

EWA KMIECIK

Metodyczne aspekty oceny stanu chemicznego wód podziemnych

Streszczenie

Identyfikacja i określenie niepewności oznaczeń wskaźników fizykochemicznych to ważny element w procesie monitoringu wód podziemnych, szczególnie w ocenie ich stanu chemicznego.

W monografii przedstawiono metodykę oceny stanu chemicznego wód podziemnych w układzie punktowym (w punktach monitoringowych) i obszarowym (dla JCWPd, zlewni itp.) z wykorzystaniem metody deterministycznej i probabilistycznej, uwzględniającej niepewność oznaczeń wskaźników fizykochemicznych.

Przedstawiona w pracy metodyka oparta jest na doświadczeniach Katedry Hydrogeologii i Geologii Inżynierskiej AGH, uzyskanych w trakcie realizacji projektów międzynarodowych (PHARE 1991–1994, BASELINE 2001–2003, BRIDGE 2003–2006, COST Akcja 637 2007–2010), opublikowanych wynikach badań własnych autorki (m.in. Kmiecik i in., 2006; Kmiecik, 2008; Kmiecik, Wątor, 2009; Postawa, Kmiecik, 2010) oraz danych uzyskanych w trakcie realizacji projektu badawczego (finansowanego przez MNiSW: Nr N525 20 60 30) pod kierunkiem autorki. Przy opracowaniu metodyki uwzględniono również wytyczne zawarte w przewodnikach EURACHEM (2000, 2007a-b) i normach ISO (2004a, 2008a).

Procedurę szacowania niepewności danych do oceny punktowej i obszarowej stanu chemicznego wód zaprezentowano na przykładzie archiwalnych danych hydrogeochemicznych uzyskanych dla zlewni górnej Wisły — obszar RZGW Kraków o powierzchni ok. 40 tys. km² oraz badań autorki przeprowadzonych dla zlewni Raby, zajmującej powierzchnię ok. 1,5 tys. km².

Szczegółowej ocenie poddano dwa wskaźniki: przewodność elektrolityczną właściwą (wskaźnik umieszczony w wykazie substancji, względem których zgodnie z DWP (2006) państwa członkowskie miały rozważyć ustalenie wartości progowych, dobry wskaźnik zmian składu chemicznego wód, w tym zmian wywołanych ich zanieczyszczeniem) i azotany (jeden z dwóch wskaźników, których wartości progowe podaje DWP (2006)). Azotany stwarzają zagrożenie w przypadku co najmniej 478 części wód podziemnych w Europie i są przyczyną słabego stanu co najmniej 504 części wód podziemnych (KE, 2010)).

W metodzie deterministycznej (zgodnie z wytycznymi RDW (2000) i DWP (2006)) wynik w ocenie punktowej, bądź wynik agregowany za pomocą średniej arytmetycznej przy ocenie obszarowej, jest porównywany z wartością progową w celu podjęcia decyzji czy stan chemiczny jest dobry czy słaby.

W metodzie probabilistycznej, w ocenie punktowej przy podejmowaniu decyzji dotyczącej stanu chemicznego uwzględnia się niepewność pomiaru (podaną przez laboratorium U_{lab} lub oszacowaną na podstawie wyników analiz próbek kontrolnych dublowanych U_{pomiaru}).

Przy ocenie obszarowej stanu chemicznego wód metodą probabilistyczną do oszacowania niepewności wartości średniej można wykorzystać niepewność podaną przez laboratorium U_{lab} lub niepewność całkowitą $U_{\text{całkowita}}$ oszacowaną na podstawie wyników uzyskanych dla próbek kontrolnych dublowanych.

Jeżeli analizowane dane charakteryzują się rozkładem normalnym, za niepewność wartości średniej można uznać jej przedział ufności oszacowany metodą tradycyjną lub metodą *bootstrap*. W przypadku rozkładów asymetrycznych czy rozkładów, w których występują obserwacje odstające, lepszą estymatą wartości przeciętnej jest mediana (wartość środkowa) lub 5-procentowa średnia obcięta. Można je wówczas wykorzystać do oceny stanu chemicznego wód podziemnych w układzie obszarowym, a miarą ich niepewności mogą być przedziały ufności oszacowane metodą *bootstrap*.

Metoda probabilistyczna w ocenie stanu chemicznego daje gorsze wyniki dotyczące jakości wód niż metoda deterministyczna. Zastosowanie tej metody, uwzględniającej niepewność oznaczeń, do oceny stanu chemicznego wód nabiera szczególnego znaczenia w przypadku, gdy mierzone w próbkach wartości wskaźników fizykochemicznych są bliskie wartościom progowym w ocenie obszarowej lub wartościom granicznym poszczególnych klas w ocenie punktowej. Zastosowanie przez laboratorium metody analitycznej o gorszych parametrach (wyższej granicy oznaczalności, czy większej niepewności) skutkuje większą niepewnością pomiaru, a w ślad za tym — niepewnością całkowitą, a więc większą niepewnością podejmowanej decyzji o stanie chemicznym wód.

Głównym celem oceny stanu chemicznego wód jest opinia dotycząca jakości tych wód. Świadomość niepewności pomiarów wskaźników fizykochemicznych wód, jej wiarygodne oszacowanie, przyczyniają się do wzrostu wiarygodności podejmowanych decyzji dotyczących jakości wód podziemnych.

EWA KMIECIK

Methodological Aspects of Assessing the Chemical Status of Groundwater

Summary

Identification and determination of physico-chemical indicators uncertainty is an important issue in the groundwater monitoring, particularly in assessing the chemical status of groundwater.

The monograph presents the methodology for assessing the point (eg. in monitoring points) and surface (eg. within groundwater basins) chemical status of groundwater using deterministic and probabilistic methods, which take into account the uncertainty of the physico-chemical indicators measurements.

The presented methodology is based on experiences of the Department of Hydrogeology and Engineering Geology (AGH), achieved during the implementation of international projects (PHARE 1991–1994, BASELINE 2001–2003, BRIDGE 2003–2006, COST Action 637 2007–2010), the published results of the author's own research (e.g. Kmiecik i in., 2006; Kmiecik, 2008; Kmiecik, Wątor, 2009; Postawa, Kmiecik, 2010) and the data obtained during the research project led by the author that was financed by the Ministry of Higher Education (no. N525 20 60 30). While developing the methodology recommendations of the EURACHEM guides (2000, 2007a-b) and ISO standards (2004a, 2008b) were also considered.

The procedure for estimating the data uncertainty for point and surface evaluation of the groundwater chemical status was based on the archival hydrogeochemical data obtained for the upper Vistula river basin — the area of regional water board (RZGW Krakow) of about 40000 km², as well as on the author's research conducted for the Raba river basin of about 1500 km².

The detailed analysis was carried out for two indicators: (i) conductivity (an indicator from the list of substances for which according to the GWD (2006), Member States had to consider setting of threshold values; besides, it is also a good indicator of changes in the water composition, including changes caused by their pollution), and (ii) nitrates (one of the two indicators for which GWD (2006) gives the quality standards). Nitrates pose a threat to at least 478 groundwater bodies in Europe and are the cause of the bad chemical status of at least 504 groundwater bodies (EC, 2010).

In the deterministic method (in accordance with the guidelines of the WFD, 2000, and GWD, 2006) the results of point assessment (made for individual monitoring points), or the aggregated results using the arithmetic mean for surface assessment (made for the groundwater body), is compared to a threshold to decide whether the chemical status is good or bad.

In the probabilistic method for the point assessment, the groundwater chemical status takes into account the measurement uncertainty given by the laboratory (U_{lab}) or based on the results of the analysis of duplicate control samples ($U_{measurement}$).

In assessing the chemical status of the groundwater body (surface assessment) using the probabilistic method, to estimate the uncertainty of the mean value the uncertainty declared by the laboratory (U_{lab}) or the total uncertainty (U_{total}) estimated on the basis of analyses obtained for the duplicate control samples can be applied.

If the analyzed data have a normal distribution, the confidence interval for the mean estimated using the traditional or the bootstrap methods can be used as a mean value uncertainty. In the case of asymmetric distributions, i.e. distributions with the outliers, a better estimate of the average value is the median value or the 5% trimmed mean. Those statistics can then be used to assess the chemical status of groundwater body (surface assessment), and the measure of their uncertainty can be confidence intervals estimated using the bootstrap method.

The probabilistic method of assessing groundwater chemical status gives worse results (in terms of water quality) than the deterministic method. Using probabilistic method, which takes into account the uncertainty of results, is particularly important when the measured values of physico-chemical indicators are close to the thresholds (for estimating the chemical status of groundwater body) or close to the limit values for the groundwater classes (in estimation of the groundwater chemical status in individual monitoring points). If the laboratory uses worse analytical method (with higher limit of determination and/or uncertainty), the results have higher measurement uncertainty and consequently higher total uncertainty, and therefore higher uncertainty of the undertaken decision about the groundwater chemical status.

The main objective of assessing the groundwater chemical status is the decision concerning the quality of these waters. Awareness of uncertainty in measurements of chemical indicators of water and its reliable estimation, significantly contribute to increased reliability of undertaken decisions related to groundwater quality.