірювань (розчинених органічних сполук, кальцію, вмісту ЗТЧ) мають визначатися відповідні фізико-хімічні показники.

### 4.7. Дослідницький моніторинг

#### 4.7.1. Цілі

Дослідницький моніторинг може бути необхідним у специфічних випадках (Додаток V.1.3.3). Так, дослідницький моніторинг необхідний:

- коли причина будь-яких перевищень норм (встановлених екологічними цілями) невідома;
- коли наглядний моніторинг демонструє, що цілі, закріплені статтею 4 для водного тіла, ймовірно не будуть досягнуті, а оперативний моніторинг відсутній;
- для підтвердження причин невиконання екологічних цілей для водного тіла або групи водних тіл;
- для підтвердження розміру та впливів випадкових забруднень.

Дослідницький моніторинг може також проводитися у формі нагального або запобіжного моніторингу, наприклад, для захисту водних тіл, які використовуються для забору питної води та могли бути випадково забруднені.

Також дослідницький моніторинг може застосовуватися у випадках, коли аналіз біологічних елементів демонструє, що водне тіло зазнає ризику недосягнення встановлених цілей через хімічні тиски.

#### **4.7.2. Відбір пунктів/ матриці/ показників, які визначаються у процесі моніторингу**

У багатьох випадках дослідницький моніторинг починається тоді, коли наглядний або оперативний моніторинг виявляє перевищення норм EQS, проте причини відповідного порушення чітко не визначені або невідомі. Однак дуже важко сформулювати загальні рекомендації щодо подальших кроків у проведенні наглядного моніторингу, адже для врахування місцевих умов, типу тисків та специфічних цілей дослідження може застосовуватися лише індивідуальний підхід. Зазвичай для цього потрібні знання та оцінки експертів. Пункти, матриця та показники, які визначаються у процесі моніторингу, а також частота забору зразків та тривалість моніторингу адаптуються до кожного окремого випадку або проблеми, яка досліджується. Дослідницький моніторинг характеризується просторовою та часовою гнучкістю забору зразків. Так, забір може припинятися, як тільки встановлена причина недотримання норм. За наявності програми заходів, вплив якої є вимірюваним, існує необхідність у запровадженні відповідного оперативного моніторингу. У разі випадкового забруднення дослідницький моніторинг може припинятися, як тільки підтверджується величина впливу такого випадкового забруднення.

До початку дослідницького моніторингу може бути необхідно провести ретельний аналіз тисків. Зокрема, важливо з'ясувати, яке джерело — точкове чи дифузне — вважається потенційною причиною порушення.

Для виявлення причин перевищення норм EQS у водному тілі або групі водних тіл держави-члени здійснюють моніторинг пріоритетних речовин чи інших забрудників, концентрація яких у воді перевищує норми, закріплені EQS.

## **5. ТЕХНІКИ ЗАБОРУ ЗРАЗКІВ**

### **5.1 Загальні положення про забір зразків**

Якість аналізу результатів хімічних досліджень залежить від якості забору зразків та розуміння мінливості, характерної для середовища, з якого вони забираються. Часто мінливість концентрацій забрудників у водних системах буває важко оцінити кількісно. У багатьох випадках вона може бути більшою за неточність, закладену в аналізі. Тим не менш, загальну неточність слід враховувати при оцінці даних та розробці репрезентативної програми моніторингу. Розробка програми моніторингу передбачає вибір точок забору зразків, матриці та частоти їх забору — як це описано у Главі 4. Так, наприклад, у разі забору зразків води точне місце розташування точок забору, в тому числі глибини забору, залежить від місцевих умов, напр., характеристик,



таких як вертикальне та бічне змішування, гомогенність води, можливості використовувати відповідне обладнання (див., напр., стандарт ISO 5667-6).

Важливо, щоб увесь персонал, який бере участь у заборі зразків, мав відповідні знання та підготовку в розрізі використовуваних процедур, та усвідомлював ризики й наслідки забору невідповідних зразків. Персонал повинен розуміти цілі програми моніторингу та процес подальшої обробки забраних зразків, а також мати уявлення про гідрогеохімічні процеси, які відбуваються у водному тілі. У процесі забору зразків складаються звіти про забір зразків, які документують процес забору зразків та містять інформацію, необхідну для аналізу результатів моніторингу.

Для забезпечення якості діяльності із забору зразків у рамках програми моніторингу, у тому числі забезпечення цілісності зразків у процесі зберігання, повинні застосовуватися спеціальні процедури забезпечення/ контролю якості (див. стандарт ISO 5667-14 та інші керівні документи). Забезпечення якості забору зразків, у тому числі власне забору, попередньої обробки, відбору зразків зі зразка, консервації, зберігання та перевезення, має велике значення для якості кінцевого результату хімічного аналізу. У процесі контролю якості забору зразків мають проводитися вимірювання, які дозволяють визначити точність забору. Додатковим інструментом у цьому контексті може бути співставлення зразків, забраних різними працівниками.

### 5.1.1. Існуючі керівні документи

Керівництво щодо технік забору можна знайти у стандарті ISO 5667 «Якість води — Відбирання проб» ([www.iso.org](http://www.iso.org)), Керівництві Спільної програми аналізу та моніторингу (JAMP) у рамках Конвенції OSPAR ([www.ospar.org](http://www.ospar.org)) або посібнику HELCOM COMBINE ([http://www.helcom.fi/groups/monas/CombineManual/en\\_GB/main](http://www.helcom.fi/groups/monas/CombineManual/en_GB/main)).

## 5.2. Забір води

### Посилання:

Стандарт ISO 5667, частини 1, 3, 4, 6 та 9

Керівництво JAMP OSPAR: Хлорофіл у воді, поживні речовини та кисень

Посібник з моніторингу стану морського середовища у рамках програми COMBINE, що реалізується HELCOM.

Процедури забору зразків води зазвичай передбачають вимірювання фізичних та хімічних показників (напр., потоку, температури, електропровідності (солоності), вмісту розчиненого кисню, рН, прозорості, флуоресценції) на місцях — у поверхневих водах або вертикальному профілі. Коли результати таких вимірювань на місцях впливають на забір зразків (напр., вибір глибини забору), інструкції із забору зразків повинні містити чітке керівництво щодо механізму прийняття відповідних рішень. У різних частинах вертикального профілю стратифікованих водних тіл густина фітопланктону та пов'язані хімічні показники можуть суттєво відрізнятися. Це має бути відображено у стратегії забору зразків (див. 4.2) та відповідних інструкціях.

Обладнання для забору зразків обирається виходячи з типу водного тіла та вимог, що встановлені до зразків (напр., розміру та цілісності) для проведення аналізу у програмі моніторингу. Необхідно виключити ризики потрапляння до зразка сторонніх речовин — матеріалів, з яких виготовлений пробозабірник (адсорбція та/або випуск сполук), та матеріалів із попереднього водного тіла, де він використовувався (ефект пам'яті).

Жодні властивості контейнерів, а також особливості транспортування та зберігання, не повинні призводити до потрапляння до зразка сторонніх речовин або зміни відповідних хімічних якостей зразка. Залежно від характеристик забруднювачів, які аналізуються, для запобігання потраплянню до зразка сторонніх речовин вживаються відповідні запобіжні заходи. Пластикові матеріали, за винятком політетрафлуоретену

(ПТФЕ) не повинні використовуватися при аналізі зразків на вміст гідрофобних органічних забруднювачів (таких як поліхлоровані біфеніли (ПХБ) та поліциклічні ароматичні вуглеводні (ПАВ)). Зразки, які забираються для аналізу води на вміст органічних забруднювачів, повинні зберігатися у контейнерах, виготовлених зі скла, ПТФЕ та нержавкої сталі. Зразки, які забираються для аналізу вмісту металів, можуть зберігатися у скляних або пластикових контейнерах. Коли вода перевіряється на вміст ртуті, зразки зберігаються в оброблених кислотою контейнерах з боросилікатного скла або кварцу, оскільки ртуть здатна проникати крізь стінки пластикових контейнерів. Для цілей аналізу на вміст оловоорганічних сполук зразки бажано зберігати у скляних контейнерах, проте підходять також контейнери з інших матеріалів, таких як полікарбонат або алюміній. Тип контейнера завжди обирається після консультації з лабораторією, яка проводитиме хімічний аналіз; або такий контейнер надається самою лабораторією. Залежно від показника, який необхідно визначити, може бути необхідна спеціальна підготовка та/ або очищення контейнера.

У багатьох випадках для уникнення втрати або трансформації речовин внаслідок окисно-відновних процесів, деградації органічних речовин, осаджування металів (напр., гідроксидів) та випаровування газових чи летких складників, зразки потребують консервації.

Якщо аналіз зразків відбувається протягом 24 годин без потрапляння на них світла при температурі 1–5°C, вміст зразків істотно не змінюється. Відповідно, результати хімічного аналізу є максимально точними. Винятком із цього правила є, наприклад, поживні речовини у невеликих концентраціях. При температурі нижчій за –20°C термін зберігання зразків подовжується. Однак замерзання є неприпустимим, коли йдеться про аналіз летких складових. Також для запобігання змінам розчинених концентрацій унаслідок, наприклад, руйнування клітин, перед заморожуванням зі зразка шляхом фільтрування слід вилучити зважені частки, водорості та інші мікроорганізми. Окрім цього, слід також враховувати ризик осаджування при заморожуванні, наприклад, карбонату кальцію — внаслідок впливу низьких температур та інших процесів, таких як співосадження та коагуляція колоїдних розчинів.

Процедури консервації та зберігання зразків погоджуються з лабораторіями, які проводять хімічний аналіз.

Звіт про забір зразків повинен містити ключові дані, такі як: дата, час, місце та координати в мережі, глибину, метод консервації та унікальний ідентифікатор, а також спостереження на місцях, які підлягають включенню у звітність за результатами моніторингу.

### 5.3. Забір зразків зважених твердих часток (ЗТЧ)

Аналіз органічних речовин з різко вираженими гідрофобними властивостями в ЗТЧ може слугувати заміником аналізу цільної води. Відділення ЗТЧ від води досягається за допомогою відповідних методів фільтрації (обмежених до збору невеликих обсягів ЗТЧ), обробки у центрифугі на місцях або у лабораторії, або осаджування. Як правило, застосовується фільтрація через скловолокно щільністю 0,45 мкм. Якість та кількість ЗТЧ, добутих шляхом обробки у центрифугі, фільтрації або з використанням седиментаційного уловлювача, відрізняються. Жодна із зазначених технік не дозволяє зібрати усі зважені частки. Відтак, у разі застосування ЗТЧ для аналізу має зазначатися використана техніка забору зразків.

#### Посилання:

Серія стандартів ISO 5667, частина 17

Керівництво JAMP OSPAR щодо оцінки обсягу ПАВ, що потрапляють із річок до Північного моря та Північно-Східної Атлантики.

Ці керівні документи зосереджуються в основному на заборі зразків з річок, проте закладені в них принципи можуть застосовуватися й для інших категорій водних тіл. При визначенні режиму забору зразків слід звертати увагу на такі фактори:

- Горизонтальні та вертикальні варіації зважених твердих часток.
- Часові та просторові варіації зважених твердих часток, зокрема — сезонні варіації, особливості ґрунтового та зливогого стоків, вплив приливу та відливу, а також вплив первинного виробництва на зважені тверді частки.
- Обсяг зразків повинен дозволяти мінімізувати помилки, що можуть виникати внаслідок неоднорідності водного тіла, та виконувати аналітичні вимоги.

Звіт про забір зразків повинен також містити поле «опис/ коментарі», де особа, яка здійснює забір, зможе описати проведену на місці процедуру, зовнішній вигляд води тощо.

Щодо контейнерів та зберігання зразків при аналізі ЗТЧ, див. Главу 5.4.

## 5.4. Забір зразків осаdів<sup>3</sup>

### Посилання:

Серія стандартів ISO 5667, частини 12, 15 та 19

Керівництво JAMP OSPAR з моніторингу забрудників у осадах.

Загальне правило — процедура забору зразків не повинна вплинути на характеристики осаду (шляхом потрапляння до нього сторонніх речовин або порушення його структури). Існує широкий ряд пристроїв для забору зразків осаdів, особливо у морі. Відповідне обладнання обирається залежно від умов на місцях забору зразків (напр., глибини води та типу осаду). Рекомендується використовувати коробкові або інші пробозабірники, які дозволяють отримувати зразки поверхневих осаdів без порушення їхньої структури. У разі використання пропозабірників рейферного типу слід ужити всіх можливих заходів для мінімізації порушення структури осаду. Для цілей ретроспективного дослідження часових тенденцій обов'язково проводиться забір зразків за допомогою коробкового пробозабірника, гравітаційного пробозабірника з широким діаметром або іншого аналогічного пристрою. При дослідженні мілких вод та вод приливу/ відливу зразки можуть забиратися вручну.

Як уже зазначалося вище, провідна практика передбачає складання звітів про забір зразків. У таких звітах може міститися загальний опис зібраних зразків, у тому числі їхнього кольору, однорідності (наявності або відсутності стратифікації), наявності або відсутності фауни (ознаки біотурбації), поверхневої структури, запаху та будь-яких візуальних ознак забруднення (напр., нафтової плівки).

Забір осаdів із забраних зразків рекомендується здійснювати одразу після забору зразків. Залежно від характеристик забруднювачів, які аналізуються, для запобігання потраплянню до зразка сторонніх речовин вживаються відповідні запобіжні заходи. Зразки, які забираються для аналізу води на вміст органічних забруднювачів, повинні зберігатися у контейнерах, виготовлених зі скла, політетрафлуоретену (ПТФЕ) та нержавкої сталі. Зразки, які забираються для аналізу вмісту металів, можуть зберігатися у скляних або пластикових контейнерах. Коли вода перевіряється на вміст ртуті, зразки зберігаються в оброблених кислотою контейнерах з боросилікатного скла або кварцу, оскільки ртуть здатна проникати крізь стінки пластикових контейнерів. Для цілей аналізу на вміст оловоорганічних сполук зразки бажано зберігати в контейнерах із темного скла, проте підходять також контейнери з інших матеріалів, таких як полікарбонат або алюміній. Якщо програмою моніторингу передбачений аналіз дрібної осадкової фракції, зразок розділяється із використанням відповідної техніки просіювання.



Зразки, які аналізуються упродовж 48 годин після забору, повинні зберігатися в темряві при температурі 1–5°C (короткострокове зберігання). Для довгострокового зберігання зразки зберігаються у замороженому (при температурі від -20°C і нижче) або висушеному стані. Рекомендованою альтернативою заморожуванню є ліофілізація (напр., при температурі < 10°C) — за умови, що вона не призводить до значного випаровування аналіту.

## 5.5. Забір зразків біоти<sup>3</sup>

### **Посилання:**

Керівництво JAMP OSPAR з моніторингу забрудників у біоті.

Посібник з моніторингу стану морського середовища у рамках програми COMBINE, що реалізується HELCOM.

Зазвичай для моніторингу забруднювачів у водному середовищі використовуються риба, молюски та яйця морських птахів.

Природна мінливість зразків біоти зменшується за рахунок вибору відповідної моделі забору зразків, а також використання віку, розміру, статі та статевої зрілості як критеріїв забезпечення однорідності в обраному для забору класі біоти. Забір зразків біоти проводиться лише тоді, коли риба та двостулкові молюски перебувають у стабільному фізіологічному стані та не у період їхнього розмноження.

Риба забирається у місцях, які характеризуються відносно невеликою природною мінливістю. Молюсків бажано забирати у районах, що розташовані нижче приливно-відливної зони або на одній глибині та зоні впливу (у розрізі світла та хвиль) — для зменшення мінливості у потраплянні забруднювачів.

Рибу можна забирати з дослідницьких або з торгових суден. В обох випадках вживаються відповідні запобіжні заходи. На палубі повинні знаходитися чисті контейнери для тимчасового зберігання зразків перед передачею до лабораторії на судні. При заборі молюсків вручну та заборі риби з сіток працівники повинні користуватися чистими рукавичками, на які не потрапляли забруднювачі, що аналізуються. У відповідних випадках зразки біоти промиваються водою для видалення будь-яких матеріалів, які можуть прилипати до їхньої поверхні. При заборі молюсків з корабля можуть використовуватися спеціальні сіті для промислового вилову.

Заморожування зразків призводить до деградації м'яких тканин. Зважаючи на це, зразки окремих тканин для аналізу забираються негайно після відлову риби і заморожуються при низьких температурах. Перед консервацією та аналізом мушлі підлягають очистці. Препарування виконується в чистих умовах, на чистій поверхні спеціально підготованим співробітником із використанням чистих рукавичок за допомогою чистих ножів із нержавіючої сталі. Для зниження ризику потрапляння у зразок хрому та нікелю рекомендується користуватися ножами з керамічними або титановими лезами. Зразки м'яких тканин аналізуються негайно або зберігаються при температурі нижчій за -20°C.

Біологічні зразки, призначені для аналізу на наявність органічних забрудників, зберігаються у замороженому стані (напр., загорнуті в попередньо очищену алюмінієву фольгу у відповідному контейнері зі скла, нержавкої сталі чи алюмінію). Пластикові матеріали, за винятком ПТФЕ, не використовуються.

Для аналізу на вміст металів кожен зразок біоти загортається окремо у відповідний матеріал (напр., поліетилен або ПТФЕ) і заморожується. Зразки зі зразків (напр., печінка) кладуться у відповідний контейнер (бажано скляний), очищений кислотою, та заморожуються або ліофілізуються.

## 6. МЕТОДИКИ АНАЛІЗУ

Частина 3 статті 8 ВРД вимагає «встановити технічні умови і стандартні методи аналізу і моніторингу стану води відповідно до процедури, визначеної в статті 21». Більше того, у Додатку V.1.3.6 до ВРД зазначено, що стандартами для моніторингу елементів якості для фізико-хімічних параметрів будуть *«будь-які відповідні стандарти Європейського комітету зі стандартизації/ Міжнародної організації стандартизації (CEN/ISO) або такі інші державні чи міжнародні стандарти, які забезпечать надання даних еквівалентної наукової якості і порівнянності»*.

Сильною стороною таких методів є їх відпрацьованість і часті спільні випробування з метою демонстрації їх порівнянності і застосовності в різних лабораторіях. Вони не можуть відображати поточну ситуацію в усіх випадках та часто відображають компроміс у виконанні, що був пристосований до ряду різних цілей користувачів та оперативних потреб.

Загалом засновані на результатах методи використовуються для здійснення контрольного і оперативного моніторингу. Їх чітко описують, належним чином затверджують<sup>11</sup> та, коли це можливо, залишають за лабораторіями право гнучкого вибору з-поміж декількох варіантів. Незалежно від того, який метод застосовується для хімічного моніторингу, потрібно дотримуватись певних критеріїв ефективності, що встановлені в кінцевій редакції проекту Директиви Комісії про встановлення відповідно до Директиви 2000/60/ЄС Європейського Парламенту і Ради, технічних умов проведення хімічного аналізу і моніторингу стану води, та обговорюються в рамках проекту EAQC-WISE<sup>12</sup>.

Згідно з цим проектом Директиви Комісії, лабораторії мають право обирати будь-який аналітичний метод для здійснення моніторингу згідно зі статтею 8 і Додатком V до Директиви 2000/60/ЄС за умови, що ці методи відповідають мінімальним критеріям ефективності, що встановлені цим документом або компетентними органами держави. Лабораторії можуть консультуватись із главою 6.5 і Додатком II, щоб визначити придатні методи моніторингу пріоритетних забруднювальних речовин та інших забруднювачів. Перелік доступних сертифікованих довідкових матеріалів, що стосуються моніторингу згідно з ВРД<sup>13</sup>, наведений у Додатку III. Додаток III був ретельно розроблений проектом ЄС EAQC-WISE<sup>12</sup>.

### 6.1. Критерії ефективності методів

#### Посилання:

Кінцева редакція проекту Директиви Комісії про встановлення відповідно до Директиви 2000/60/ЄС Європейського Парламенту і Ради технічних умов проведення хімічного аналізу і моніторингу стану води.

Мінімальні критерії ефективності були встановлені для нижньої межі квантифікації (НМК) та для невизначеності вимірювань U (розширена невизначеність вимірювання). Коли це можливо, їх прив'язують до ЕСЯ. У наступних главах 6.1.1/6.1.2 подано керівництво щодо прагматичного способу визначення/оцінювання цих параметрів.

<sup>11</sup> Наприклад, протоколи затвердження методів, розроблені в мережі NORMAN, що фінансується за рахунок коштів 6-ї Рамкової Програми розвитку у сфері технологій та досліджень (RTD) Європейської Комісії, <http://www.norman-network.com>.

<sup>12</sup> Проект EAQC-WISE, що фінансується за рахунок коштів 6-ї Рамкової Програми розвитку у сфері технологій та досліджень (RTD) Європейської Комісії, <http://www.eaqc-wise.net/>

<sup>13</sup> Беркару, Б. Гоулік, Ф. Ульберт, К. Вандеркастееле (2003). Довідкові матеріали для моніторингу водного середовища — огляд з особливим акцентом на органічних пріоритетних забруднювальних речовинах. Вісник екологічного моніторингу 5, 697–705.

За відсутності придатного аналітичного методу, який відповідає цим мінімальним критеріям ефективності для певної пріоритетної забруднювальної речовини, наприклад, сполук трибутилтіну або коротколанцюгових хлороалканів, держави-члени повинні забезпечити здійснення моніторингу з використанням найкращих методик без надмірних витрат. У таких випадках рекомендовано застосовувати більш ресурсовитратні методи, якщо вони можуть забезпечити потрібну ефективність.

### **Увага!**

Було прийнято Мандат М/424 щодо стандартизації, адресований Європейському комітету зі стандартизації (CEN) для розробки або покращення стандартів на підтримку Водної Рамкової Директиви, в тому числі методів аналізу сполук трибутилтіну, полібромованих дифенілових ефірів, поліциклічних ароматичних сполук, C10-C13 хлороалканів, а також хлорорганічних пестицидів у воді.

#### **6.1.1. Невизначеність вимірювання<sup>141516</sup>**

За довідником ISO 99<sup>17</sup>, вимірювання невизначеності було визначено як *«негативний параметр, що характеризує розсіювання кількісних величин, які приписуються вимірюваній величині на основі використаної інформації»*.

Невизначеність вимірювання ( $U_m$ ) зазвичай виражається як лабораторні результати  $\pm$  невизначеність вимірювання.

$U_m$  зазвичай потрібно виражати як сумарну розширену невизначеність вимірювання з використанням коефіцієнта покриття  $k = 2$ , де  $k$  — це числовий коефіцієнт, що використовується як множник сумарної стандартної невизначеності для одержання розширеної невизначеності. Це дає нам рівень достовірності приблизно 95%.

Здатність видавати невизначеність вимірювання є вимогою стандарту ISO 17025, і її повинні мати лабораторії, які видають результати аналізів для ВРД. Знання цієї невизначеності вимірювань також важливе для підтвердження того, що нижня межа квантифікації дорівнює потрібному значенню або менша за нього.

Потрібно відзначити, що, незалежно від того, який метод використовується для отримання величини невизначеності вимірювання, отримана величина завжди представляє лише оцінку істинного розмаху можливих результатів. Конкретний метод оцінки невизначеності вимірювання потрібно обирати так, щоб він включав якомога більше основних джерел складової похибки.

Детальне керівництво зі статистичних і практичних підходів до оцінювання невизначеності вимірювання можна знайти в наведених нижче посиланнях.

Загалом можна використовувати два можливі підходи до оцінювання невизначеності вимірювань (окремо або як взаємодоповнюючі методи).

#### **Принцип висхідного аналізу**

По-перше, можна провести детальний аналіз складових похибок у кожному з методичних елементів. Це потребує проведення поетапного аналізу кожної з основних причини виникнення невизначеності вимірювання у процесі аналізу, після якого проводиться оцінювання індивідуального внеску можливої похибки. Прикладами

<sup>14</sup> Звіт Nordtest TR537. Посібник із обчислення невизначеності вимірювання в екологічних лабораторіях, 2-е вид., 2004.

<sup>15</sup> Довідник EURACHEM/CITAC: «Кількісне вираження невизначеності аналітичних вимірювань», 2-е вид., 2000

<sup>16</sup> ISO/Міжнародної електротехнічної комісії (IEC) «GUM» (із: Міжнародне бюро мір і ваги (BIPM), Міжнародна федерація клінічної хімії та лабораторної медицини (IFCC), Міжнародний союз фундаментальної і прикладної хімії (IUPAC), Міжнародний союз теоретичної і прикладної фізики (IUPAP), Міжнародна організація законодавчої метрології (OIML): «Довідник із вираження невизначеності вимірювань» (GUM), 1993.

<sup>17</sup> Довідник ISO 99 Міжнародний словник з метрології — основні та загальні поняття і пов'язані з ними терміни (VIM), ISO/IEC 2007

потенційно можливих причин похибки є вимірювання маси та об'єму, мінливість знарядь та недовершене коригування систематичних похибок. Потенційні джерела інформації про таке оцінювання невизначеності вимірювань знаходяться у лабораторних протоколах калібрування такого допоміжного обладнання як скляний посуд і ваги, даних про відтворюваність результатів обладнання, даних про чистоту калібрувального стандарту тощо. Цей широкий загальний підхід з додавання окремих похибок може призвести до заниження невизначеності вимірювання через ризик пропуску важливого складового елемента. При цьому знання про величину складових похибок із кожного етапу чи процесу у складі аналітичного методу може допомогти у визначенні суттєвих похибок і плануванні всіх заходів з покращення стану найбільш суттєвих джерел похибки, яка є частиною загальної невизначеності вимірювань.

### **Принцип низхідного аналізу**

Другий підхід до оцінювання невизначеності вимірювань передбачає використання даних аналізу сертифікованих еталонних матеріалів, зразків для поточного контролю або міжлабораторних випробувань. Потрібно слідкувати за тим, щоб забезпечити включення до контрольних зразків усіх етапів аналізу методу тестування. Як частина цієї умови, до обчислення потрібно додавати також будь-який компонент суттєвої систематичної похибки в загальній похибці, який не був включений у контрольні зразки. Будь-яку систематичну похибку в міжлабораторних випробуваннях також потрібно включати у загальну оцінку невизначеності вимірювань.

Невизначеність вимірювань відрізнятиметься залежно від діапазону концентрації за аналітичним методом. За наявності великого діапазону застосування аналітичного методу та ряду ключових порогових значень результатів аналізу в межах такого діапазону може знадобитися оцінювання невизначеності вимірювань при різних значеннях концентрації. Це можна здійснити шляхом поділу діапазону результатів аналізу методу на ряди репрезентативних частин і оцінювання невизначеності результатів вимірювань для кожного з них. Як варіант, невизначеність вимірювання для будь-якої конкретної концентрації можна обчислити, отримавши її величини для деякої кількості різних концентрацій і потім використавши ці дані для побудови графіка зміни концентрації та подальшого складення рівняння для зміни невизначеності на тлі концентрації.

## **6.1.2. Межа виявлення/Нижня межа квантифікації<sup>18</sup>**

### **6.1.2.1 Межа виявлення**

Із наближенням концентрації вимірюваної речовини до нижніх меж системи аналізу стає дедалі складніше відрізнити реакцію зразка від фонового шуму. Зменшується впевненість аналітика у фактичній присутності вимірюваної величини, а логічний ризик повідомлення хибно позитивного значення або нездатності виявити вимірювану величину зростає.

Тому за правилом результати аналізу нижче цієї нижньої межі достовірності називаються такими, що не досягли межі виявлення. З часом виникло декілька визначень межі виявлення. Однак наразі вона загалом визначається як концентрація речовини, для якої є достатньо висока імовірність виявлення при проведенні одного вимірювання для аналізу.

Важливо визнати, що значення, отримане за результатами кожного з обчислень, завжди буде лише оцінкою «істинної» межі виявлення. Якщо для проведення наступних обчислень буде використано лише декілька повторних зразків, невизначеність значення межі виявлення може бути дуже високою. Проведення

---

<sup>18</sup> Звіт Центру досліджень води (WRC report) NS30 (1989) Посібник із аналітичного контролю якості у водному господарстві. ISBN 0902156853

більшої кількості вимірювань підвищує достовірність значення межі виявлення, але задовільними зазвичай вважаються 10 або 11 ступенів свободи. Наприклад, у разі обчислення межі виявлення із 11 ступенями свободи отримане значення межі виявлення на рівні 1 може відповідати «істинному» значенню будь-якого значення в межах від 0,7 до 2,0.

Тому потрібно бути обережними під час порівняння значень межі виявлення, отриманих із різних лабораторій або за різними методами, оскільки явно «краща» межа виявлення може не надто відрізнятися від іншого варіанту.

### **Обчислення межі виявлення**

Межу виявлення (LOD) можна обчислити таким чином:

$$\text{LOD} = 3 \times \text{sbl}$$

де sbl — це стандартне відхилення пробілу в сигнальній області.

Проводять низку окремих аналізів реального зразка, який містить концентрації вимірюваної величини на рівні або близько до рівня пробілу, та обчислюють загальне стандартне відхилення результатів з урахуванням пробілу. Щоб отримати задовільну оцінку межі виявлення, бажано засновувати обчислення на 10 або більшій кількості вимірювань сигнальної реакції для пробілів.

### **Хроматографічні методи аналізу**

Вимірювання пустих концентрацій за допомогою деяких аналітичних методів може ускладнюватися, оскільки в програмному чи апаратному забезпеченні приладів можуть встановлюватися порогові значення для виявлення або алгоритми згладжування пікових значень тощо, які можуть пригнічувати слабкі сигнали. Це найчастіше трапляється у разі застосування хроматографічних методів аналізу. У разі виникнення такої ситуації нормою є штучне збільшення сигналу засобами одного з наведених нижче методів:

- Використання реального зразка з дуже малою, але вимірюваною концентрацією аналізованої речовини.
- Підсилення зразка, який не містить аналізованої речовини, так, щоб він містив дуже малу, але вимірювану концентрацію.
- Розбавлення екстракту з реального зразка з вищою концентрацією аналізованої речовини для отримання необхідної дуже низької, але вимірюваної концентрації.

Потрібно зауважити, що при використанні нескоригованих чистих сигналів для обчислення межі виявлення результатом підвищення абсолютної концентрації пробілу до вищого значення неодмінно стане вище значення оцінки межі виявлення.

#### **6.1.2.2 Нижня межа квантифікації**

У межах нормального діапазону застосування аналітичного методу зі зниженням концентрації речовини, яка є об'єктом вимірювань, виникає тенденція до зростання невизначеності результатів. Теоретично можливим є цитування будь-якого результату аналізу та пов'язаної з ним невизначеності вимірювання. Однак на нижніх межах здатності аналітичної системи невизначеність вимірювання зростає до рівня, який ускладнює тлумачення майбутніх даних. Тому для вираження концентрації, яка забезпечує задовільну точність кількісного вимірювання, використовують нижню межу квантифікації.

### **Визначення нижньої межі квантифікації**

Нижня межа квантифікації — це сформульована величина, кратна межі виявлення на рівні концентрації речовини, що визначається, яку можна достовірно визначити з



прийнятним рівнем правильності й точності. Нижню межу квантифікації можна обчислити за допомогою відповідного стандарту або зразка; її можна одержати з найнижчої точки калібрування на кривій калібрування, за винятком пробілу; НМК потрібно визначати експериментально за процедурою, описаною в пункті 6.1.2.1.

## 6.2. Аналіз води

Згідно із законодавчою постановою Європейського Парламенту від 17 червня 2008 року про загальну позицію Ради щодо прийняття Директиви Європейського Парламенту та Ради про екологічні стандарти якості у сфері водної політики та про внесення змін до Директив 82/176/ЄЕК, 83/513/ЄЕК, 84/156/ЄЕК, 84/491/ЄЕК, 86/280/ЄЕК та 2000/60/ЄС (11486/3/2007 — С6-0055/2008 — [2006/0129\(COD\)](#)), ЕСЯ виражаються як загальні концентрації речовин в усій пробі води без урахування кадмію, свинцю, ртуті та нікелю. ЕСЯ для металів стосується концентрації розчиненої речовини, виміряної в рідкій (розчиненій) фракції проби води, одержаної фільтруванням через 0,45 мкм.

Це означає звітування про усі результати моніторингу (окрім даних щодо металів) у вигляді загальної концентрації у воді. Повні дані щодо води можна отримати шляхом аналізу всієї проби води або його проведення окремо для рідких фракцій і зважених речовин.

На жаль, найдоступніші аналітичні методи не були затверджені для проб води, які містять значну кількість зважених речовин. Результатом цього може бути неповне екстрагування гідрофобних органічних забруднювачів, які абсорбуються зваженими речовинами, та, як наслідок — заниження загальної концентрації речовин у воді. Конкретну інформацію щодо можливості застосування методів для аналізу проб, які містять зважені речовини, можна знайти на сторінках із керівництвом щодо речовин (Додаток II).

Вміст зважених речовин у пробі води не є критичним для аналізу таких полярних і високорозчинних у воді сполук як деякі пестициди (наприклад, алахлор, атразин, симазин, диурон, ізопротурон) та летких сполук (бензол, дихлорметан, 1,2-дихлорметан, трихлоретан, тетрахлоретен, трихлоретен, тетрахлорметан, трихлорбензол, нафтален). Ці сполуки можна аналізувати у всій або у фільтрованій пробі води.

Щодо гідрофобних сполук, які сильно поглинаються твердими частками (у тому числі, наприклад, пентабромдифенілефір або 5-и і 6-кільцеві поліциклічні ароматичні вуглеводні), потрібно бути особливо уважними, щоб забезпечити повне екстрагування зв'язаної з частками фракції. Хорошим варіантом може бути окремий аналіз зважених речовин та рідини. Якщо це можна виправдати, наприклад, з урахуванням прогнозованого поділу забруднювача, доречним може бути аналіз фракції зважених речовин як заміника необробленої води. Тим не менш, у водних тілах із надзвичайно малим вмістом зважених речовин (наприклад, < 3 мг/л) потрібно визначати розчинену фракцію таких забруднювачів.

Залежно від вмісту зважених речовин у пробі та вмісту органічного вуглецю в ній, зважені речовини можуть поглинати різну кількість середньополярних сполук. У таких випадках потрібно враховувати обидві фракції (розчинені і поглинені концентрації).

Для визначення концентрацій розчинених металів проби води пропускають через мембранний фільтр із розміром пор 0,45 мкм. Теоретично та, якщо це можливо, таке фільтрування потрібно проводити на місцях задля уникнення змін під час транспортування і подальшого зберігання внаслідок поглинання тощо. Важливо перевірити чистоту таких фільтрів і за потреби заздалегідь очистити їх. Крім того, перед тим як зібрати фільтрат для аналізу, фільтри потрібно заздалегідь промити невеликою кількістю проби. Якщо це можливо (у світлі вказівок із безпеки та охорони здоров'я), фільтри підкисляють азотною кислотою, щоб забезпечити рН нижче 2.

Більше інформації можна отримати, переглянувши відповідні листи з керівництвом та описані в них методи.

Біодоступні концентрації металів залежать від різноманітних параметрів, у тому числі рН, концентрацій Са та Mg, а також концентрації розчиненого органічного вуглецю. Таким чином, коли це доцільно, вимірювання цих параметрів паралельно з вимірюванням вмісту металів може допомогти в тлумаченні результатів. Стосовно кадмію вимірювання жорсткості є обов'язковим, оскільки вказані в ЕСЯ значення були визначені для п'яти класів жорсткості.

### 6.3. Аналіз осаду/зважених речовин<sup>3</sup>

За винятком ПБДЕ, спеціальні стандартні методи аналізу осадів/зважених речовин для пріоритетних забруднювальних речовин, які можна знайти в осаді, не розроблялись. При цьому існуючі стандартні методи аналізу ґрунту, стисло викладені у Додатку I, імовірно можна застосувати до осадів із незначною модифікацією або без неї.

Вичерпне керівництво щодо аналізу морських осадів, у тому числі попередня обробка проб, їх зберігання та нормування, викладено в Настановах СПОМ Комісії OSPAR про моніторинг вмісту забруднювачів в осадах.

#### **Посилання:**

Настанови СПОМ Комісії OSPAR про моніторинг вмісту забруднювачів в осадах

Загалом аналіз на вміст органічних забруднювачів проводиться з використанням фракції осаду розміром < 2 мм, а аналіз на вміст металів — на фракції розміром менш ніж 63 мкм. Якщо конкретна мета моніторингу вимагає проведення аналізу дрібної фракції осаду, пробу потрібно розділити, застосовуючи відповідні методики просіювання<sup>19</sup>.

Ступінь накопичення забруднювача залежить від властивостей осаду і зважених речовин (розмір часток, склад і властивості поверхні). Важливо порівняти результати аналізу осадів та зважених речовин із подібними властивостями або ж порівняти нормовані результати задля оцінки ступеня забруднення. Тому рекомендовано проводити аналізи розміру часток, вимірювання вмісту органічного вуглецю або вимірювання інших загальних параметрів нормування (вміст літію (Li) та алюмінію (Al)). Детальне керівництво для осадів із застосування параметрів нормування викладено у Додатку 5 Настанов СПОМ про моніторинг вмісту забруднювачів в осадах.

У дослідженні осадів вимірювання двох робочих параметрів — сульфідів, що вивільняються під час реагування з хлоридною кислотою (AVS) та металів, які можуть вивільнитись при цьому (SEM) — можуть бути джерелом інформації про біодоступність металів, хоча керівництво щодо тлумачення результатів за AVS усе ще перебуває на стадії підготовки в Технічному керівництві із ЕСЯ ЄС (частина «Метали»).

### 6.4. Аналіз біоти<sup>3</sup>

Наразі є мало офіційно затверджених стандартних методів аналізу пріоритетних забруднювальних речовин та інших забруднювачів у біоті; існуючі методи стосуються металів, ПЦАВ та деяких інших органічних забруднювачів.

Вичерпне керівництво щодо аналізу морських біот (яєць морських птахів, риби, моллюсків і ракоподібних), у тому числі щодо відбору видів і придатних тканин, відбору

<sup>19</sup> Смедес, Ф., Дейвіс, І.М., Веллз, Д., Аллан, А., Бесада, В.: Забезпечення якості відбору проб та роботи з ними (QUASH). Міжлабораторне дослідження просіювання і нормування географічно різних осадів; QUASH Раунд 5 — Серпень 2000 р. Звіт QUASH, Офіс проекту QUASH, морська лабораторія служби дослідження рибного господарства, а/с 101, Вікторія Роуд, Абердін, AB11 9DB, GB

зразків, їх попередньої обробки і зберігання викладено в Настановах СПОМ Комісії OSPAR про моніторинг вмісту забруднювачів у біотах.

**Посилання:**

Настанови СПОМ для моніторингу вмісту забруднювачів у біотах  
Посібник із моніторингу морського середовища у програмі COMBINE  
Гельсінської Комісії

Більшість органічних забруднювачів накопичуються в жировій тканині видів, які вивчаються. Тому концентрації потрібно вказувати відповідно до ваги ліпідів, а вагу чи вміст ліпідів у зразку потрібно вказувати разом із результатами аналізу. Важливо вказувати, що було визначено — загальний вміст ліпідів чи вміст ліпідів, що добуваються, а також метод визначення ліпідів. Потреба у нормуванні повинна визначатись відповідно до мети моніторингу.

### 6.5. Керівництва щодо речовин

Згідно з кінцевою редакцією проекту Директиви Комісії про встановлення відповідно до Директиви 2000/60/ЄС Європейського Парламенту і Ради технічних умов проведення хімічного аналізу і моніторингу стану води, лабораторіям на власний розсуд дозволено обирати будь-які методи аналізу для моніторингу згідно зі статтею 8 і Додатком V до Директиви 2000/60/ЄС; це не стосується робочих параметрів за умови, якщо вони відповідають мінімальним критеріям ефективності методу.

Щоб допомогти державам-членам обрати відповідні методи, у формі Додатка II до цього керівництва додано керівний документ із резюме основної інформації про фізико-хімічні властивості кожної речовини та попередні екологічні стандарти якості, виражені як середньорічне значення (AA-EQS) або як максимально допустима концентрація (MAC-EQS) відповідно для внутрішніх та інших поверхневих вод. Вказано існуючі методи, визначені у стандартах EN або ISO для аналізу води та, за потреби, осади чи біоти, у тому числі інформацію про відбір, зберігання і попередню обробку зразків, робочі параметри та стислий опис принципу. За потреби вказуються інші методи аналізу та відповідні посилання. Для лабораторій, які бажають проводити власні дослідження, у Таблиці 1 подано важливі посилання на веб-сайти з інформацією щодо стандартизованих методів аналізу.

**Таблиця 1: Список html-посилань на стандартні методи**

<a href="http://www.cenorm.be/catweb/cwen.htm">http://www.cenorm.be/catweb/cwen.htm</a>	Онлайн-каталог європейських стандартів
<a href="http://www.iso.org/iso/en/CatalogueListPage.CatalogueList">http://www.iso.org/iso/en/CatalogueListPage.CatalogueList</a>	Стандарти ISO
<a href="http://standards.mackido.com/">http://standards.mackido.com/</a>	Це вичерпний каталог міжнародних стандартів, їх номенклатури та реквізитів. <u>Стандарти ISO</u> <u>Стандарти EN</u> <u>Британські стандарти</u> <u>Стандарти IEC</u>
<a href="http://standardmethods.org/">http://standardmethods.org/</a>	З 1905 року ресурс «Стандартні методи дослідження вод і стічних вод» презентує «найкращий існуючий досвід роботи американських фахівців з аналізу води». Це вичерпне джерело охоплює усі аспекти методів аналізу води і стічних вод. Стандартні Методи — це спільне видання Американської асоціації охорони здоров'я



	(АРНА), Американської асоціації підприємств водопостачання (AWWA), та Федерації з охорони водних ресурсів (WEF).
<a href="http://www.nemi.gov">http://www.nemi.gov</a>	Перелік усіх методів за Національним каталогом екологічних методів (NEMI)
<a href="http://www.epa.gov/epahome/standards.html">http://www.epa.gov/epahome/standards.html</a>	Методи і настанови Агентства з охорони навколишнього природного середовища США (ЕРА)

## 6.6. Групові параметри і визначення речовин-індикаторів

Деякі з речовин, що вивчаються, описані лише загальними термінами. Ці основні речовини можуть складатись із певної кількості ізомерних форм із можливою кількістю різних окремих ізомерів від 2 (наприклад, ендосульфат) до більш ніж 200 (наприклад, полібромовані дифенілові ефіри), з яких лише декілька мають значення для довкілля. Більше того, часто важко або неможливо проаналізувати усі такі ізомери, а тому зазвичай проводять аналіз речовин-індикаторів, які є репрезентативними для всієї групи. Речовини-індикатори, які потрібно аналізувати, перелічені в документі про позицію Європейського Парламенту від 17 червня 2008 року «Про загальну позицію Ради щодо прийняття Директиви Європейського Парламенту та Ради про екологічні стандарти якості у сфері водної політики та про внесення змін до Директив 82/176/ЄЕК, 83/513/ЄЕК, 84/156/ЄЕК, 84/491/ЄЕК, 86/280/ЄЕК та 2000/60/ЄС» (11486/3/2007 — С6-0055/2008 (Таблиця 2).

Таблиця 2: Перелік групових параметрів і речовин-індикаторів

Пріоритетна забруднювальна речовина	Рекомендовані компоненти	Зауваження
Хлорпірифос	Хлорпірифос-етил	
Ендосульфат	$\alpha$ -ендосульфат і $\beta$ -ендосульфат	Повідомляють загальну концентрацію.
Пентабромдифеніловий ефір	Номери аналогів БДЕ 28, 47, 99, 100, 153, 154	Ці аналоги становлять приблизно 85% складу технічних пента-БДЕ; повідомляють загальну концентрацію.
Гексахлорциклогексан	$\alpha$ , $\beta$ , $\gamma$ , та $\delta$ -ізомер*	Повідомляють загальну концентрацію.
C10-13 Хлороалкани	Усі хлоровані парафіни від C <sub>10</sub> до C <sub>13</sub> (від 49% до 70% хлору)	Загальний вміст усіх ізомерів, про які потрібно повідомляти. Часто проводять вимірювання з використанням технічної суміші.
Нонілфенол	Усі присутні ізомери 4-нонілфенолу**	Загальна концентрація усіх параізомерів, про які потрібно повідомляти.
Октилфенол	пара-трет-октилфенол***	
ПЦАВ	Бенз(b)флуорантен/бенз(k)флуорантен	Повідомляють загальну концентрацію. Бенз(j)флуорантен впливає на визначення бенз(b)флуорантену або бенз(k)флуорантену
Трихлорбензоли (усі ізомери)	1,2,3-, 1,2,4- та 1,3,5-трихлорбензол	Повідомляють загальну концентрацію.
Загальний вміст ДДТ	p,p'-ДДТ, o,p'-ДДТ, p,p'-ДДЕ, p,p'-дихлордифенілдіхлороетан (p,p'-ДДД)	Повідомляють загальну концентрацію та концентрацію p,p'-ДДД.

\* Реєстраційний номер за даними Хімічної реферативної служби (номер CAS) 608-73-1 присвоєний технічному ГХЦГ, а тому проводять аналіз на вміст усіх відповідних ізомерів

\*\* Технічний нонілфенол складається переважно із (~ 90 %) паразаміщених нонілфенолів і теоретично має 211 ізомерів; для токсикології мають значення лише 4-нонілфеноли

\*\*\* Октилфенол (номер CAS 140-66-9) є сполукою з одним ізомером: 4-(1,1',3,3'-тетраметилбутил)-фенол (4-трет-октилфенол)

Хоча можна обчислити величину групового параметра за окремими компонентами групи, тлумачення такої величини відносно відповідності ЕСЯ може породжувати деякі практичні ускладнення для генерування і тлумачення даних. Основним з таких ускладнень є невизначеність групового параметра. Якщо груповий параметр включає дві речовини в однакових концентраціях, і кожна з них має стандартну невизначеність на рівні 10%, стандартна невизначеність суми їх концентрацій становитиме 14%. З іншого боку, якщо одна концентрація значно вища за іншу, стандартна невизначеність суми залишається наближеною до 10%. Якщо у подібному прикладі група складатиметься з 6 компонентів, стандартна невизначеність становитиме від 25% до 10% залежно від подібності цих концентрацій чи значного переважання однієї з них над іншими. Таку залежність невизначеності від кількості компонентів у групі та від їх концентрацій потрібно враховувати під час формування вимог до невизначеності вимірювань для групи параметрів та їх компонентів.

### 6.7. Результати, що не досягають нижньої межі квантифікації

Для обчислення середньорічних концентрацій величини, що не досягають нижньої межі квантифікації, прирівнюються до половини значення нижньої межі квантифікації. Якщо отримана середньорічна концентрація не досягає нижньої межі квантифікації, ця величина позначається як така, що «не досягає нижньої межі квантифікації».

Це правило не застосовується до загальних сум визначеної групи речовин. У таких випадках результати, що не досягають нижньої межі квантифікації і стосуються окремих речовин/ізомерів, прирівнюються до нуля.

#### Посилання:

Кінцева редакція проекту Директиви Комісії про встановлення відповідно до Директиви 2000/60/ЄС Європейського Парламенту і Ради технічних умов проведення хімічного аналізу і моніторингу стану води.

## 7. КОМПЛЕМЕНТАРНІ МЕТОДИ<sup>2021</sup>

### 7.1. Вступ

У той час як наразі основою перевірки на відповідність положенням ВРД є хімічний аналіз точкових зразків, що відбираються з певними інтервалами, бажано впроваджувати інші методи покращення якості оцінювання і користування ресурсозберігаючими розробками у разі їх виникнення. Нині передові методи екологічної експертизи (що у цій главі отримали назву «комплементарні методи») знаходяться на етапі розробки і оцінювання.

Прикладами таких методів є:

- Зонди, що встановлюються у місці знаходження для вимірювання фізико-хімічних властивостей (наприклад, розчинений органічний вуглець (POB), рН, температура, розчинений кисень).
- Методи біологічної експертизи (наприклад, аналізи біомаркерів, біопроби/біосенсори та біологічні системи раннього попередження, імуносенсори тощо).
- Методи відбору зразків і хімічного аналізу (наприклад, сенсори, пасивні пристрої для відбору зразків, тест-набори (див., наприклад, стандарт ISO 17381:2003 Якість води — Відбір і застосування методів із готовими до використання тест-

<sup>20</sup> Ця глава стала результатом тісної співпраці з проектом ЄС SWIFT ([www.swift-wfd.com](http://www.swift-wfd.com)).

<sup>21</sup> Аллан, Ай.Дж., Врана, Б., Грінвуд, Р., Міллз, Г.А., Роїг, Б., Гонсалес, К. (2006) / Набір інструментів для вимог зі здійснення біологічного та хімічного моніторингу для Водної Рамкової Директиви ЄС. Таланта 69, 302–322.

наборами для аналізу води), методика скринінгу газова хроматографія із мас-спектрометрією (GC-MS) або рідинна хроматографія із мас-спектрометрією (LC-MS)).

Два типи комплементарних методів — (1) обладнання для вимірювання фізико-хімічних властивостей і (2) методи хімічного аналізу — зазвичай дають безпосередні результати щодо елементів якості, визначених у ВРД.

Третій тип методів — методи біологічної експертизи — був розроблений для реагування на широке коло чинників (хімічного) стресу, а тому не прив'язані виключно до таких окремих елементів якості, як різноманітні пріоритетні забруднювальні речовини. Незважаючи на свою користь для багатьох цілей моніторингу, вони не можуть перевіряти відповідність окремих елементів якості вимогам ЕСЯ.

Ці аналітичні й біологічні методи, а також методи відбору зразків у місці знаходження стисло викладені нижче у таблиці. Ця таблиця надає просте керівництво щодо використання цих методів із особливим акцентом на типових індикаторах, що підлягають моніторингу, типі й релевантності отриманої інформації та відборі критеріїв ефективності для цих інструментів. Критерії ефективності показують тенденцію до залежності від обраної методики або методу і, що більш важливо, від типу інформації, яку необхідно отримати. Наприклад, критерії ефективності лабораторного аналізу екстрактів із інструментів для пасивного відбору зразків переважно подібні до таких критеріїв для більш традиційного точкового відбору зразків<sup>22</sup>. Додаткові критерії ефективності пасивного відбору зразків є результатом (і) вимоги щодо точності рівнів поглинання, які мають використовуватись в обчисленні зважених за часом середніх концентрацій забруднювачів у воді, та (ii) розгортання в польових умовах у місцях знаходження, яке потребує дотримання відносно суворих протоколів<sup>23</sup> задля забезпечення відповідності отриманих даних меті роботи. Подано декілька прикладів цих методик, і деякі з них або добре відомі (наприклад, вимірювання вмісту металотіонеїну у водних організмах у разі впливу слідів металів) або випробувані під час роботи проекту SWIFT-ВРД<sup>24</sup> (наприклад, біомонітор багатьох прісноводних видів (Multi-species Freshwater Biomonitor), який дозволяє здійснювати в режимі реального часу моніторинг змін якості води на основі моніторингу фізіології та поведінки водних організмів). Ці методи можуть мати здатність надавати додаткові вагомні докази, переважно у випадках, коли потрібно одержати додаткову інформацію про хімічну якість або зв'язки між хімічними та біологічними даними. Це особливо важливо для ситуацій, які не обмежуються порівняннями з ЕСЯ (наприклад, дослідницький моніторинг). Також наведені сценарії ефективного використання цих інструментів і методик; вони підтримують можливі способи використання, описані в частині 7.2.

---

<sup>22</sup> Проект STAMPS, що фінансується за рахунок коштів 5-ї Рамкової Програми розвитку у сфері технологій та досліджень (RTD) Європейської Комісії, [www.port.ac.uk/research/stamps/](http://www.port.ac.uk/research/stamps/)

<sup>23</sup> BSI PAS 61:2006 Публічні специфікації — Визначення пріоритетних забруднювачів у поверхневих водах із застосуванням методу пасивного відбору зразків

<sup>24</sup> Проект SWIFT-ВРД, що фінансується за рахунок коштів 6-ї Рамкової Програми розвитку у сфері технологій та досліджень (RTD) Європейської Комісії, [www.swiftwfd.com](http://www.swiftwfd.com)

## 7.2. Способи застосування комплементарних методів у процесі моніторингу згідно з ВРД

### **Використання комплементарних методів у процесі розробки програм моніторингу**

Комплементарні методи можна використовувати у процесі розробки програм моніторингу для:

- Ідентифікації проблемних та безпроблемних зон (наприклад, за допомогою скринінгових методів (тест-наборів) або інструментів пасивного відбору зразків).
- Вибору точок моніторингу (наприклад, у процесі групування водних тіл для здійснення оперативного моніторингу комплементарні методи можна використовувати для демонстрації репрезентативності точок моніторингу).
- Відбору елементів якості (наприклад, відбір інших забруднювачів, які є частиною екологічного стану). Отриману з біопроб інформацію, а також ідентифікацію та оцінку токсичності (ІОТ) можна використовувати для відбору сполук на основі значення для екології.
- Мотивування скорочення інтервалів відбору зразків, наприклад, використання сенсорів як інструментів скринінгу. Пуском для відбору зразків для хімічного аналізу за допомогою затвердженого методу слугує реакція сенсора, яка перевищує встановлене порогове значення. У такому випадку процес затвердження сенсора можна обмежити критерієм ефективності для хибно негативних реакцій.

### **Використання комплементарних методів у процесі контрольного й оперативного моніторингу**

Комплементарні методи можна використовувати для здійснення контрольного й оперативного моніторингу за умови, що вони відповідатимуть вимогам кінцевої редакції проекту Директиви Комісії про встановлення відповідно до Директиви 2000/60/ЄС Європейського Парламенту і Ради технічних умов проведення хімічного аналізу і моніторингу стану води.

Комплементарні методи можна використовувати у процесі контрольного моніторингу задля виявлення довгострокових змін. Методики біологічної експертизи можуть використовуватися як підсумковий параметр скринінгу на присутність речовин в екологічно значимих концентраціях. Засоби пасивного відбору зразків можуть використовуватись паралельно з відбором точкових зразків задля підтвердження чи заперечення результатів відбору точкових зразків. Це буде важливим переконливим доказом для водних тіл, де, за прогнозами, концентрації забруднювачів покажуть великі зміни з часом або у разі коливань джерела забруднювачів.

Засоби пасивного відбору зразків (наприклад, прилади з напівпроникними мембранами (ПНПМ), інтегративні прилади для відбору зразків полярних органічних хімічних речовин (POCIS), тонкі плівки для визначення градієнта концентрації при дифузії (DGTs), прилад Chemcatcher) на строк до декількох днів або тижнів розміщують у водному середовищі для отримання інтегрованої за часом середньої концентрації органічних забруднювачів або важких металів. На пасивний відбір зразків менше впливають короткострокові коливання концентрацій, аніж у випадку збору точкових зразків. Оскільки однією з основних цілей ВРД є оцінювання середніх концентрацій забруднювальних речовин у водних тілах, визначення інтегрованих за часом концентрацій з використанням засобів пасивного відбору зразків видається перспективним. Деякі із засобів пасивного відбору зразків уже затверджені й мають високі частоти відбору зразків різноманітних забруднювачів (у літрах на добу) (наприклад, органічних сполук із середньою гідрофобністю, важких металів), і тому дозволяють провести квантифікацію надзвичайно низьких рівнів забруднення води<sup>23</sup>. Це — перший крок до визнаного на міжнародному рівні стандарту.

Пасивний відбір зразків також можна поєднувати з екотоксикологією, де екстракти із засобів пасивного моніторингу проходять багато токсикологічних тестів у лабораторіях. Це дозволить провести оцінювання наслідків дії суміші забруднювачів із точки екологічного моніторингу протягом певного періоду часу. Таке інтегрування моніторингу дії і наслідків сприятиме підвищенню рентабельності програм моніторингу та формуванню основи ризик-орієнтованої стратегії контролю за рівнем забруднення.

Серед ускладнень — біообростання, зворотний відлік до концентрації у воді та калібрування. Таким чином, перед використанням цієї технології у перевірці відповідності потрібно провести подальші дослідження і затвердження.

Засоби пасивного відбору зразків відбирають зразки концентрацій у воді вільно розчинних біодоступних речовин. Тому їхні результати можуть відрізнитись від загальних концентрацій у воді, вимірених у точкових зразках. У разі якщо відомі середні величини для рівнів РОВ, зважених твердих часток (ЗТЧ) і загального органічного вуглецю (ЗОВ) в ЗТЧ, імовірно, буде змога скористатись теорією поділу та зв'язками логарифмів  $\text{Log}K_{oc}-\text{log}K_{ow}$  для оцінювання загальних концентрацій із урахуванням невизначеностей усіх припущень.

### **Використання комплементарних методів для дослідницького моніторингу**

Основними цілями дослідницького моніторингу є визначення причин будь-якої нездатності досягти екологічних цілей в обставинах із невідомою причиною та з'ясування величини і впливу забруднення внаслідок аварії.

Для обох цілей створені тест-набори, у тому числі, наприклад, імунопроби для певних пріоритетних забруднювальних речовин або інших забруднювальних речовин дозволяють проводити швидкий скринінг великої кількості зразків та можуть бути економічними засобами виявлення джерел забруднення та опису міри забруднення внаслідок аварії.

Прилади для пасивного відбору зразків можуть використовуватись для з'ясування джерел забруднення, зокрема, у разі необхідності виявити дуже низькі його рівні або коли джерело забруднення непостійне.

У разі перевищення ЕСЯ максимальної річної концентрації (MAC-EQS) дослідницький моніторинг застосовується для з'ясування подробиць такої невідповідності вимогам. Як відбір точкових зразків, так і інтегровані за часом вимірювання можуть і не виявити сильних токсичних піків таких сезонних сполук як пестициди — у такому випадку корисним може бути відбір біопроб у місцях знаходження. Ці біологічні системи раннього попередження також мають потенціал допомагати виявляти сполуки, які, можливо, потрібно буде включити в майбутні оцінки ризику.

**Таблиця 3: Перелік комплементарних методів, які є релевантними для хімічного моніторингу згідно з ВРД, у тому числі критерії ефективності методів**

Методика	Аналітичні методи			Методики відбору зразків у місці знаходження		Біологічні методи		
	Лабораторні	Локальні	У місці знаходження	Біомоніторинг	Пасивний відбір зразків	Пряма оцінка токсичності	Біологічна система раннього попередження	Біомаркери
<b>Приклади</b>	Імунопроба (наприклад, атразин) тест-набори, ручні сенсори (наприклад, Palmsens)			Програми моніторингу забруднення MusselWatch	Прилади з напівпроникними мембранами (ПНПМ), Chemcatcher	Комплект для тестування Daphtoxkit®	Система Mosselmonitor®, біомонітор багатьох прісноводних видів	Вимірювання синтезу металотіонеїну
<b>Вимірювання</b>	Концентрація аналізованої речовини (визначається оперативно) або діапазони концентрацій, загальні фізико-хімічні властивості			Індикатор впливу бодоступних аналізованих речовин	Зважене за часом середнє значення і оперативно визначені концентрації аналізованих речовин (дійсно розчинні та лабільні частки відповідно для органічних і металевих забруднювачів)	(Не)-специфічна (наприклад, генотоксичність) гостра/хронічна токсичність у воді/осаді	Моніторинг гострої токсичності в організмі в режимі реального часу	Хімічні та біологічні індикатори неспецифічного або специфічного впливу чи наслідків дії забруднювачів у воді й осадах
<b>Тип отриманої інформації</b>	Якісна, напівкількісна, кількісна			Напівкількісна, якісна	Якісна, напівкількісна або кількісна	Якісна	Якісна	Якісна
<b>Критерії ефективності</b>	- межа виявлення (МВ) - НМК - Діапазон калібрування, квантифікації				- МВ, НМК (польова) - Систематична похибка - Чутливість		- Рівні хибно позитивних і хибно негативних результатів	
<b>Впровадження</b>	- Швидке і/або локальне визначення концентрацій або скринінг рівнів - Картування місцевості - Відбір зразків для більш точного лабораторного аналізу			- Встановлення зв'язку між екологічною й хімічною інформацією - Встановлення зв'язку між впливом і наслідками	- Оцінювання довгострокових змін і трендів у концентраціях забруднювальних речовин - Екстраполяція загальних і загальних фільтрованих концентрацій - Скринінг наявності/відсутності забруднювачів - Ідентифікація складу металів	- Виявлення негативних біологічних наслідків, щоб показати, де потрібно здійснювати оперативний або дослідницький моніторинг	- Раннє попередження про зміни в якості води на ключових ділянках - Виявлення та оцінювання важливих забруднювачів для оновлення оцінок ризиків	- Раннє виявлення біологічного дисбалансу - Встановлення зв'язку між екологічною й хімічною інформацією - Встановлення зв'язку між впливом і наслідками
<b>Сфери застосування:</b>	Оперативний і дослідницький моніторинг			Оперативний і дослідницький моніторинг	Контрольний, оперативний і дослідницький моніторинг	Оперативний і дослідницький моніторинг	Оперативний і дослідницький моніторинг	Оперативний і дослідницький моніторинг