



VŠCHT PRAHA



**Ústav technologie vody a prostředí, VŠCHT Praha
CSlab spol. s r.o.
Odborná skupina pro analýzy a měření CzWA**

Sborník 7. konference HYDROANALYTIKA 2017

HRADEC KRÁLOVÉ, 12. - 13. 9. 2017

Generální partner



Partneři konference



**Pražské vodovody
a kanalizace**



Severočeské vodovody a kanalizace, a.s.
www.scvk.cz • 840 111 111



**Královéhradecká
provozní**

editoři

Vladimír Sýkora, Hana Kujalová

ISBN 978-80-904986-3-1

Programový a organizační výbor

Mgr. Alena Čapková

Doc. Ing. Vladimír Sýkora, CSc.

Ing. Alena Nižnanská

Ing. Hana Kujalová, Ph.D.

Ing. Jan Vilímec

Ing. Zuzana Cejpková, CSc.

© CSlab spol. s r.o., 2017

Texty publikované ve sborníku neprošly jazykovou korekturou, proto za věcnou a jazykovou správnost odpovídají jednotliví autoři. Editoři pouze formátováním textu zajistili jednotnou úpravu všech příspěvků.

SEKCE PLENÁRNÍ	1
RIZIKOVÁ ANALÝZA, MONITOROVACÍ PROGRAM A DALŠÍ POVINNOSTI VYPLÝVAJÍCÍ ZE ZMĚNY HYGIENICKÉ LEGISLATIVY PITNÉ VODY	3
Jeligová H., Kožíšek F., Pummann P., Baudišová D.	3
KONTINUÁLNÍ SLEDOVÁNÍ KVALITY PITNÉ VODY JAKO SOUČÁST MULTI-BARIÉROVÉ KONTROLY.....	9
Hušková R., Kelbich P., Tláškalová B., Nováková Z.	9
URBANIZOVANÉ PROSTŘEDÍ JAKO ZDROJ MIKROPOLUTANTŮ – DOPADY NA MONITORING	17
Medek J.	17
NOVÉ NORMY PRO ANALÝZU VODY	21
Fremrová L.....	21
SOUČASNÉ AKTIVITY EURACHEM V ZABEZPEČENÍ KVALITY VÝSLEDKŮ.....	25
Milde D.	25
SENZORICKÁ ANALÝZA VODY Z POHLEDU LABORATOŘE	31
Němcová V.	31
BOR – METODIKA STANOVENÍ, VÝSKYT VE VODÁCH A JEHO VÝZNAM.....	33
Nováková Z., Strnadová N.....	33
POROVNÁNÍ STANOVENÍ OBSAHU POLÁRNÍCH A NEPOLÁRNÍCH LÁTEK METODOU PLYNOVÉ CHROMATOGRAFIE, INFRAČERVENÉ SPEKTROMETRIE A GRAVIMETRIE.....	39
Jankovská M., Klokočnicková Z., Balcarová L.	39
POŽADAVKY NA KVALIFIKACI A VZDĚLÁVÁNÍ VZORKAŘE.....	41
Kučera J., Čapková J., Petránová A.	41
POTŘEBUJEME VZOREK TYPU C?	47
Vilímec J., Nižnanská A.....	47
ZABEZPEČENÍ KVALITY DAT V RÁMCÍ MEZINÁRODNÍ SPOLUPRÁCE PŘI MONITORINGU POVRCHOVÝCH VOD	55
Medek J., Dolének P., Hájek P., Král S.	55
ODBĚRY VZORKŮ POVRCHOVÝCH VOD.....	61
Zelený L.	61
SYSTÉM MANAGEMENTU LABORATOŘE – CO JSME SE ZA 15 LET NAUČILI	67
Klokočnicková E.....	67
VÝSLEDKY PRVNÍ ETAPY NÁRODNÍHO MONITOROVÁNÍ PESTICIDŮ A JEJICH METABOLITŮ V PITNÉ VODĚ V ČESKÉ REPUBLICE	69
Kotal F., Vavrouš A., Moulisová A., Němečková L., Kožíšek F., Jeligová H.....	69
ANALYTICKÉ VÝZVY PŘI MONITORINGU PRIORITNÍCH LÁTEK A DALŠÍCH ORGANICKÝCH UKAZATELŮ V POVRCHOVÝCH VODÁCH	77
Ferenčík M.	77
KOMUNÁLNÍ ODPADNÍ VODA JAKO DIAGNOSTICKÉ MEDIUM	79
Očenášková V.	79

SEKCE POSTEROVÁ.....	83
SUCHO A KVALITA POVRCHOVÝCH VOD.....	85
Dobiáš J., Zelený L.....	85
PESTICIDY A LÉČIVA V RŮZNÝCH SLOŽKÁCH ŽIVOTNÍHO PROSTŘEDÍ A MOŽNOSTI JEJICH ELIMINACE.....	87
Halešová T., Pešoutová R., Stříteský L., Habr V.	87
BIOTRANSFORMACE VYBRANÝCH ANTIBIOTIK.....	93
Karpíšek I., Kujalová H., Sýkora V.....	93
EURACHEM: A FOCUS FOR ANALYTICAL CHEMISTRY IN EUROPE	99
Milde D.	99
 REJSTŘÍK AUTORŮ.....	 101
 INZERCE	 105
VŠCHT Praha, Ústav technologie vody a prostředí	107
CSlab spol. s r.o.....	109
Česká asociace pro vodu CzWA	111
MERCK spol. s r.o.....	113
Pražské vodovody a kanalizace, a.s.	115
Severočeské vodovody a kanalizace. a.s.	117
Eurachem-ČR	119
Monitoring s.r.o.	121
SIAD Czech spol. s r.o.	123

SEKCE PLENÁRNÍ

RIZIKOVÁ ANALÝZA, MONITOROVACÍ PROGRAM A DALŠÍ POVINNOSTI VYPLÝVAJÍCÍ ZE ZMĚNY HYGIENICKÉ LEGISLATIVY PITNÉ VODY

Hana Jeligová¹⁾, František Kožíšek¹⁾, Petr Pumann¹⁾, Dana Baudišová²⁾

¹⁾Státní zdravotní ústav, Šrobárova 48, Praha 10, 100 42, e-mail: hana.jeligova@szu.cz;

²⁾VÚV TGM, v.v.i., Podbabská 30/2582, Praha 6, 160 00, e-mail: dana_baudisova@vuv.cz

SOUHRN

V r. 2015 vešla v platnost Směrnice Evropské komise č. 2015/1787, kterou byla novelizována směrnice Rady 98/83/ES o jakosti vody určené pro lidskou spotřebu, konkrétně přílohy II a III. Tento dokument se zásadním způsobem dotkne výrobců pitné vody, neboť směřuje k zavedení rizikové analýzy neboli principu posouzení a řízení rizik v průběhu výroby pitné vody. A jelikož směrnice Rady tvoří základ české hygienické legislativy na pitnou vodu, došlo i v této oblasti k důležitým změnám, jež přináší nové povinnosti také výrobcům a distributorům pitné vody v ČR – a to především zpracování posouzení rizik a monitorovacího programu. Protože však pro mnoho především malých provozovatelů je tato problematika zcela nová, považuje státní správa za nutné doprovodit novou legislativu patřičnou odbornou podporu. Příspěvek nastiňuje jednak nové legislativní povinnosti, jednak výsledky šetření mezi provozovateli mapující nejžádanější formy odborné podpory.

KLÍČOVÁ SLOVA

pitná voda; provozovatelé vodovodů; riziková analýza; monitorovací program; legislativa.

SUMMARY

In 2015, European Commission Directive 2015/1787 amending Annexes II and III of the Council Directive 98/83/EC on the quality of water intended for human consumption, came into force. This document will fundamentally affect drinking water producers as it aims at introducing a risk analysis (RA) or the principle of risk assessment and management during the production of drinking water. Since the Council Directive forms the basis of the Czech drinking water legislation, important changes have also taken place in this area, which also brings new obligations to producers and distributors of drinking water in the Czech Republic - especially the monitoring program and the risk assessment. However, because many, particularly small operators are not familiar with this new concept, the government considers as necessary to accompany the new legislation by appropriate professional support in this respect. The paper outlines the new legislative requirements and the results of the survey among the operators mapping the most requested forms of professional support.

KEYWORDS

drinking water; operators of water supply systems; risk analysis; monitoring programme; legislation.

ÚVOD

Riziková analýza (RA) neboli princip posouzení a řízení rizik při jímání, výrobě a distribuci pitné vody (PV) byla v českém vodárenství doposud opomíjena. A to přestože byla Světovou zdravotnickou organizací WHO zařazena formou WSP (Water Safety Plans – plánů pro zajištění bezpečného zásobování vodou) do třetího vydání základní příručky „Guidelines for Drinking-water Quality“ již v r. 2004 [1] a v téže době ji odborně zaštitila také Mezinárodní asociace pro vodu (IWA, světové sdružení vodárenského průmyslu). Obě organizace tím daly najevo, jak důležitá role je rizikové analýze přisuzována při trvalé výrobě bezpečné pitné vody. A jelikož se tento princip i v současnosti nadále jeví jako nejlepší preventivní nástroj k zajištění bezpečnosti pitné vody, byla RA ve vodárenství povinně zavedena ve více než 10 evropských a řadě mimoevropských zemí a dobrovolně tento systém praktikují další stovky až tisíce výrobců pitné vody po celém světě.

Také evropská legislativa směřuje k zavedení RA při výrobě pitné vody, a to novelou příloh směrnice Evropské komise (EK) č. 2015/1787, již dochází ke změně příloh II a III směrnice Rady 98/83/ES o jakosti vody určené pro lidskou spotřebu [2]. Jedná se vlastně o analogii s tzv. „HACCP“ (Hazard Analysis Critical Control Points), systémem kritických bodů používaných při výrobě potravin, který byl v EU povinně zaveden již před mnoha lety a dnes je součástí Nařízení Evropského parlamentu a Rady (ES) č. 853/2004 o hygieně potravin. Zásadní rozdíl je však v tom, že novela příloh nemůže uložit, a tedy ani neukládá, povinné zavedení RA. Ovšem vývoj naznačuje, že princip posouzení a řízení rizik jako povinný nástroj se stane jedním z hlavních bodů připravované novely celé směrnice, ke které by mělo v blízké budoucnosti dojít.

Podle nařízení EU je povinností členských států do dvou let transponovat nové požadavky do národní legislativy jednotlivých zemí. A jelikož směrnice Rady 98/83/ES tvoří základ také české hygienické legislativy pitné vody,

je v tomto případě potřeba do 27. října 2017 transponovat novelu příloh II a III do české legislativy. V současné době byla zákonem č. 202/2017 Sb. schválena novela zákona č. 258/2000 Sb., o ochraně veřejného zdraví, ve znění pozdějších předpisů. Návrh novely navazující vyhlášky č. 252/2004 Sb., kterou se stanoví hygienické požadavky na pitnou a teplou vodu a četnost a rozsah kontroly pitné vody, je momentálně (červenec 2017) ve vnitřním připomínkovém řízení, stejně jako novela vyhlášky č. 428/2001 Sb., kterou se provádí zákon č. 274/2001 Sb., o vodovodech a kanalizacích pro veřejnou potřebu.

Je potřeba zdůraznit, že Směrnice 98/83/ES nastavuje pouze minimální požadavky. Členské země EU mají právo jít nad rámec směrnice, tj. požadavky podle potřeby rozšířit či zpřísnit, většina z nich, včetně ČR, tak činí, a z několika důvodů bylo toto právo ministerstvem zdravotnictví uplatněno i v případě současné novely zákona o veřejném zdraví. Princip rizikové analýzy při jímání, výrobě a distribuci pitné vody se totiž jeví jako nejvhodnější legislativní opatření k řešení problémů sužujících české vodárenství v poslední době, kdy v důsledku řady havárií na vodovodech nebylo možno používat vodu jako vodu pitnou nebo byly příčinou epidemií [3]. Pozornost médií byla přirozeně zaměřena jen na ty nejrozsáhlejší a shodou okolností „nejčerstvější“ z r. 2015 – největší vodní epidemií za posledních více než 50 let v pražských Dejvicích a pravděpodobnou vodní epidemií v Novém Boru, která by co do počtu případů zaujímala třetí místo, ale v minulých 20 letech bylo v souvislosti s PV evidováno cca 50 epidemií a domníváme se, že jich ve skutečnosti bylo daleko víc. Vedle epidemií je v řadě menších vodovodů trvale snížená kvalita PV, takže ji nemohou konzumovat citlivé skupiny obyvatelstva, především malé děti a těhotné ženy, někde je dokonce OOVZ (orgán ochrany veřejného zdraví) prohlášena za nepitnou. A protože tyto vodovody zásobují dohromady více než 100 tisíc odběratelů, nejedná se o zanedbatelný problém. Povinné zavedení RA se tedy jeví jako logická reakce státu na výše uvedené skutečnosti, jelikož se ukázalo, že ani 10 let trvající osvěta nevedla k tomu, aby si provozovatelé posouzení rizik sami od sebe zavedli do své provozní praxe. Nelze se proto spoléhat na dobrovolné přijetí tohoto nástroje především těmi provozovateli, kteří by to s ohledem na množství problémů potřebovali nejvíce.

NOVELA ZÁKONA Č. 258/2000 SB., O OCHRANĚ VEŘEJNÉHO ZDRAVÍ

Nynější novela směrnice EU z roku 2015 směřuje k zavádění RA (ve směrnici je pro RA použit nový, ne zcela šťastný termín „posouzení rizik“) dvěma způsoby. Jednak mají všichni výrobci a distributoři pitné vody za povinnost vypracovat monitorovací program (MP), který ověřuje, zda provozovatel řádně vyhodnotil případná rizika v systému zásobování, i to, jak je má pod kontrolou. Dále podmiňuje snížení četnosti a rozsahu kvality vody zpracováním posouzení rizik dle struktury WSP (podle EN 15975-2 resp. ČSN EN 15975-2 [4]). Jelikož jde o požadavky nastolující nové povinnosti při výrobě pitné vody, bylo nutné provést jejich transpozici novelou zákona č. 258/2000 Sb. se souvisejícími novelami vyhlášek č. 252/2004 Sb. a 428/2001 Sb. (v případě monitorovacího programu). Správnost provedení posouzení rizik a z něho vyplývajícího monitorovacího programu, které budou nově součástí provozního řádu, budou kontrolovat a schvalovat orgány ochrany veřejného zdraví.

Novela zákona ukládá povinné zpracování posouzení rizik všem výrobcům PV. Počítá se ovšem s tím, že při zpracování posouzení bude zohledněna složitost vodárenského systému (jednodušší RA pro malé a jednoduché systémy zásobování, jejichž provozovateli jsou převážně obce), a navíc je na splnění povinnosti dána dostatečně dlouhá doba plnění – 6 let. Na výsledcích posouzení rizik pak bude postaven monitorovací program, který mají provozovatelé v jednodušší formě (monitorování surové i vyrobené vody) stanoven i dnes. Monitorovací program podle směrnice EU však nemá být založen jen na laboratorních rozbořech pitné vody, ale i na on-line monitorování a jiných způsobech sledování klíčových procesů úpravy vody a zabezpečení vodárenských objektů.

VÝHODY I NEVÝHODY ZAVEDENÍ RA DO VODÁRENSKÉ PRAXE

Jaké jsou hlavní očekávané výhody? Především zlepšení kvality vody, snížení počtu a následků havárií a s tím související pokles počtu akutních gastrointestinálních onemocnění v populaci odběratelů. Dále zlepšení ochrany vodních zdrojů, lepší poznání celého systému zásobování (včetně existujících rizik), zlepšení provozního monitorování, možné snížení rozsahu sledovaných ukazatelů, snížení nákladů na nápravná opatření, cílenější směřování investic, zvýšení důvěry spotřebitelů v bezpečnost pitné vody ad. A konečně nelze opomenout ani výrazně lepší pozici dozorových orgánů hygienické služby při kontrole provozovatele, jejichž činnost byla doposud omezena pouze na kontrolu dodávané PV.

Co se týká nevýhod, zpracování a zavedení RA přináší provozovatelům především vyšší administrativní zátěž a dále pak osobní náklady či další nutné náklady spojené se zavedením posouzení rizik. Předpokládá se, že první analýza rizik bude zpracována zaměstnancem či zaměstnanci provozovatele (podle složitosti systému) v rámci pracovní doby, nicméně dodatečně mohou vzniknout další náklady např. při nutnosti konzultace s externím specialistou [5]. Náklady vyplývající z nápravných opatření při kontrole či odstraňování rizik by se započítávat neměly, neboť i dnes je povinností provozovatele eliminovat nově zjištěná rizika s ohledem na ochranu veřejného zdraví. Nicméně všude, kde k zavedení RA (WSP) došlo, panuje shodný názor, že výhody jednoznačně převažují nad nevýhodami (náklady) [6].

OBSAH PLÁNŮ PRO ZAJIŠTĚNÍ BEZPEČNÉHO ZÁSOBOVÁNÍ PITNOU VODOU

Posouzení rizik je dokument, který popisuje průběh rizikové analýzy a završuje ji tím, že promítá její závěry do praxe formou managementu rizik, konkrétně úpravou provozního řádu. Základní rámec WSP je obsažen v každé publikaci, která se problematikou rizikové analýzy zabývá, a bývá víceméně stejný [7, 8, 9, 10, 11]. Odlišnosti mezi nimi jsou spíše „kosmetického“ rázu, jedná se hlavně o odlišný způsob kategorizace. Samotný obsah, který zahrnuje především popis systému zásobování vodou, popis zjištěných nebezpečí a odhad jejich závažnosti a stanovení nápravných nebo kontrolních opatření k odstranění nebo zmírnění nepřijatelných rizik v celém systému, se příliš neliší. V evropské normě EN 15975-2, na niž při tvorbě posouzení rizik odkazuje novela směrnice, je rámec obdobný jako u většiny publikovaných prací, je však dle našeho názoru popsán dosti obecně a bez uvedení názorných příkladů, které by tuto problematiku přiblížily.

Posouzení rizik (riziková analýza) sestává ze série několika na sebe navazujících kroků, jejichž počet se v různých publikacích různí. Posouzení rizik obsažené v návrhu novely vyhlášky č. 252/2004 Sb. obsahuje osm kroků uvedených v nové příloze č. 7 v tabulce 1. Jednotlivé výstupy z každého kroku se zpracovávají do zprávy, která je posouzením rizik podle § 3c, odst. 1, písm. f a odst. 5 zákona 258/2000 Sb.

Tabulka 1. Obsah a struktura posouzení rizik

Krok	Název	Obsah	Výstup do zprávy
1	Ustavení osoby či týmu	Jmenování osoby či týmu odpovědného za zpracování posouzení rizik a jeho zavedení do praxe.	Hlavní odpovědná osoba, která zpracování provedla, a seznam členů pracovního týmu, pokud zpracování provádělo více osob.
2	Popis systému zásobování	Inventura systému po stránce technické, organizační i personální.	Aktuální popis systému zásobování vodou (zdroj, úprava, distribuce, odběratelé, organizace provozovatele – odpovědnost za jednotlivé úseky systému, způsob dokumentace činností).
3	Identifikace nebezpečí	Vyhledání všech existujících nebo hrozících nebezpečí v systému zásobování; popis stávajících kontrolních opatření a jejich propojení s určenými nebezpečími.	Seznam identifikovaných nebezpečí a jejich příčin, rozdělených podle jednotlivých částí systému zásobování a doplněných o již použitá relevantní kontrolní opatření. Návrh dodatečného šetření v případě nejasných nebezpečí.
4	Charakterizace rizika	Odhad pravděpodobnosti vzniku a následků zjištěných nebezpečí, určení nepřijatelných rizik a s nimi souvisejících kritických bodů v systému zásobování.	Seznam identifikovaných nebezpečí, který obsahuje: a) hodnocení pravděpodobnosti jejich výskytu a jejich následků na jakost nebo množství dodávané vody, b) míru rizika každého nebezpečí vyplývající z uvedeného hodnocení, c) označení nepřijatelných rizik (kritických bodů systému).
5	Nápravná a kontrolní opatření	Určení odpovídajících nápravných nebo kontrolních opatření u nepřijatelných rizik (popř. dalších rizik, která provozovatel považuje za významná a potřebná k ošetření) a naplánování jejich provedení či zavedení do praxe.	Seznam nepřijatelných rizik s návrhem na: a) nápravná opatření k jejich odstranění nebo snížení (tam, kde je to možné), včetně časového harmonogramu, b) kontrolní opatření (tam, kde riziko nelze odstranit).

Tabulka 1. Obsah a struktura posouzení rizik (pokračování)

Krok	Název	Obsah	Výstup do zprávy
6	Provozní monitorování kritických bodů	Zavedení systému provozního monitorování zvolených kontrolních opatření u kritických bodů.	Návody na způsob a četnost kontroly kritických bodů a jejich začlenění do monitorovacího programu (provozního řádu), včetně způsobu dokumentování provedených kontrol.
7	Verifikace	Ověření správnosti posouzení rizik a provozního řádu.	Popis, jakým způsobem bude správnost posouzení rizik a provozního řádu sledována.
8	Přezkoumání účinnosti	Periodické přezkoumání účinnosti posouzení rizik na základě nových zkušeností, výsledků o jakosti vody a havárií.	Datum, kdy bude nejpozději provedeno přezkoumání, a podmínky, za kterých má být přezkoumání provedeno okamžitě.

Vysvětlivky:

Nebezpečí = jakýkoli biologický, chemický, fyzikální nebo radiologický činitel ve vodě nebo stav vody, který může ohrozit zdraví odběratelů (spotřebitelů) vody; nebezpečím se dále rozumí také omezení nebo úplné přerušování dodávky vody odběratelům.

Kontrolní opatření = jakákoli činnost, která se může použít pro předcházení nebo odstraňování nebezpečí (u nebezpečí, která nelze pomocí jednorázového nápravného opatření zcela odstranit či vyloučit) nebo která jej snižuje na přijatelnou úroveň.

Největší problém bude zřejmě pro většinu provozovatelů představovat charakterizace rizik, jejímž účelem je rozdělit potenciální nebezpečí podle míry rizika a tomu pak přizpůsobit proces kontroly rizik. Výsledkem charakterizace rizika je určení pravděpodobnosti výskytu nebezpečí a závažnosti jeho následku a z toho vyplývající úroveň rizika. K charakterizaci rizika se většinou používá semikvantitativní matice rizik, v níž lze kvalitativní popis kategorií nahradit číselnými hodnotami. Provozovatelé buď použijí doporučenou metodiku uvedenou ve vyhlášce 252/2004 Sb. v příloze č. 7 v tabulkách 2–4, nebo jinou srovnatelnou metodiku, která vhodným způsobem posoudí následky a pravděpodobnost výskytu zjištěných nebezpečí, rozdělí je podle míry rizika a určí nepřijatelná rizika.

Tabulka 4. Způsob stanovení míry rizika (krok 4 posouzení rizik – charakterizace rizika)

Pravděpodobnost (výskytu nebezpečí)	Následky			
	nevýznamné	malé	střední	velké
A (téměř jisté)	1	2	3	3
B (pravděpodobné)	1	2	2	3
C (méně pravděpodobné)	1	2	2	3
D (nepravděpodobné)	1	1	2	2
E (vzácné)	1	1	1	2

Vysvětlivky:

1 – nízké riziko, nevyžadující opatření nebo jen drobné úpravy provozu; lze zvládnout běžnými postupy; 2 – střední riziko, vyžaduje diskusi ohledně dalšího postupu, možnost nutných zásadních úprav provozu, ale i žádná opatření, jen pravidelné monitorování stavu; 3 – vysoké riziko, vyžaduje urychlené řešení.

Za nepřijatelná se považují rizika vysoká a střední; v případě velkých vodárenských systémů a velkého počtu identifikovaných rizik se za nepřijatelná považují ta střední rizika, která by měla velké následky. Výstupem posouzení rizik je návrh nápravných a kontrolních opatření a jejich ověření (verifikace), aby bylo zřejmé, že rizika byla zhodnocena správně a opatření na jejich kontrolu či odstranění jsou účinná. Uvedený postup se použije pro vypracování, přezkoumání i aktualizaci posouzení rizik.

Posouzení rizik se zpracovává pro každou zásobovanou oblast samostatně. Jestliže je ale zásobovaná oblast součástí skupinového vodovodu, zpracuje se posouzení rizik pro celý skupinový vodovod, pokud má jednoho provozovatele. V případě více provozovatelů musí provozovatel části vodovodu, která dodává vodu do provozně souvisejícího vodovodu jinému provozovateli, zpřístupnit zprávu o posouzení rizik a monitorovací program

provozovateli, kterému dodává vodu a který ji využije pro vypracování rizikové analýzy jím provozované části systému zásobování. Je vhodné, aby v takovém případě na sebe zpracování posouzení rizik časově navazovalo.

Zavedení RA (WSP) do praxe není jednorázová záležitost, ale naopak nekončící proces postupného zdokonalování, jelikož povinností provozovatele bude posouzení rizik v pravidelných intervalech (nejméně jednou za 5 let) přezkoumávat. V případě, že se prokáže selhání některého z jeho kroků (havarijní stav, epidemie ad.), je třeba celý systém zrevidovat a přijmout účinnější způsoby kontroly či opatření, která by pokud možno opakování situace zabránila.

MONITOROVACÍ PROGRAM

Jak bylo zmíněno výše, na posouzení rizik konkrétního vodárenského systému bude navazovat monitorovací program, zahrnující výstupy a opatření, která z posouzení rizik vyplynou. Musí zaručit, že opatření zavedená za účelem kontroly rizik pro veřejné zdraví fungují účinně v celém systému zásobování vodou, a to od zdroje po kohoutek, a určit nejvhodnější způsoby zmiřňování rizik pro veřejné zdraví. Bude tedy pro každý systém specifický, nicméně bude muset splňovat náležitosti monitorovacího programu dle novelizované vyhlášky 252/2004 Sb. na pitnou vodu, který zahrnuje tyto činnosti:

1. kontroly stavu a rizikových aktivit v ochranném pásmu vodního zdroje, případně širším souvisejícím území, je-li to nezbytné z hlediska ochrany vodního zdroje před znečištěním;
2. kontroly stavebně-technického stavu jímacích objektů, úpravny vody, vodojemů, čerpacích stanic a další související infrastruktury systému zásobování pitnou vodou, včetně kontroly zabezpečení těchto objektů proti vniknutí nepovolaných osob;
3. kontroly funkčnosti a stavu údržby technických zařízení používaných k jímání, dopravě, úpravě (včetně dezinfekce), kontrole jakosti pitné vody nebo měření tlaku či množství dodávané pitné vody, jakož i ke kontrole zabezpečení provozních objektů;
4. měření zaznamenávaná procesem průběžného sledování, sloužící ke kontrole jakosti surové, upravované nebo upravené vody nebo ke kontrole procesů úpravy vody; tato měření nemusí být povinně použita u všech systémů zásobování;
5. odběry a rozborů bodových vzorků surové, upravované, upravené i dodávané vody.

RIZIKOVÁ ANALÝZA (POSOUZENÍ RIZIK) – NOVÝ ÚKOL PRO PROVOZOVATELE VODOVODŮ?

Ačkoli v úvodu tohoto příspěvku zmiňujeme, že se jedná o novou legislativní povinnost, přesto tomu tak úplně není. Mnozí provozovatelé totiž používají (na základě současných legislativních povinností, vzdělání či zkušeností) řadu prvků, které formalizovaná RA obsahuje. Tento fakt spolu s letitou tradicí českého vodárenství přispívá k tomu, že se u nás pitná voda vyrábí a dodává způsobem považovaným za poměrně bezpečný. Nicméně pro zvýšení či zajištění bezpečnosti dodávané pitné vody je nezbytné, aby výroba pitné vody vždy vycházela z posouzení a řízení rizik, které bude prováděno nejen systematicky a transparentně, ale také bude uplatňováno u všech provozovatelů bez rozdílu. Posouzení rizik dané zákonem lze tedy považovat za logické zastřešení správné provozní praxe tam, kde již existuje, či podnětem k jejímu zavádění tam, kde je jí potřeba či kde dnes chybí.

PODPORA PROVOZOVATELŮ VODOVODŮ PŘI ZPRACOVÁNÍ POSOUZENÍ RIZIK

V rámci grantového projektu Technologické agentury ČR TD03000155 „Podmínky úspěšné transpozice a implementace systému rizikové analýzy při zásobování pitnou vodou v České republice“, jehož řešiteli jsou Státní zdravotní ústav a Výzkumný ústav vodohospodářský, započalo v r. 2016 dotazníkové šetření mezi provozovateli různě rozsáhlých vodárenských systémů. Jeho účelem bylo zjistit, jak provozovatelé identifikují a zvládají možná rizika k zajištění požadované kvality dodávané pitné vody, jakým způsobem mají ošetřeny případné havarijní situace, zda mají vypracovány havarijní plány a zda a za jakých podmínek jsou schopni dostát navrženým legislativním požadavkům ohledně zpracování posouzení rizik, se kterými byli během rozhovoru stručně seznámeni. Provozovatelé byli dotazováni, co považují za nutné či užitečné pro to, aby byli schopni tento požadavek co nejlépe a bez velkých problémů splnit. U malých neprofesionálních provozovatelů (nejčastěji obce) se zjišťovalo, kdo se o provoz vodovodu stará a jestli je tato osoba dostatečně kvalifikovaná pro vypracování posouzení rizik či nikoliv.

V ČR bylo v r. 2016 evidováno 4 079 zásobovaných oblastí ze sítí veřejných vodovodů, které zásobují pitnou vodou 9 872 827 obyvatel [12], přičemž 90 % veřejných vodovodů dodává vodu méně než 3 000 spotřebitelů a 50 % méně než 300 spotřebitelů. Z toho vyplývá, že většina z 2 500 registrovaných provozovatelů veřejných vodovodů, tj. více než 2 000 provozuje malé vodovody. Není pochyb o tom, a průběh šetření to jen potvrdil, že velcí provozovatelé, kteří mají k dispozici patřičné know-how, odborně vzdělané a zkušené pracovníky i finanční prostředky, si s analýzou rizik poradí snáze než provozovatelé malých, ve většině případů obecních vodovodů. Celkem jsme hovořili se zástupci 60 malých i velkých provozovatelů veřejných vodovodů z celé ČR. Na informace o nových povinnostech reagovali různě. Někteří skepticky, celou záležitost považují za další

zbytečnou byrokracií a papírování, protože „oni to dělají dobře, nikdo je nemusí nic učit a tímto doplácí na ty nesolidní či neschopné...“. Jiní váhavě připouštěli, že by to snad mohlo něco dobrého přinést. A konečně poměrně velká skupina provozovatelů považuje posouzení rizik za krok vpřed, který výrazně pomůže profesionalizaci českého vodárenství.

Šetření zároveň probíhalo i mezi zástupci laboratoří, které provozovatelům vodovodů zajišťují rozborů vody. Jeho účelem bylo zjistit, zda a jakým způsobem by byli ochotni provozovatelům při zpracování posouzení rizik pomoci. Vedoucí těchto laboratoří byli na podzim 2016 osloveni krátkým dotazníkem, týkajícím se současné a případné budoucí odborné spolupráce s provozovateli vodovodů na činnostech souvisejících s rizikovou analýzou – ze 78 oslovených odpovědělo 20 laboratoří. V letošním roce následovalo ve všech regionech ČR další výběrové osobní šetření zaměřené jednak na laboratoře, které poskytují služby více provozovatelům, a dále na laboratoře, které na úvodní dotazník neodpověděly.

Z dosavadních výsledků vyplynulo, že spolupráce s provozovateli je ze strany různých laboratoří různá. Více samozřejmě spolupracovaly laboratoře podniků vodovodů a kanalizací než laboratoře vyloženě komerční či laboratoře zdravotních ústavů, nicméně většina laboratoří projevila zájem se do procesu rizikové analýzy zapojit. V jaké formě a v jakém rozsahu tak učiní, bude významně záviset na vymezení kompetencí a zájmu provozovatelů o spolupráci, stejně jako na časových a finančních možnostech. Některé laboratoře však projevily zájem o více informací, případně proškolení týkající se rizikové analýzy a možnosti jejich odborného zapojení.

Šetření mezi provozovateli i laboratořemi pokračovalo v prvním pololetí 2017. Od reprezentativního počtu a vzorku provozovatelů a laboratoří byl zajištěn sběr informací, které jsou momentálně vyhodnocovány. Na základě výsledků bude vypracována zpráva pro ministerstvo zdravotnictví a ministerstvo zemědělství („Připravenost českého vodárenství k přijetí rizikové analýzy a podmínky úspěšného přijetí“), jak se provozovatelé vodovodů staví k zavedení rizikové analýzy, jak jsou na ni připraveni, jakou by k tomu potřebovali a uvítali odbornou podporu, a jak jim v tom může stát pomoci, resp. jakou roli mohou hrát hydroanalytické laboratoře a další subjekty.

PODĚKOVÁNÍ

Príspevek bol zpracován v rámci projektu Technologické agentury ČR TD03000155 „Podmínky úspěšné transpozice a implementace systému rizikové analýzy při zásobování pitnou vodou v České republice“ v Programu na podporu aplikovaného společenského výzkumu a experimentálního vývoje OMEGA.

LITERATURA

- [1] WHO Guidelines for Drinking-water Quality. 3rd edition. WHO, Geneva 2004.
- [2] Směrnice Komise (EU) 2015/1787 ze dne 6. října 2015, kterou se mění přílohy II a III směrnice Rady 98/83/ES o jakosti vody určené k lidské spotřebě.
- [3] Kožíšek F. Proč je české vodárenství v krizi? *Vodní hospodářství*, 2016, 66(2): 4-8.
- [4] ČEN EN 15975-2 (75 5030) Zabezpečení dodávky pitné vody – Pravidla pro rizikový a krizový management – Část 2: Management rizik. 2014.
- [5] Paul J., Pumann P., Kožíšek F., Jelíková H. Odhad nákladů na zavedení rizikové analýzy. In: Sborník konference *Pitná voda 2016*, s. 139-146. W&ET Team, České Budějovice 2016. ISBN 978-80-905238-2-1
- [6] Centers for Disease Control and Prevention: A Conceptual Framework to Evaluate the Impacts of Water Safety Plans. U.S. Department of Health and Human Services, Atlanta 2011. Dostupné online: https://www.cdc.gov/nceh/ehs/gwash/publications/wsp_evaluation_framework.pdf.
- [7] Bartram J., Corrales L., Davison A., Deere D., Drury D., Gordin B., Howard G., Rinehold A., Stevens M. Water safety plan manual: step-by-step risk management for drinking-water suppliers. WHO, Geneva, 2009.
- [8] Davison A., Howard G., Stevens M., Callan P., Fewtrell L., Deere D., Bartram J. Water safety plans: Managing drinking-water quality from catchment to consumer. WHO, Geneva, 2005. Dostupné (včetně českého překladu) na http://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/wsp0506/en/
- [9] Support for the Development of a Framework for the Implementation of Water Safety Plans in the European Union. WHO Europe, 2007.
- [10] Rickert B., Schmoll O., Rinehold A., Barrenberg E. Water safety plan: a field guide to improving drinking-water safety in small communities. WHO Regional Office for Europe, 2014.
- [11] Drury D., Rinehold A. (lead authors). A practical guide to auditing water safety plans. WHO/IWA, 2015.
- [12] Zpráva o kvalitě pitné vody v ČR za rok 2016. SZÚ Praha, 2017.

KONTINUÁLNÍ SLEDOVÁNÍ KVALITY PITNÉ VODY JAKO SOUČÁST MULTI-BARIÉROVÉ KONTROLY

Radka Hušková, Petr Kelbich, Bohdana Tláškalová, Zuzana Nováková

Pražské vodovody a kanalizace, a.s., Ke Kablu 971/1, Hostivař, 102 00 Praha 10

ABSTRAKT

Systém kontroly kvality vody v Pražských vodovodech a kanalizacích, a.s. (PVK), je integrovaným systémem laboratorního sledování kontroly kvality vody doplněným o on-line přenosy hodnot vybraných ukazatelů měřených ve vodovodní síti a úpravách vody. Do tohoto systému je také začleněn přenos informací z laboratorního sledování kvality vody a systém mobilního vzorkování. Kontinuální přenos dat je nezbytný pro řízení jednotlivých technologických procesů na úpravách vody i v distribuční síti a je tak tímto nastaven multi-bariérový přístup zabezpečení celého vodárenského systému provozovaného PVK. Kontinuální kontrola kvality vody je přínosem pro zajišťování kvality vody v souladu s platnými právními předpisy a zároveň představuje systém včasného varování. Významnou legislativní změnou je změna zákona č. 258/2000 Sb. o ochraně veřejného zdraví, který se mění novelou zákona č. 373/2011 Sb., o specifických zdravotních službách. Realizace kontinuálního měření kvality vody ve vybraných kritických místech distribuční sítě provozované PVK je již zabezpečení celého systému plně v souladu s připravovanou novelou právních předpisů a má nezastupitelnou úlohu jak pro provozovatele, tak i pro kontrolní orgán ochrany veřejného zdraví (OOVZ).

VÝZNAM KONTINUÁLNÍHO SLEDOVÁNÍ VYBRANÝCH PARAMETRŮ PITNÉ VODY

Kontinuální sledování kvality pitné vody v pražské distribuční síti je v dnešní době standardní proces, který se stal nedílnou součástí jejího provozování. Samozřejmostí je, že všechny kontinuální analyzátory jsou metrologicky navázány na výsledky akreditované laboratoře, jsou pravidelně udržovány, kontrolovány a v případě potřeby kalibrovány. Společně s vývojem spolehlivosti používaných zařízení pro kontinuální monitoring kvality pitné vody, roste také okruh činností, který je na výsledky jejich měření navázán. Vedle nárůstu spolehlivosti měřících zařízení narůstá také množství parametrů, které jsou tato zařízení schopna měřit. Výsledky měření jednotlivých zařízení jsou běžnou součástí elektronických přenosů a archivace dat, na které mají příslušní zaměstnanci možnost přístupu 24 hodin denně.

Příklady konkrétních aplikací zařízení pro kontinuální sledování kvality pitné vody jsou analyzátory volného chloru, které jsou instalovány za místy s aplikací chlorových přípravků pro hygienické zabezpečení pitné vody. Analyzátory chloru poskytují okamžitou kontrolu správné činnosti dávkovacích zařízení chlorových přípravků a ve spojení s nastavenými alarmovými limity poskytují v případě problému varování dispečerovi, který může včas přijmout nápravná opatření. Dále jsou používána zařízení pro měření zákalu, která jsou umístěna na mnoha příváděcích a hlavních řadech. Význam měření zákalu je zejména při cílených propláších řadů nebo při zprovožňování řadů po haváriích, kdy vlivem změny hydraulických poměrů může dojít k nárůstu zákalu. Ve spojení měření zákalu s nastavenými alarmovými limity je o významném zvýšení zákalu informován dispečer, který může včas přijmout příslušná nápravná opatření, například odstavit komoru vodojemu. Novější aplikací kontinuálního monitoringu jsou měřící zařízení S:CAN, které ve více parametrech kontrolují vstupy do pražské distribuční sítě z úpraven vod. Vedle jejich významu včasného odhalení běžných provozních problémů při úpravě či distribuci vody mají díky svému rozsahu měřených parametrů také velký bezpečnostní význam. Jejich měřené parametry s nastavenými alarmovými limity poskytují dispečerovi včasnou informaci o nestandardní kvalitě vody, na jejímž základě je možné například v případě úmyslného znehodnocení kvality nebo i při teroristickém útoku předejít negativním dopadům na zdraví a životy lidí.

Kontinuální monitoring kvality vody může být zprovozněn i dočasně v místech, kde stabilní kontinuální měření není instalováno, a to v souvislosti s určitou provozní situací, jako jsou proplachy hlavních či příváděcích řadů. Získaná data pak poskytují užitečné informace pro řízení průběhu daného proplachu a také pro jeho následné vyhodnocení. Stejně tak jsou kontinuální měření důležitá pro řízení a správné nastavení technologie úpraven vod.

SOUČASNÝ STAV – KVALITATIVNÍ KONTROLA SYSTÉMU ZÁSOBOVÁNÍ PITNOU VODOU V NÁVAZNOSTI NA PLATNOU LEGISLATIVU A DLE PŘIPRAVOVANÉ NOVELY ZÁKONA OOVZ (ZÁKON Č. 258/2000 Sb.), NOVELY VYHLÁŠKY Č. 252/2004 Sb. A NOVELY VYHLÁŠKY Č. 428/2001 Sb.

V říjnu 2015 byla vydána novela příloh evropské Směrnice pro pitnou vodu 98/83/ES. Tato novela stanovuje členským státům EU povinnost zapracovat změny do národní legislativy do 2 let od vydání této Směrnice.

S ohledem na to, že se změny dotýkají nejen právních předpisů, které jsou v gesci MZ, ale i právních předpisů v gesci MZe, je nutné zpracovat změny požadované evropskou Směrnicí do všech dotčených právních předpisů. Legislativou ČR, která se týká kvality pitné vody, je především zákon MZ o ochraně veřejného zdraví (zákon OOVZ) č. 258/2000 Sb. (v platném znění) a prováděcí vyhlášky k tomuto zákonu (především č. 252/2004 Sb., kterou se stanoví hygienické požadavky na pitnou a teplou vodu a četnost a rozsah kontroly pitné vody a č. 409/2005 Sb. o hygienických požadavcích na výrobky přicházející do přímého styku s vodou a na úpravu vody).

Dalším dotčeným předpisem je vyhláška č. 428/2001 Sb., kterou se provádí zákon č. 274/2001 Sb., o vodovodech a kanalizacích pro veřejnou potřebu a o změně některých zákonů (zákon o VaK) ve znění pozdějších předpisů, definuje v příloze č. 9 technické ukazatele pro tvorbu programu kontroly jakosti vody ze zdroje bez úpravy a v průběhu výroby pitné vody, tj. kontrolu od zdroje až po výstup z úpravní vody. Definuje místa, četnosti a rozsah kontroly v jednotlivých technologických mezistupních, tj. včetně výstupní upravené vody a kontroly vodojemů.

Do těchto předpisů jsou zahrnuty požadavky evropské Směrnice pro pitnou vodu v platném znění (98/83/ES), a proto je novelu evropské Směrnice nutné promítnout do zákona OOVZ a obou vyhlášek (252/2004 Sb. a 428/2001 Sb.).

Zákon č. 258/2000 Sb. o ochraně veřejného zdraví se v letošním roce mění novelou zákona č. 373/2011 Sb., o specifických zdravotních službách. Nejedná se tedy o novelu celého zákona OOVZ, ale pouze části týkající se vody (uvedeno jako Část druhá). Významnou změnou je povinnost zpracovat provozní řád, jehož součástí bude posouzení rizik systému zásobování vodou (Water Safety Plans - WSP).

Návrh nového provozního řádu (dle § 3c odst. 1 z. 258/2001 Sb., ve znění účinném ode dne nabytí účinnosti tohoto zákona) musí osoby uvedené v § 3 odst. 2 z. 258/2001 Sb. předložit příslušnému OOVZ ke schválení nejpozději do 6 let od nabytí účinnosti tohoto zákona. Příslušný OOVZ pak osobám, které předložily návrh provozního řádu, poskytne rozhodnutí o tomto návrhu ve lhůtě do 9 měsíců ode dne jeho předložení.

Posouzení rizik je dokument, který popisuje průběh rizikové analýzy a završuje ji tím, že promítá její závěry do praxe prostřednictvím nápravných a kontrolních opatření (řízení rizik). Postup vypracování posouzení rizik a hodnocení výsledků bude uveden v novele vyhlášky pro pitnou vodu v samostatné příloze. Místa, rozsah a četnost sledování závisí na složitosti systému zásobování, zejména stabilitě jakosti surové vody, technologii úpravy a dezinfekce vody a na výsledcích posouzení rizik. Novela vyhlášky zavádí nově „Monitorovací program“, který musí mimo jiné obsahovat kontrolní opatření související s nepřijatelnými riziky, které vyplývají z posouzení rizik.

Monitorovací program bude zahrnovat tyto činnosti:

- kontroly stavu a rizikových aktivit v ochranném pásmu vodního zdroje, případně širším souvisejícím území, je-li to nezbytné z hlediska ochrany vodního zdroje před znečištěním;
- kontroly stavebně-technického stavu jímacích objektů, úpravní vody, vodojemů, čerpacích stanic a další související infrastruktury systému zásobování pitnou vodou; včetně kontroly zabezpečení těchto objektů proti vniknutí nepovolaných osob;
- kontroly funkčnosti a stavu údržby technických zařízení používaných k jímání, dopravě, úpravě (včetně dezinfekce), kontrole jakosti pitné vody nebo měření tlaku či množství dodávané pitné vody, jakož i ke kontrole zabezpečení provozních objektů;
- měření zaznamenané procesem průběžného sledování, sloužící ke kontrole jakosti surové, upravované nebo upravené vody nebo ke kontrole procesů úpravy vody; tato měření nemusí být povinně použita u všech systémů zásobování.

Sledování kvality pitné vody bude probíhat ve 3 úrovních – provozní, krácené a úplné rozborů. Krácené a úplné rozborů musí být zajištěny u držitele osvědčení o akreditaci, držitele osvědčení o správné činnosti laboratoře nebo u držitele autorizace. Pro provozní rozborů toto neplatí. Provozní rozborů mohou být částečně nebo úplně nahrazeny kontinuálním provozním měřením jako součást multi-bariérové kontroly v distribuční síti (DS). Kontinuální analyzátoři musí být vhodné pro daný typ vody a sledovaný rozsah parametrů. Funkčnost kontinuálních analyzátorů musí být pravidelně a prokazatelně ověřována. Provozní rozborů a on-line analyzátoři („neakreditované výsledky“) musí být metrologicky navázány na výsledky laboratoře – dle výše uvedené kvalifikace. Technologické zkoušky (zvláště určení dávky chemikálií) pro řádné provozování si určuje provozovatel podle potřeby a složitosti technologie.

Další významnou změnou je sjednocení přístupu obou ministerstev (MZ a MZe) ke sledování výroby a distribuce pitné vody z pohledu novelizovaných vyhlášek č. 252/2004 Sb. a č. 428/2001 Sb. Dozorový orgán OOVZ zajímají výsledky kráceného a úplného rozboru pitné vody, které provozovatel VaK prostřednictvím laboratoři s příslušnou kvalifikací posílá do informačního systému hygienické služby PiVo (dále jen IS PiVo). Provozní rozborů (ke kontrole stability provozu – odběry surové, upravované, upravené a distribuované vody) jsou předmětem vyhlášky č. 428/2001 Sb. a do IS PiVo se neposílají. Stejně tak surová voda a její upravitelnost

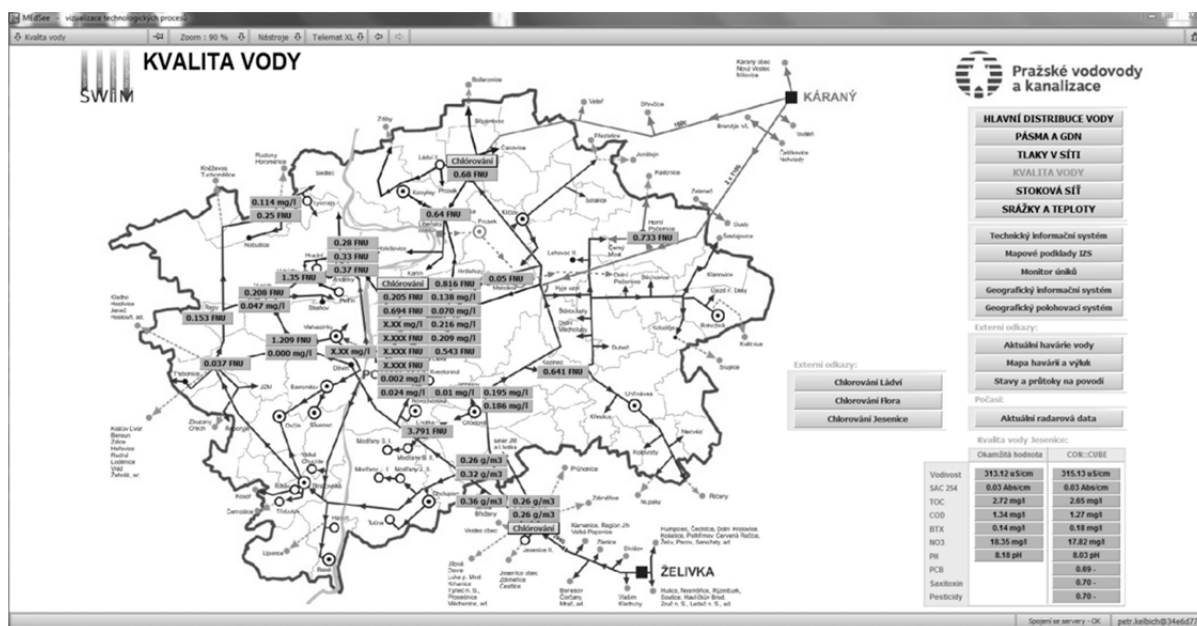
na vodu pitnou je také předmětem vyhlášky č. 428/2001 Sb. a do IS PiVo se výsledky nepředávají. Analýza surové vody (SV) v rozsahu úplného a kráceného rozboru musí být rovněž zajištěna u držitele osvědčení o akreditaci, držitele osvědčení o správné činnosti laboratoře nebo u držitele autorizace. Pravděpodobně dojde ke změně způsobu odesílání výsledků úplných a krácených rozborů SV od provozovatelů VaK – dnes se předávají výsledky krajským úřadům a podnikům Povodí. V budoucnu se uvažuje předávání dat do celostátní databáze výsledků monitoringu vod vedené ČHMÚ. Požadavky na jakost vody na výstupu z úpravy vody (ev. výstup vyrobené vody jen zdravotně zabezpečené), strategická místa distribuční sítě včetně vodojemů a místa, kde pitná voda vytéká z kohoutků určených k odběru pro lidskou spotřebu, se stanoví v souladu s novelizovanou vyhláškou pro pitnou vodu.

Nově lze mezi místa kontroly distribuční sítě začlenit i vodojemy a výstup z úpravy vody. Parametry, které se v průběhu distribuce vody nemění, lze měřit pouze v jednom z časově souvztažných vzorků (výstup z úpravy/distribuční síť) – jedná se např. o těžké kovy, specifické organické látky apod.

KONTINUÁLNÍ SLEDOVÁNÍ KVALITY VODY V PRAŽSKÉ DS, ZAŘÍZENÍ S::CAN A PŘÍKLADY Z PRAXE

Kontinuální sledování volného chloru a zákalu v pražské distribuční síti:

Kontinuální sledování kvality vody v pražské distribuční síti je velmi rozšířené on-line analýzy volného chloru a zákalu. Četnost rozmístění těchto měřicích zařízení je patrná z obrázku 1. Kontinuální analýza volného chloru je prováděna za místy stabilní aplikace chlorových přípravků pro hygienické zabezpečení vody. Poskytuje tak okamžitou kontrolu dávkovacích zařízení chlorových přípravků a ve spojení s nastavenými alarmovými limity by v případě nežádoucího nárůstu nebo snížení koncentrace chloru v pitné vodě byl včas vyslán signál centrálnímu dispečinku PVK, který by mohl včas přijmout příslušná nápravná opatření. Kontinuální kontrola zákalu je instalována na hlavních a přiváděcích řadech, často před nátoky do vodojemů. Při běžném provozu je riziko zvýšení zákalu minimální. Většinou k němu dochází při změně hydraulických poměrů v potrubí, například důsledkem cílených proplachů potrubí nebo při distribučních změnách vyžádaných určitou situací. Hodnoty zákalu mají opět nastavené alarmové meze, při jejichž překročení je signalizovaný alarm centrálnímu dispečinku. Dispečer pak může včas přijmout nápravná opatření, například po dobu zvýšeného zákalu nechat vodu natékat do odstavené komory vodojemu.



Obrázek 1: Kontinuální měření koncentrace volného chloru a zákalu v pražské distribuční síti

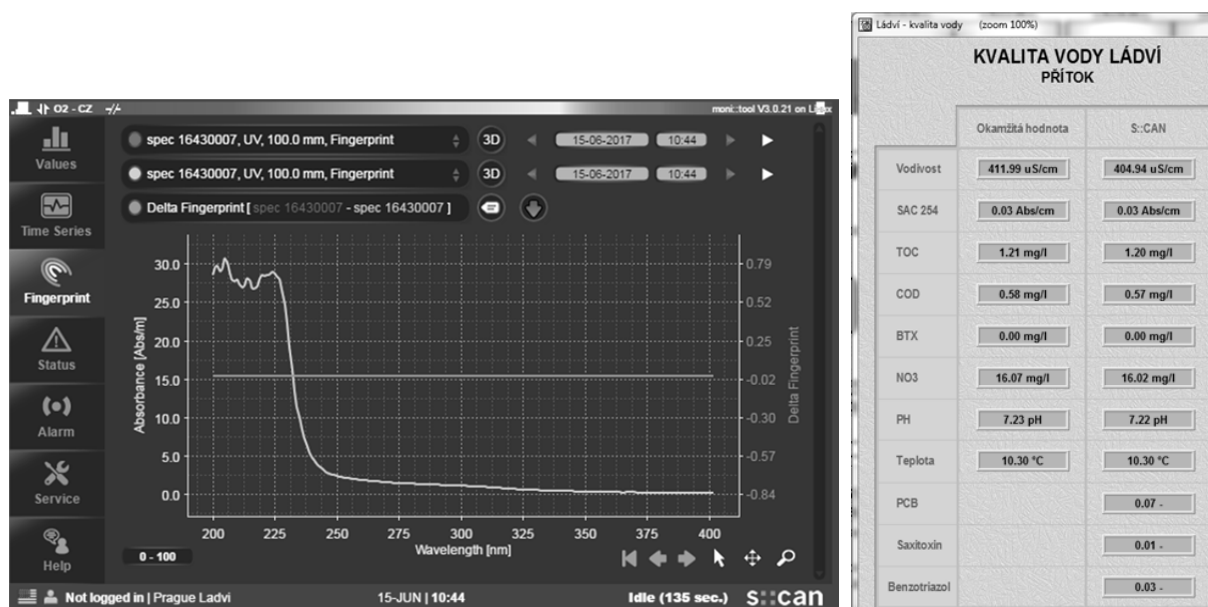
Zařízení S::CAN v pražské DS

Za účelem neustálé kontroly kvality pitné vody na vstupních místech do pražské distribuční sítě, byla postupně nainstalována trojice měřicích zařízení S::CAN, která zajišťují monitoring kvality pitné vody v širším rozsahu parametrů. Vzhledem k tomu, že pitná voda přitéká do Prahy gravitačním přiváděčem z ÚV Želivka a třemi výtlačnými řadami z ÚV Káraný, byly instalovány celkem tři jednotky S::CAN sond. První a nejstarší aplikace je v provozu od roku 2012 na přítoku do areálu vodojemu Jesenice I, kam je přiváděna voda z ÚV Želivka. Další dvě aplikace monitorují od začátku roku 2017 kvalitu pitné vody na přítoku do areálu vodojemu Ládví I, kam je

přiváděna voda z ÚV Káraný a na části přítoku z ÚV Káraný do areálu objektu Kyjského uzlu, kde je střídavě monitorována kvalita pitné vody ve Starém a Novém káranském řadu.

Monitorovací zařízení S::CAN pracují na principu měření UV a VIS spektra v rozměru 3D s šířkou štěrbiny 10 cm, jedná se o velmi citlivé zařízení. S::CAN analyzátory jsou vyráběny rakouskou firmou Scan Messtechnik GmbH a byly dodány slovenskou firmou ECM ECO Monitoring a.s., která zajišťuje i další následnou technickou podporu. Základem zařízení je spektrometrická sonda spectro::lyser, pH sonda pH::lyser a vodivostní sonda condu::lyser. Zařízení con::cube umožňuje jednak zobrazování aktuálních měřených hodnot, ale i dotykovým způsobem zařízení ovládat, zobrazovat archivovaná data apod. Zařízení con::cube nabízí i vzdálený přístup přes internet zajišťovaný vloženou sim kartou a zároveň odesílá data do systému firmy TeleDataControl s.r.o., která zajišťuje přenos a archivaci dat pro všechny odpovědné zaměstnance v rámci PVK.

Zařízení S::CAN poskytuje vedle analýzy hodnoty pH, teploty a vodivosti speciálními sondami analýzu několika parametrů spektrometrickou sondou. Skladba sledovaných parametrů zařízení S::CAN je variabilní a je ji možné specifikovat dle potřeb uživatele. Mezi vybrané analyzované parametry v PVK patří dusičnany NO_3^- [mg/l], celkový organický uhlík TOC [mg/l], chemická spotřeba kyslíku CHSK_{Mn} /COD [mg/l], absorbance při 254 nm Abs254/SAC 254 [Abs/cm], směs těkavých organických látek benzen, toluen a xylen BTX [mg/l], pesticidy a významné organické polutanty zastoupené v případě Kyjského uzlu a Ládví I benzotriazolem (zdroj vody z ÚV Káraný) a v případě Jesenice I terbuthylazinem (zdroj vody ÚV Želivka). Tyto látky byly zvoleny na základě dlouhodobého monitoringu jednotlivých zdrojů. Dále pak je analyzován saxitoxin jako zástupce nervově paralytických jedů (doporučeno laboratorii CO) a polychlorované bifenylly PCB jako zástupce toxických uhlovodíků. Analýzu koncentrace NO_3^- , TOC, CHSK_{Mn} , Abs 254 provádí sonda na základě absorbance při určité vlnové délce a lze ji upřesnit kalibrací. Analýzu BTX, saxitoxinu, pesticidů a PCB provádí sonda na základě absorpčních spekter, která porovnává s knihovnou absorpčních spekter konkrétních analyzovaných látek. Výsledkem je pak vyhodnocení imaginárního čísla, které znázorňuje podobnost spektra určité toxické látky se spektrem zaznamenaným sondou. Průběh absorpčního spektra za běžného provozního stavu je možné vidět na obrázku 2.



Obrázek 2: vlevo - Absorpční spektrum měřené spektrometrickou sondou při běžném provozním stavu, vpravo - přenos dat při běžném provozu zařízení S::CAN

Zařízení S::CAN neslouží pouze k měření a uchovávání dat, ale umí rozpoznat a ohlásit alarmové stavy, na základě nastavených alarmových mezí měřených hodnot. Po zaznamenání alarmového stavu je nutné danou situaci potvrdit či vyvrátit laboratorní analýzou. Zejména v případě absorpčních spekter toxických látek může systém chybně vyhodnotit změnu průběhu absorpčního spektra a zahlásit falešný alarm. Podobné události nastávají zejména v počátečním období provozování zařízení. Absorpční spektrum se může měnit v souvislosti s běžnými sezonními změnami kvality vody. Po potvrzení falešného alarmu laboratorní analýzou je nutné označit danou alarmovou situaci jako falešnou a tím na ni systém příště nebude reagovat. Takový postup je běžnou součástí „tréninku“ systému, který probíhá zhruba během prvního roku provozu zařízení.

Zobrazení hodnot po přenosu přes systém firmy TeleDataControl do centrálního dispečinku PVK znázorňuje obrázek 2 vpravo, jedná se konkrétně o hodnoty měřené v přítoku do VDJ Ládví I z ÚV Káraný. Systém umí zaznamenat a ohlásit i další alarmové stavy, které nesouvisí s kvalitou vody. Může jít například o poruchu

elektrického napájení zařízení či problém s přenosem měřených dat. V každém případě je rozsvícením alarmu informován dispečer, který kontaktuje příslušné odpovědné pracovníky a sjedná s nimi nápravu situace.

Za nutné doplnění ke kontinuálním analyzátorům považujeme nastavení interních pravidel, postupů a odpovědností, aby se alarmové hlášení potvrdilo či vyvrátilo. Pro případ, kdy je potvrzeno oprávněné alarmové hlášení, jsou rovněž v PVK zpracovány interní postupy a opatření. Jedná se o situace, kdy je ohroženo zdraví spotřebitelů a opatřením je i zastavení dodávky vody spotřebitelům a svolání krizového týmu pro další řešení.

Pro zajištění dobré funkce a spolehlivosti zařízení je nutná pravidelná údržba. Určité zásahy jsou součástí servisní smlouvy mezi PVK a dodavatelskou firmou ECM ECO Monitoring. Údržba zařízení vychází z pravidelného laboratorního ověřování správnosti měření sondy. Vzorky pro porovnání měření S::CAN sondou a laboratorii jsou odebírány a vyhodnocovány alespoň jedenkrát za měsíc. Na základě zjištěných odchylek a průběhů měřených hodnot je nastaven interval čištění sond a zařízení. Interval čištění sond je nutné nastavit tak, aby byl načasován na dobu, kdy se zanášení dané sondy začíná projevovat pozitivní chybou na výsledných měřených hodnotách. V případě častého zanášení sondy je možná aplikace předřazeného filtru, který zachytí případné nerozpuštěné látky. Samotný optický prostor spektrometrické sondy je dále vybaven čistícími kartáčky. Tyto kartáčky jsou automaticky uváděny do chodu mezi jednotlivými měřeními a štětkami čistí optická sklička sondy.

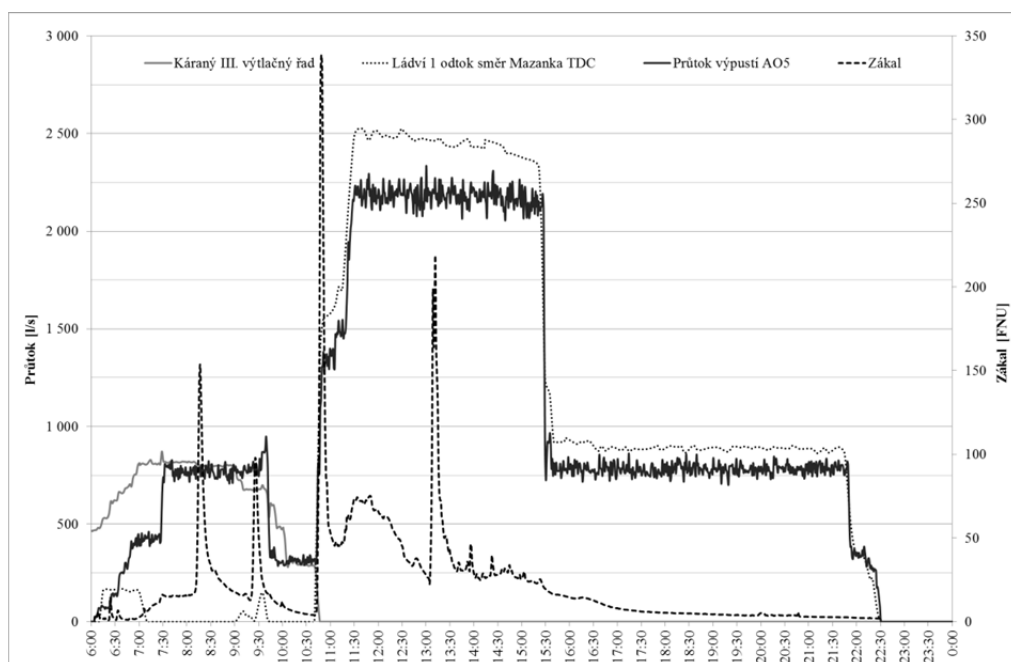
Proplach III. káranského řadu

Dne 11. 5. 2016 proběhl po 11 letech proplach III. káranského řadu, který je přiváděcím řadem z ÚV Káraný do pražské distribuční sítě, konkrétně do VDJ Ládví I. Celková délka řadu činí 21 km a jeho dimenze je DN 1600 mm. Řad byl uveden do provozu v roce 1993 a pouze jeho menší část byla opatřena vnitřním ochranným bitumenovým nástřikem, většinou však se jedná o vnitřní nechráněný ocelový povrch. Proplachy vybraných hlavních a přiváděcích řadů jsou v PVK realizovány pravidelně dle odkalovacího řadu, který je zpracován na základě zkušeností s provozem konkrétních řadů. Interval provádění proplachů konkrétního řadu závisí na jeho charakteru a režimu, ve kterém je provozován. Motivací proplachu III. káranského řadu bylo zejména plánované odstavení štolového přivaděče z ÚV Želivka, což souvisí se zvýšenou dodávkou vody z ÚV Káraný a nárůstu průtoku III. káranským řadem. Navíc III. káranský řad má na své trase dvě shybky pod řekami Jizera a Labe, ve kterých dochází ke zvýšenému hromadění korozivních úsad.

Pro maximální efektivitu prováděného proplachu byl využit výpustní objekt A05, kterým je voda z řadu vypouštěna do řeky Labe. Jelikož se výpustní objekt nachází v průběhu trasy řadu, musel být proplach prováděn oboustranně. První fáze proplachu tedy byla od ÚV Káraný k objektu A05 cca 3,2 km s průtokem 800 l/s a druhá fáze proplachu byla od VDJ Ládví I k výpustnímu objektu A05 cca 18,5 km s průtokem až 2 200 l/s. Následovala ještě třetí fáze proplachu, což bylo dokončení proplachu úseku mezi VDJ Ládví I a výpustním objektem A05 se sníženým průtokem na 800 l/s. Po vyčerpání zásob vody ve VDJ Ládví I to byl maximální průtok, který pražská distribuční síť mohla poskytnout. Průtoky během jednotlivých fází proplachu znázorňuje obrázek 3. První fáze proplachu trvala zhruba 4 hodiny, druhá fáze trvala zhruba 5 hodin a třetí fáze trvala zhruba 7 hodin. Pro řízení intenzity proplachu a rozhodování o změně fází proplachu sloužily informace jednak ze stabilních zákaloměrů a tlakoměrů po trase III. káranského řadu, ale také z doplňkových průtokoměrů a zákaloměrů, které byly z důvodu proplachu nainstalovány. Doplňkovou instalací byl například průtokoměr a zákaloměr na výpustním objektu A05.

V první fázi proplachu byl proplachovaný objem řadu vyměněn zhruba 1,7 krát, ve druhé fázi proplachu došlo zhruba 1 krát k obměně objemu vody v proplachované části řadu a ve třetí fázi se objem proplachované části řadu vyměnil zhruba 0,5 krát. Celkový objem vody spotřebovaný na proplach činil 54 207 m³. Obrázek 3 srovnává průtoky v různých profilech a zákal v profilu výpustního objektu A05 do Labe během celého proplachu. Na obrázku je patrné, že zvýšený zákal souvisel zejména s proplachem shybek pod řekami. První dva píky zákalu signalizují počátek proplachu první a po přepnutí druhé shybky pod Jizerou. Druhé dva píky zákalu signalizují rovněž počátek proplachu první a po přepnutí druhé shybky, ale tentokrát pod Labem.

Během celého proplachu byly u výpustního objektu A05 odebírány i dvouhodinové slévané vzorky pro analýzu nerozpuštěných látek, volného chloru, zákalu, železa a manganu. Každých 15 minut byla navíc prováděna terénní analýza zákalu a laboratorní analýza železa a manganu. Změna z první na druhou fázi proplachu či ukončení proplachu bylo podmíněno poklesem koncentrace železa ve třech po sobě jdoucích analýzách vzorků odebíraných po 15 minutách pod 0,2 mg/l a hodnoty zákalu pod 3 ZFn. Během proplachu bylo z potrubí vypuštěno celkem 0,7 tun nerozpuštěných látek. Stanovené vodoprávní rozhodnutí k vypouštění přitom nebylo překročeno. Opětovné uvedení III. káranského řadu do provozu bylo podloženo provedením několika krácených laboratorních rozborů pitné vody dle vyhlášky MZ č. 252/2004 Sb. na různých profilech proplachovaného řadu.



Obrázek 3: Průběh zákalu a průtoků při proplachu III. káranského řadu v profilu A05 během proplachu řadu

Toxikologické testy - biologická indikace toxicity a testy toxicity na *Vibrio Fisheri*

Mezi další příklady kontinuální kontroly kvality vody patří i toxikologické testy. Na základě dlouholetých zkušeností se sledováním biologické indikace toxicity surové vody (BIT) pomocí pstruha duhového v úpravně Podolí, je tento test realizován i na dalších 2 úpravnách zásobujících hl. m. Prahu – na Želivce a v Káraném. Na Želivce, která má zdroj surové vody ve vodárenské nádrži, byl BIT umístěn na nátok surové vody do úpravy. V Káraném, kde je podzemní voda jímána z poměrně rozsáhlého území, byl BIT umístěn do místa směsi pitné vody před hygienickým zabezpečením pitné vody. Umístění testu BIT v obou případech umožňuje včasné varování pro případ průniku toxických látek do sledované vody a realizaci nápravných opatření.

Jako testovací organismus je v praxi v PVK využíván pstruh duhový, protože především lososovité ryby jsou velmi vhodným bioindikátorem a pstruh duhový je řazen mezi testovací organismy pro testy toxicity podle mezinárodních norem OECD. Tato ryba má schopnost citlivě reagovat na změnu podmínek vodního prostředí zejména v období života do 1 roku. Úhyn ryb je významným kontinuálním ukazatelem havarijního znečištění, aktuálně informuje o přítomnosti závadných látek ve vodě. Na základě vyhodnocení po ročním testování (analýza svalů a vnitřností ryb) lze navíc posuzovat i dlouhodobé znečištění vody (kumulace znečišťujících látek).

Pro potřeby PVK je zpracován Pracovní postup „Sledování biologické indikace toxicity“ na jednotlivých monitorovacích jednotkách. V průběhu rybiho biotestu může docházet jednak k přirozeným úhynům (ovlivněno zejména zdravotním stavem vstupní pstruží násady) a jednak může dojít k úhynu vlivem mimořádných situací souvisejících se zhoršením kvality sledované vody (v důsledku havárie na toku nebo úmyslné intoxikaci vodního zdroje). Bylo tedy nutné stanovit postup při úhynu různých procent rybí obsádky. V PVK byl stanoven postup pro tři stupně ohrožení: mírný (úhyn do 20 %), varovný (úhyn v rozmezí 20-50 %), kritický (úhyn nad 50 % ve 2 paralelních nádržích). Pro každý tento stupeň je definován postup havarijních opatření až po odstavení úpravní vody a přerušení dodávky pitné vody. Také je stanoven postup informování spotřebitelů a orgánů státní správy.

Kromě kontinuálního sledování BIT je zajištěno i sledování toxicity na fotoluminiscenčních bakteriích *Vibrio Fisheri*. V PVK je dále zpracován Pracovní postup „Postup při interpretaci výsledků kvality pitné vody v PVK“, který popisuje opatření pro případ výskytu překročení limitů vyhlášky pro pitnou vodu nebo abnormálních nálezů z hlediska kvality vody.

ZÁVĚR

Zásobování pitnou vodou v hl. m. Praze představuje komplikovaný systém, pro který není jednoznačně možné zajistit stoprocentní ochranu. Veškerá opatření pro různé situace jsou především opatření preventivní, která byla realizována dle priorit „citlivých-rizikových“ míst v distribuční síti. Při řešení již nastalé krizové situace je vždy nutná součinnost se státními orgány (policíí, HSZP, OOVZ, JBS, armádou a s místními zastupiteli). Při krizových situacích koordinuje činnost krizový štáb firmy složený z odborníků a jmenovaný GŘ. Cílem veškerého konání je vedle zabezpečení zdravotně nezávadné pitné vody zabránění chaosu, hysterii a davovým

psychózám. S výše uvedenou novelou zákona č. 258/2000 Sb. souvisí i příprava dokumentů posouzení rizik systému zásobování (WSP).

Kontrola kvality pitné vody v PVK, která probíhá nejen ve vodárenských zdrojích, úpravnách a v distribuční síti představuje z provozního hlediska multi-bariérovou kontrolu s cílem minimalizovat riziko dodávky pitné vody spotřebitelům s nevyhovující kvalitou. Velmi rozšířená je kontinuální analýza volného chloru, zákalu a v poslední době také multi-parametrická analýza zařízením S::CAN, která zahrnuje i analýzu potenciálně zneužitelných toxických látek. Kontinuální monitoring kvality pitné vody je efektivním nástrojem, kterým lze odhalit významnou změnu v kvalitě vody. Další výhodou je, že kontinuální monitoring podchycuje veškerý objem sledované pitné vody a neomezuje se pouze na bodový vzorek. Kontinuální měření kvality vody je využíváno jak při běžném provozu, tak i při výjimečných technologických stavech jako jsou proplachy významných příváděcích řadů apod.

LITERATURA

1. Vyhláška č. 428/2001 Sb., kterou se provádí zákon č.274/2001 Sb., o vodovodech a kanalizacích pro veřejnou potřebu a o změně některých zákonů (zákon o vodovodech a kanalizacích)
2. Zákon o ochraně veřejného zdraví (zákon OOVZ) č. 258/2000 Sb. (v platném znění) a k tomuto zákonu se vztahujících vyhlášek (především č. 252/2004 Sb. pro pitnou vodu a č. 409/2005 Sb. pro výrobky ve styku s pitnou vodou)
3. Proplach III. výtlačného řadu Káraný – Ládví I, 11. 5. 2016, interní dokument PVK, a.s.
4. Pracovní postup PVK - Sledování biologické indikace toxicity, interní dokument PVK, a.s.
5. Pracovní postup PVK - Postup při interpretaci výsledků kvality pitné vody v PVK, interní dokument PVK, a.s.

URBANIZOVANÉ PROSTŘEDÍ JAKO ZDROJ MIKROPOLUTANTŮ – DOPADY NA MONITORING

Jiří Medek

Povodí Labe, státní podnik, Víta Nejedlého 951, 500 03 Hradec Králové 3, E-mail: medek@pla.cz

ÚVOD

Znečištění povrchových vod organickými mikropolutanty bývá často spojováno s vlivem plošného znečištění z difuzních zdrojů. Rozvoj analytiky umožnil sledování široké škály pesticidních látek a jejich metabolitů používaných v zemědělství. Významným zdrojem organických mikropolutantů je však i urbanizované prostředí velkých městských a průmyslových aglomerací. I když jsou dnes odpadní vody z těchto aglomerací vesměs přiváděny na čistírny odpadních vod, řada organických polutantů prochází čistírenským procesem a dostává se do povrchových vod. To se týká jak některých průmyslových chemikálií, tak i látek, jejichž výskyt souvisí s každodenním životem velkého počtu obyvatel, jako jsou přípravky pro osobní péči, farmaceutické produkty, ale i drogy. Urbanizované prostředí je také potenciálním zdrojem významného havarijního znečištění jako např. dopadu stavebních a sanačních prací, zahuštěné dopravy či spalovacích procesů.

MIKROPOLUTANTY Z URBANIZOVANÉHO PROSTŘEDÍ

Pokud se podíváme na evropský seznam prioritních a nebezpečných prioritních látek ze směrnice 2008/105/ES, která v příloze 2 obsahuje seznam 20 prioritních a 13 prioritních nebezpečných látek, včetně rozšíření o dalších šest látek směrnicí 2013/39/EU můžeme konstatovat, že u cca 25 látek jsou dominantní zdrojovou oblastí městské a průmyslové aglomerace, zatímco zemědělství je dominantní pro cca 18 látek. Prioritní látky pocházející převážně z urbanizovaného prostředí nalezneme rovněž na seznamu Watch List, který vychází z prováděcího rozhodnutí komise ze dne 20.03.2015 a který obsahuje deset látek, resp. skupin látek, které lze označit za kandidáty pro příští novelizaci seznamu. Nalezneme zde léčiva (diklofenak, makrolidová antibiotika: erythromycin, clarithromycin, azithromycin), steroidní hormony a metabolity (17-alfa-ethinylestradiol - EE2, 17-beta-estradiol - E2, estron - E1), průmyslovou chemikálii s širokým použitím (2,6-di-terc-butyl-4-methyfenol - BHT) a prostředek na ochranu před UV zářením (2-ethylhexyl-4-methoxycinnamát). Farmaceutické přípravky a přípravky pro osobní péči („pharmaceuticals and personal care products“) jsou významně zastoupeny i v národních i mezinárodních monitorovacích programech, neboť řada těchto látek má pravidelné celoplošné relevantní nálezy nebo se alespoň pravidelně či sezónně vyskytuje na vybraných profilech povrchových vod. Sledování těchto látek se v poslední době rozšiřuje i o sledování metabolitů farmak, kde jsou pro laboratoře četná omezení daná dostupností a finanční náročností standardů. Jinou perspektivní oblastí je sledování drog a jejich metabolitů, kde pozici vodohospodářských laboratoří velmi limituje komplikované získání povolení pro nakládání s těmito látkami, což se bohužel týká i standardů těchto drog, které laboratoř potřebuje pro provádění chromatografických analýz. Z dalších sledovaných látek s relevantními nálezy je možno jmenovat inhibitory koroze (např. benzotriazo a, benzotriazol-methyl) nebo látky související s výživou a konzumací nápojů (např. kofein a sladidlo acesulfam).

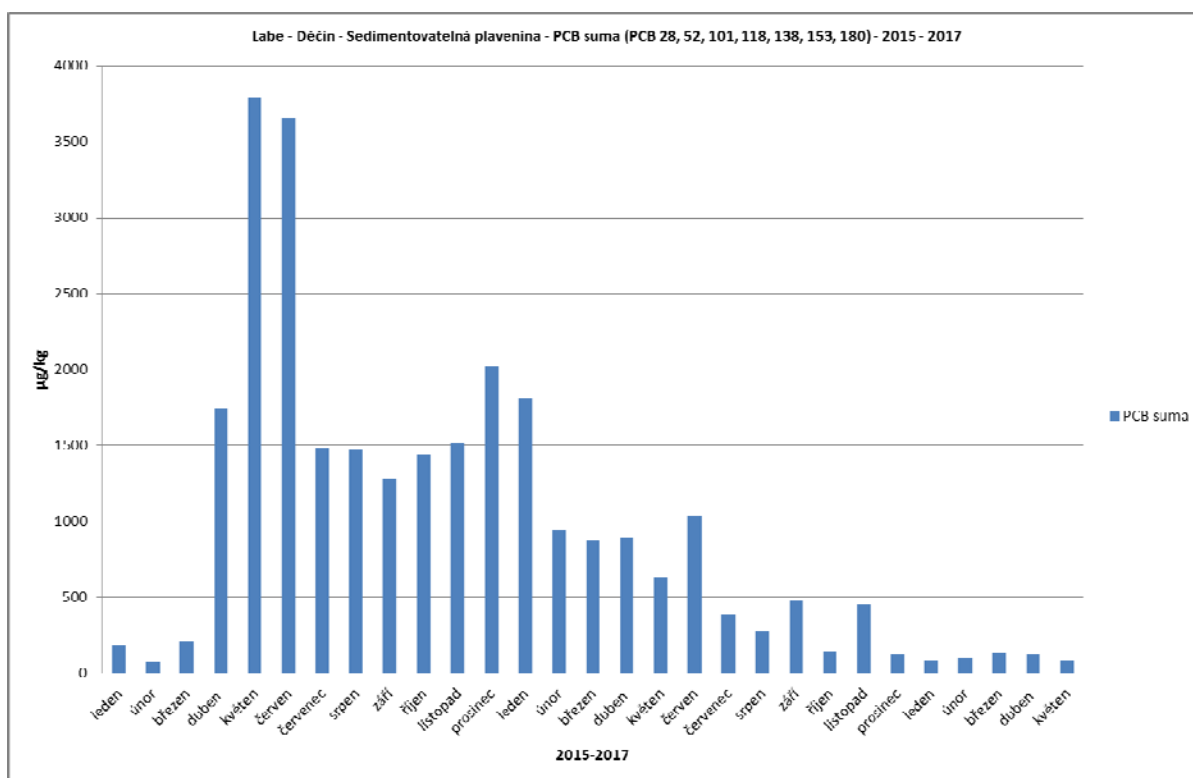
PŘÍKLADY ZÁVAŽNÝCH OHROŽENÍ KVALITY HYDROSFÉRY

Jako příklad závažného ohrožení kvality hydrosféry z urbanizovaného prostředí, kdy klíčovou roli sehrály výsledky analytických laboratoří, si dovoluji uvést dohledání zdroje zvýšených nálezů PCB na dolním českém Labi v letech 2015-2016. Ve 2. čtvrtletí 2015 bylo německou stranou zaznamenáno významné zvýšení obsahu polychlorovaných bifenylů (PCB) v měsíčních sbíraných vzorcích sedimentovatelných plavenin z měřicí stanice v hraničním bilančním profilu Labe – Schmilka. Tato významná kontaminace byla potvrzena i českou stranou u vzorků odebraných v měřicí stanici Labe – Děčín. Obvyklý výskyt PCB v sedimentovatelných plaveninách na českém dolním Labi se pohybuje v desítkách až několika málo stovkách $\mu\text{g/kg}$ sušiny pro sumu 7 kongenerů (PCB 28, PCB 52, PCB 101, PCB 118, PCB 138, PCB 153 a PCB 180), nejvyšší hodnota z měřicí stanice Děčín v 1. čtvrtletí byla ve výši 208 $\mu\text{g/kg}$. Hodnoty ve 2. čtvrtletí významně stouply cca desetinásobně s maximy v květnu ve výši 3793 $\mu\text{g/kg}$ a v červnu ve výši 3657 $\mu\text{g/kg}$. V tomto období se na dolním Labi objevily i pozitivní nálezy PCB ve vodné fázi u vzorků odebíraných v rámci monitoringu povrchových vod. Vzhledem k závažnosti nálezů, které v této výši nebyly na českém Labi zaznamenány po mnoho let a vzhledem k přeshraničnímu dosahu této události, byly aktivovány informační mechanismy mezi českou a německou stranou jak v rámci spolupráce na hraničních vodách se Saskem, tak v rámci spolupráce v rámci Mezinárodní komise pro ochranu Labe. O vzniklé situaci a jejím vývoji byly průběžně informovány dotčené orgány a instituce (Ministerstvo zemědělství, Ministerstvo životního prostředí, Česká inspekce životního prostředí,...), formou tiskové zprávy byla informována i veřejnost. Kontaminace sedimentovatelných plavenin PCB se sice od července snížila na hodnoty cca 1500 – 2000 $\mu\text{g/kg}$, ale nadále zůstala dlouhodobě významná. Jako správci

povodí jsme se snažili vypátrat příčinu nárůstu obsahu PCB v pevných matricích a lokalizovat zdroj kontaminace. Na základě výsledků pravidelného monitoringu, na základě mimořádných odběrů dalších vzorků a na základě terénních šetření jsme dospěli k přesvědčení, že je vyloučen přísun kontaminovaných sedimentů z řeky Bíliny, která je levostranným přítokem řeky Labe v Ústí nad Labem, a že se zdroj nachází přímo na Labi v oblasti aglomerace Ústí nad Labem. Rozbory vzorků odebraných v okolí sanovaného železničního mostu v Ústí nad Labem „pod Větruší“, nás vedly k přesvědčení, že právě sanace starých nátěrů na mostě s mohutnou kovovou konstrukcí byla hlavní příčinou znečištění. Proto jsme rozporovali předběžné závěry ČIŽP, že hlavním důvodem nálezů zvýšeného obsahu PCB je údržba průtočného profilu pro zajištění parametrů plavební dráhy, při které byly odtěžovány labské sedimenty na dolním Labi pod Ústím nad Labem. Naše závěry vycházely z následujících poznatků:

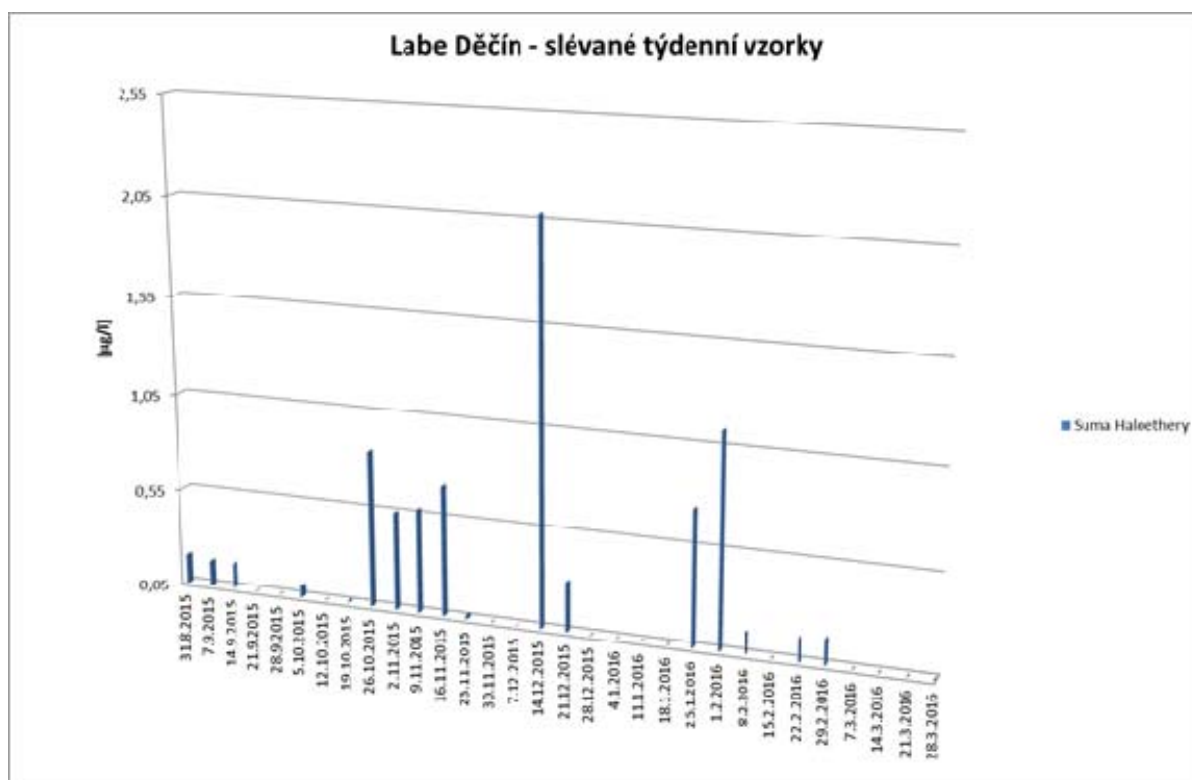
- odstraňovaný starý nátěr obsahoval vysoký obsah PCB ve výši 252 000 µg/kg (pro sumu 7 kongenerů);
- rozbory vzorků odebraných v prostoru sanovaného železničního mostu prokázaly významný vliv této sanace na okolí, neboť byly nalezeny extrémní koncentrace ve vzorcích sedimentu a zeminy na suché části říčního koryta a v břehové oblasti v prostoru sanovaného mostu ve výši až 115 000 µg/kg. U vzorku sedimentu z téhož období, který byl odebrán cca 100 m výše proti toku, nebyla významná kontaminace PCB prokázána;
- časový průběh sanace mostu se přesně shodoval s významným nárůstem kontaminace PCB a jejím maximem v období duben až červen 2015. Při sanaci velká část tohoto materiálu skončila v řece či na za sucha obnažené části říčního koryta a na březích. Odtud se kontaminovaný materiál při postupně navyšovaných průtocích v Labi postupně vymýval a způsoboval pokračující kontaminaci sedimentovatelných plavenin;
- poměr jednotlivých kongenerů ve vzorcích staré barvy, v materiálu odebraném pod mostem a v kontaminovaných sedimentovatelných plaveninách byl obdobný, přičemž se lišil od poměru kongenerů, charakteristického v minulosti pro tuto část Labe;
- při odtěžování labských sedimentů nebyla nikdy v minulosti pozorována krátkodobá ani dlouhodobá kontaminace sedimentovatelných plavenin, neboť říční sediment poměrně rychle resedimentuje, což potvrzují i stavy za zvýšených vodních stavů a povodňových či popovodňových situací, kdy se uložené staré sedimenty dostávají přechodně do vznosu a kontaminují plaveniny, resp. sedimentovatelné plaveniny;
- pokud by byla kontaminace sedimentovatelných plavenin způsobena odtěžováním sedimentů, projevilo by se zvýšení nejen obsahu PCB, ale také obsahu dalších organických polutantů, které jsou v sedimentech na dolním Labi přítomny (zejm. HCB, p,p'-DDT, PAU). Výskyt těchto látek, které mají obdobné chování v životním prostředí jako PCB, by musel kopírovat zvýšený výskyt PCB, což se nepotvrdilo. Zdrojem kontaminace tedy nebyl materiál, který obsahuje různé organické polutanty (např. říční sediment), ale materiál, který obsahuje pouze vysoké obsahy PCB (např. starý nátěr obsahující PCB);
- polychlorované bifenylly se vyskytují v říčních sedimentech řeky Labe a jiných českých řek na mnoha lokalitách jako stará zátěž z jejich relativně plošného používání v minulosti. Míra znečištění však nikde nedosahuje takových hodnot, aby vysvětlila zvýšené nálezy na dolním českém Labi v letech 2015-2016.

Námi navrženou teorii o původu znečištění potvrdily i výsledky analýz z roku 2016, kdy byly opakovaně odebírány a analyzovány vzorky sedimentů a zemín z okolí železničního mostu s vysokými až extrémními nálezy PCB a kdy byl analyzován vzorek otryskávacího písku použitého při sanaci. Počátkem roku 2016 se kontaminace sedimentovatelných plavenin sice snížila, ale nálezy přesto zůstávaly poměrně vysoké a atypické. Celá kauza se stala předmětem řady jednání na národní i mezinárodní úrovni včetně občasných zájmu českých a německých médií. Ve věci probíhalo šetření ze strany České inspekce životního prostředí, které po řadě průtahů, zvratů a komplikací nakonec přece jen vedlo k sanaci a odstranění zbylých kontaminovaných sedimentů a zemín z okolí sanovaného mostu na podzim 2016 (1. etapa) a v zimě 2016/2017 (2. etapa). To se výrazně projevilo na míře kontaminace sedimentovatelných plavenin v Labi, kde se obsah PCB vrátil na koncentrace dlouhodobě typické pro české dolní Labe. Velká část plavenin a sedimentů kontaminovaných PCB však zvolna putuje po proudu řeky Labe, což je zdokumentováno i na německém úseku Labe, a to jak kontaminací sedimentů a plavenin, tak nárůstem obsahu PCB v rybách. Rovněž zvýšený obsah PCB v sedimentech přechodně uložených podle Labe může představovat budoucí riziko zejména za přechodně zvýšených vodních stavů. Vývoj kontaminace sedimentovatelných plavenin polychlorovanými bifenylly odebíraných v měřicí stanici Labe – Děčín za období 2015-2017 je uveden na obr.1.



Obr. 1 – Vývoj kontaminace sedimentovatelných plavenin PCB – Děčín – 2015/2017

Jiným příkladem negativního dopadu urbanizovaného prostředí byly opakované zvýšené nálezy haloetherů v Labi, které pocházejí z chemického průmyslu. Haloethery, tj. bis(1,3-dichlor-2-propyl)ether, bis(2,3-dichlor-1-propyl)ether a 1,3-dichlor-2-propyl(2,3-dichlor-1-propyl)ether, jsou poměrně vzácně se vyskytující látky, které pocházejí jako odpadní produkty z výroby epichlorhydrinu. Vzhledem ke své polaritě snadno přecházejí do vodního prostředí, ze kterého jsou obtížně odstranitelné v procesu čištění odpadních vod, a tak se dostávají do vod povrchových, kde představují potenciální zdravotní riziko při následné úpravě povrchové vody na vodu pitnou. Vzhledem k výskytu těchto látek na dolním českém Labi, kde byl již v devadesátých letech odhalen jejich zdroj v chemickém průmyslu v Ústí nad Labem, a vzhledem ke skutečnosti, že upravovaná voda z Labe představuje významný zdroj pitné vody pro aglomeraci Drážďan, je této skupině látek dlouhodobě věnována velká pozornost a jsou zařazeny do Mezinárodního programu měření Labe Mezinárodní komise pro ochranu Labe (MKOL). Po technologických změnách, které byly provedeny při výrobě epichlorhydrinu ve Spolchemii Ústí nad Labem, nebyly v posledních letech zaznamenány významnější zvýšené nálezy těchto látek ve vzorcích labské vody a případné nálezy se pohybovaly na úrovni srovnatelné s mezí stanovitelnosti 0,05 µg/l. Tato situace se změnila v říjnu 2015, kdy došlo k významnému nárůstu obsahu haloetherů v Labi, což potvrdily nálezy jak na české, tak na německé straně. Vedle zvýšených hodnot v prostých vzorcích z měřicích profilů v Děčíně s maximem ve výši 2,73 µg/l pro sumu tří haloetherů a z hraničního profilu ve Schmilce s maximem ve výši 0,79 µg/l pro sumu tří haloetherů byly zvýšené nálezy prokázány i v týdenních slévaných vzorcích odebraných na měřicí stanici v Děčíně s maximem 0,85 µg/l. Slévané vzorky rovněž ukázaly, že zvýšené nálezy nebyly krátkodobou záležitostí, ale že tato epizoda trvala cca 4 týdny. V rámci přímé přeshraniční spolupráce se Saskem i v rámci struktur Mezinárodní komise pro ochranu Labe byla zahájena operativní výměna informací včetně výsledků měření, na národní úrovni byly informovány dotčené instituce a úřady, které zahájily šetření, které však nebylo příliš efektivní. V polovině prosince 2015 došlo k opakování zvýšených výskytů haloetherů, i když tato epizoda byla kratší a trvala jen cca 2 týdny, maximální hodnota ve slévaném týdenním vzorku ve výši 2,08 µg/l byla rekordní. U prostých vzorků nebyla tato epizoda vzhledem k termínu odběru vzorku 1x měsíčně prokázána. Po negativních nálezech v lednu 2016 byla ještě pozorována třetí vlna znečištění na přelomu ledna a února 2016 s maximem ve slévaném týdenním vzorku ve výši 1,13 µg/l. Po šetření České inspekce životního prostředí v únoru 2016 již nebyly zvýšené nálezy prokázány. Vývoj kontaminace labské vody haloethery v měřicí stanici Labe – Děčín za období 09/2015 až 03/2016 je uveden na obr.2.



Obr. 2 – Haloethery ve slévaných týdenních vzorcích – Labe – Děčín – 2015/2016

Oba uvedené případy jasně dokazují potřebu sledování organických mikropolutantů v hydrosféře a odpovědnost analytických laboratorů. Výsledky těchto laboratorů jsou neocenitelným důkazem, který může vést k odhalení závažných problémů v kvalitě povrchových vod včetně odhalení zdrojů znečištění a jeho původců, což může mít značné ekonomické dopady (sankce, náklady na sanaci,...). Dalším aspektem je otázka optimalizace monitoringu. Monitorovacím programům kvality povrchových vod bývá vyčítáno, že obsahují i ukazatele, jejichž výskyt není významný, že se zbytečně vynakládají prostředky na sledování „drahých nul“. Pokud by tyto ukazatele však nebyly zařazeny do sledování na významných profilech a pokud bychom neměli dlouhodobé řady relevantních výsledků, nebyli bychom schopni operativně odhalit zvýšené obsahy těchto látek za atypické či havarijní situace, resp. bychom nemohli takovou situaci časově a místně detailně popsat. V neposlední řadě mají uvedené případy významný dopad na diskusi o účelnosti měřících stanic jakosti vody na Labi. Jejich úloha a potřebnost bývá často zpochybňována, neboť provoz je finančně nákladný a z pohledu řady lidí zbytečný. Výše uvedené příklady však ukazují, že zatímco bez využití těchto stanic bychom získali pouze „náhodně zvýšený“ výsledek prostého vzorku, výsledky analýz pravidelně odebíraných slévaných týdenních vzorků, resp. měsíčních sbíraných vzorků nám umožnily poměrně detailně popsat, v jakém časovém intervalu a s jakým průběhem došlo k ovlivnění kvality labské vody s mezinárodním dopadem. Takto získané informace tedy mohou nejen detekovat vznik havarijního stavu, ale mohou také významně přispět k odhalení zdroje, resp. k zjištění příčiny, což může významně omezit škody na životním prostředí jak na českém území, tak v celé oblasti mezinárodního povodí řeky Labe.

ZÁVĚRY

Výše uvedený příspěvek měl za cíl upozornit na skutečnost, že významným zdrojem organických mikropolutantů je vedle zemědělství i urbanizované prostředí, tj. městské a průmyslové aglomerace. Na dvojici reálných událostí z let 2015 a 2016, kdy došlo k dlouhodobě zvýšené kontaminaci labských sedimentovatelných plavenin polychlorovanými bifenyly, resp. k opakované kontaminaci labské vody haloethery, je možno doložit nezastupitelný přínos laboratorních analýz jak při odhalení atypických či havarijních stavů, tak při sledování jejich průběhu a vývoje a při dohledání a prokázání původu znečištění. Tyto příklady dokumentují nutnost zachování systematických programů monitoringu, a to i za situace, kdy se ve významných profilech dlouhodobě získávají data o látkách s minimálním až nulovým výskytem. Svoji nezastupitelnou roli přitom hrají i měřící stanice jakosti vody, které jsou součástí mezinárodní sítě Mezinárodní komise pro ochranu Labe, které umožňují i odběry slévaných vzorků vody za delší časová období.

NOVÉ NORMY PRO ANALÝZU VODY

Lenka Fremrová

Sweco Hydroprojekt a.s., Táborská 31, 140 16 Praha
e-mail: lenka.fremrova@sweco.cz

V referátu je uveden přehled norem pro analýzu vody, které byly vydány v roce 2017, a seznam připravovaných norem.

Do soustavy českých technických norem bylo zavedeno překladem několik norem, které připravila technická komise CEN/TC 230 „Rozbor vod“ Evropského výboru pro normalizaci (CEN) a technická komise ISO/TC 147 „Kvalita vod“ Mezinárodní organizace pro normalizaci (ISO). Stručný obsah příslušných norem ČSN je uveden dále:

ČSN EN ISO 5667-6 (75 7051) Kvalita vod – Odběr vzorků – Část 6: Návod pro odběr vzorků z řek a potoků

Tato část ČSN EN ISO 5667 určuje zásady, kterými je nutné se řídit při navrhování programů odběru vzorků, způsobů odběru vzorků a manipulace se vzorky vody z řek a potoků za účelem fyzikálního a chemického posouzení. Nepoužívá se pro odběr vzorků vod pro mikrobiologickou analýzu. Postupy odběru vzorků pro mikrobiologickou analýzu jsou uvedeny v ČSN EN ISO 19458 Jakost vod – Odběr vzorků pro mikrobiologickou analýzu.

Tuto část normy nelze používat k vyšetřování sedimentu, nerozpuštěných látek nebo biocenózy, ani pro přehrazené úseky řek a potoků. Není použitelná ani pro pasivní odběr vzorků v povrchových vodách (viz ČSN EN ISO 5667-23 Jakost vod – Odběr vzorků – Část 23: Návod pro pasivní odběr vzorků v povrchových vodách).

V případech, kdy přehrady zadržují vodu několik nebo více dní, má být tato část řeky nebo potoka pro účely vzorkování považována za stojatou vodu. Návod pro vzorkování je uveden v ČSN ISO 5667-4 Jakost vod – Odběr vzorků – Část 4: Pokyny pro odběr vzorků z vodních nádrží.

Norma byla vydána v březnu 2017 a nahradila ČSN ISO 5667-6 (75 7051) z května 2008. V porovnání s předchozím vydáním normy byly provedeny tyto významné změny:

- doplnění nových termínů do kapitoly Termíny a definice;
- přepracování a rozšíření kapitoly Návrh programu odběru vzorků;
- rozšíření článku Nehomogenní místa;
- přepracování a rozšíření kapitoly Odběr vzorků na určitých místech;
- zařazení nového článku Rizikové faktory do kapitoly Odběr vzorků;
- podstatné rozšíření kapitoly Bezpečnostní opatření;
- doplnění nové přílohy B Příklad protokolu o odběru vzorků z řek a potoků.

ČSN EN ISO 5667-14 (75 7051) Kvalita vod – Odběr vzorků – Část 14: Návod pro prokazování a řízení kvality odběru vzorků vod a manipulace s nimi

Tato část ČSN EN ISO 5667 uvádí pokyny pro výběr a použití různých způsobů prokazování a řízení kvality při manuálním vzorkování povrchových, pitných, odpadních, mořských a podzemních vod. Obecné principy předkládané v této části normy lze za určitých okolností aplikovat i na odběry vzorků kalů a sedimentů.

Pro každou řadu vzorků má být zaveden program prokazování kvality odběru vzorků, aby bylo zajištěno, že údaje získané z programů odběru vzorků jsou důvěryhodné a spolehlivé. Chyby v postupu odběru vzorků mohou vést ke značným chybám výsledků. Programy kvality odběru vzorků zahrnují všechny kroky k zajištění platných výsledků. Programy kvality odběru vzorků zahrnují dokumentovaný důkaz o tom, že pracovníci, kteří odebírají vzorky, jsou kvalifikovaní a dobře proškolení, že byly použity vhodné metody odběru vzorků a manipulace se vzorky, že zařízení bylo dobře udržované a kalibrované, že byly použity správné postupy a že záznamy jsou úplné a jsou bezpečně uloženy. Je důležité zřídit program prokazování kvality a řízení kvality, účinný pro nalezení a snížení chyb. V závislosti na cíli (např. zkontrolovat kontaminaci vzorku v různých bodech v postupu odběru vzorků a určit možné problémy), budou prostředky pro řízení kvality různé (například duplikátní vzorky, přídavek analytu, slepé stanovení filtrace). Velmi důležité je pečlivé měření při analýzách prováděných na místě odběru a správné zaznamenávání výsledků stanovovaných analytů.

Norma byla vydána v březnu 2017 a nahradila ČSN ISO 5667-14 (75 7051) z května 2001. V porovnání s předchozím vydáním normy byly provedeny tyto významné změny:

- doplnění nových termínů do kapitoly 3 Termíny a definice;
- doplnění nové kapitoly 5 Kvalita odběru vzorků;
- doplnění nové kapitoly 6 Strategie a organizace;
- doplnění nové kapitoly 7 Odběr vzorků a manipulace s nimi;
- doplnění nové kapitoly 9 Protokol o odběru vzorků;
- doplnění nové kapitoly 13 Nezávislé audity;
- doplnění nové přílohy A Běžné zdroje chyb při odběru vzorků;
- doplnění nové přílohy C Dělení vzorků s použitím homogenizátoru.

ČSN EN ISO 17294-2 (75 7388) Kvalita vod – Použití hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP-MS) – Část 2: Stanovení vybraných prvků včetně izotopů uranu

Tato část ČSN EN ISO 17294 specifikuje metodu stanovení následujících prvků: antimon, arsen, baryum, beryllium, bismut, bor, cesium, cer, cín, draslík, dysprosium, erbium, fosfor, gadolinium, gallium, germanium, hafnium, hliník, holmium, hořčík, chrom, indium, iridium, kadmium, kobalt, lanthan, lithium, lutecium, mangan, měď, molybden, neodym, nikl, olovo, palladium, platina, praseodym, rhenium, rhodium, rtuť, rubidium, ruthenium, samarium, skandium, selen, sodík, stroncium, stříbro, terbium, thallium, tellur, thorium, thulium, uran a jeho izotopy, vanad, vápník, wolfram, yttrium, ytterbium, zinek, zirkon, zlato a železo ve vodě (například v pitné, povrchové, podzemní a odpadní vodě a ve výluzích).

Tyto prvky lze také stanovit s přihlédnutím ke specifickým a dodatečně se vyskytujícím rušivým vlivům ve vodě, kalcích a sedimentech po rozkladu (například po rozkladu vody provedeném podle ČSN EN ISO 15587-1 Jakost vod – Rozklad ke stanovení vybraných prvků ve vodě – Část 1: Rozklad lučavkou nebo ČSN EN ISO 15587-2 Jakost vod – Rozklad ke stanovení vybraných prvků ve vodě – Část 2: Rozklad kyselinou dusičnou).

Pracovní rozsah závisí na matici a na výskytu rušivých vlivů. V pitné vodě a v poměrně málo znečištěných vodách je mez stanovitelnosti u většiny prvků od 0,1 µg/l do 1,0 µg/l, u izotopů uranu od 0,002 µg/l. Pracovní rozsah obvykle pokrývá koncentrace od několika pg/l do mg/l, v závislosti na prvku a na předem určených požadavcích. Meze stanovitelnosti jsou u většiny prvků ovlivněny znečištěním roztoku pro slepé stanovení a závisí převážně na stávajícím zařízení používaném v laboratoři k čištění vzduchu, na čistotě chemikálií a na čistotě laboratorního skla. Dolní mez stanovitelnosti je vyšší v případech výskytu rušivých vlivů nebo paměťových efektů.

Víceprvkové stanovení vybraných prvků, včetně izotopů uranu, metodou ICP-MS sestává z těchto kroků:

- zavedení měřeného roztoku do vysokofrekvenčního plazmatu (například pneumatickým zmlžováním), kde energie plazmatu odstraní rozpouštědlo, rozloží vzorek, vyvolá atomizaci a ionizaci prvků;
- další možností je použití kolizní nebo reakční cely, které může omezit některé rušivé vlivy;
- extrakce iontů z plazmatu průchodem diferenciálně čerpaným vakuovým rozhraním s integrovanou iontovou optikou a separace hmotnostním spektrometrem (například kvadrupólovým MS) na základě jejich poměru hmotnosti k náboji;
- převod iontů jednotkou hmotnostní separace (například kvadrupólovou) a detekce, zpravidla zařízením kontinuálního dynodového elektronového násobiče, a zpracování informace o iontech systémem pro zpracování dat;
- stanovení po kalibraci s použitím vhodných kalibračních roztoků.

Vztah intenzity signálu (odezvy) a hmotnostní koncentrace je obvykle lineární v širokém rozsahu (obvykle více než několik řádů).

Metoda pro stanovení izotopů uranu je popsána v příloze A. S přístroji vybavenými magnetickým sektorovým polem je možné získat spektra s vysokým hmotnostním rozlišením. To může pomoci při rozlišování sledovaných izotopů od rušivých vlivů.

Norma byla vydána v březnu 2017 a nahradila ČSN EN ISO 17294-2 (75 7388) z května 2001. Hlavní změnou proti předchozímu vydání je doplnění nové přílohy A Stanovení hmotnostní koncentrace izotopů uranu.

ČSN EN ISO 14189 (75 7865) Kvalita vod – Stanovení *Clostridium perfringens* – Metoda membránových filtrů

Tato norma specifikuje metodu pro stanovení vegetativních buněk a spor *Clostridium perfringens* metodou membránových filtrů ve vzorcích vody určené k lidské spotřebě. Metoda však může být používána pro všechny typy vzorků vod, pokud neobsahují nerozpustné nebo koloidní látky, které ruší filtraci.

Odměřený objem vzorku nebo jeho zředění se zfiltruje membránovým filtrem s velikostí pórů 0,45 µm, který postačuje pro zachycení spor klostridií. Membránový filtr se kultivuje na selektivním/diferenčním agaru (tryptózovém agaru se siričitanem a cykloserinem) anaerobně při teplotě $(44 \pm 1)^\circ\text{C}$ po dobu (21 ± 3) h. *C. perfringens* obvykle produkuje černé nebo šedé až žlutohnědé kolonie v důsledku redukce siričitanů na sulfidy, které reagují s železitou solí v médiu. Počítají se charakteristické kolonie a provedou se potvrzující testy. Výsledek se vypočítá jako počet kolonií v objemu vzorku. Pokud je potřebné stanovit počet samotných spor, vzorek se nejdříve upraví při teplotě $(60 \pm 2)^\circ\text{C}$, aby se inaktivovaly vegetativní bakterie. Norma byla vydána v březnu 2017.

ČSN P CEN/TS 16800 (75 7011) Směrnice pro validaci fyzikálně-chemických analytických metod

Tato technická specifikace popisuje přístup pro validaci fyzikálně-chemických analytických metod, které se používají pro environmentální matrice.

Návod obsažený v tomto dokumentu zahrnuje dva odlišné přístupy k validaci, v pořadí zvyšující se komplexnosti. Jsou to:

- a) vývoj metody a její validace na úrovni jednotlivých laboratoří (vnitrolaboratorní validace);
- b) validace metody na úrovni několika laboratoří (mezilaboratorní validace), která se soustředí na metody, které jsou dostatečně vyvinuté a robustní, aby je mohlo používat nejen několik expertních laboratoří, ale také běžné laboratoře pro rutinní analýzy.

Koncept obou přístupů je přísně hierarchický, tj. metoda musí splnit všechna kritéria první úrovně, než může být zahájena validace druhé úrovně.

Tato technická specifikace je použitelná pro validaci celé řady kvantitativních fyzikálně-chemických analytických metod pro analýzu vody (včetně povrchové, podzemní a odpadní vody a sedimentů). Stejným způsobem mohou být validovány analytické metody pro další environmentální matrice, například pro půdy, kaly, odpad a biotu. Tato technická specifikace je určena buď pro analytické metody zaměřené na nově sledované látky, nebo pro zkušební metody, které používají nově vyvinuté technologie.

Minimální požadavky, které jsou nezbytné pro charakterizaci vhodnosti analytické metody pro daný účel, jsou: selektivita, preciznost, vychýlení a nejistota měření. Cílem validace je prokázat, že tyto požadavky jsou splněny. Norma bude vydána v 2. pololetí roku 2017.

Několik norem ISO bylo zavedeno do soustavy ČSN převzetím originálu v anglickém jazyce. Jsou to dále uvedené normy:

ČSN ISO 5667-20 (75 7051) Kvalita vod – Odběr vzorků – Část 20: Návod pro použití údajů získaných při odběru vzorků k rozhodování – Shoda s limity a systémy klasifikace

Tato část normy stanovuje zásady, základní požadavky a názorné metody, které jsou vhodné pro použití údajů získaných při odběru vzorků k rozhodování.

Použití údajů získaných při odběru vzorků k rozhodování je založeno na posouzení spolehlivosti, že kvalita vody:

- a) splňuje cíle a odpovídá limitům;
- b) se změnila; a/nebo
- c) je v mezích určitého stupně klasifikačního systému.

Tato část ČSN ISO 5667 také specifikuje metody pro předběžné zkoumání citlivosti rozhodování vůči chybě a nejistotě, přestože nezahrnuje celý rozsah statistických metod. Tato část ČSN ISO 5667 poskytuje obecná doporučení pro rozhodování, která se týkají omezení způsobů vyjadřování prahových a cílových hodnot a formy a rozsahu programů odběru vzorků. Norma byla vydána v červnu 2017.

ČSN ISO 5667-22 (75 7051) Kvalita vod – Odběr vzorků – Část 22: Návod pro navrhování a instalaci objektů pro monitoring podzemní vody

Tato část ČSN ISO 5667 poskytuje návod pro navrhování, konstrukci a instalaci objektů pro monitoring kvality podzemní vody, které umožní získat reprezentativní vzorky této vody.

Tato část ČSN ISO 5667 bere v úvahu:

- a) vliv instalačních materiálů na životní prostředí;
- b) vliv instalace objektu na integritu vzorku;
- c) vliv životního prostředí na instalaci a na materiály použité při konstrukci objektu.

Tento návod umožňuje, aby výše uvedené vlivy byly zohledněny při navrhování programu odběru vzorků podzemní vody. Umožňuje také informované hodnocení údajů a výsledků získaných ze stávajících objektů, jejichž konstrukce může mít vliv na integritu vzorku. Tento návod je určen pro instalace objektů a monitoring v různých prostředích, včetně prostředí, kde je zjišťován nebo monitorován základní stav podzemní vody (pozadí), a prostředí, kde je zkoumán vliv kontaminace. Norma byla vydána v červnu 2017.

ČSN ISO 5667-24 (75 7051) Kvalita vod – Odběr vzorků – Část 24: Návod pro provádění auditů odběru vzorků

Tato část ČSN ISO 5667 poskytuje protokol (dokumentovaný postup) auditu pro monitorování shody s deklarovanými nebo předpokládanými postupy používanými v praxi ve všech oblastech odběru vzorků vod. Tato část normy konkrétně poskytuje návod pro systematické hodnocení postupů odběru vzorků v terénu hodnocením shody s postupy uvedenými v pokynech k odběru vzorků, které zpracovala organizace. Je použitelná pro audit činností spojených s odběrem vzorku, a to od vypracování souboru pokynů k odběru vzorků až po doručení vzorků do laboratoře.

Tato část ČSN ISO 5667 se používá pro postupy používané v praxi při odběru vzorků, které souvisí s odpadními vodami, včetně jejich vypouštění do vodních útvarů, s environmentálním monitoringem, s dodávkou pitné vody od zdroje ke spotřebiteli, s komerčním a průmyslovým využitím vody a s výrobou energie.

Tato část normy se používá pro audit postupů používaných v praxi při odběru vzorků, které jsou významné pro nakládání s vodou uchovávanou v nádobách, například v cisternách pro nouzové zásobování, a balenou vodou. Není však použitelná pro audit (nebo kalibraci a údržbu) zařízení pro měření na místě odběru nebo pro komerční analytické soupravy. Norma byla vydána v červnu 2017.

ČSN ISO 15923-1 (75 7389) Stanovení vybraných ukazatelů diskrétními analytickými systémy – Část 1: Amonné ionty, dusičnany, dusitany, chloridy, orthofosforečnany, sírany a křemičitany s fotometrickou detekcí

Tato část ČSN ISO 15923 specifikuje metody automatického provádění spektrofotometrických a turbidimetrických analýz s použitím diskrétního analytického systému pro stanovení amonných iontů, dusičnanů, dusitanů, chloridů, orthofosforečnanů, síranů a křemičitanů. Používá se pro podzemní, pitnou, povrchovou a odpadní vodu, pro výluhy a vodu pro parní kotle. Norma byla vydána v červenci 2017.

Připravované normy

Do konce roku 2017 budou zpracovány dále uvedené normy:

ČSN EN ISO 5667-16 (75 7051) Kvalita vod – Odběr vzorků – Část 16: Návod pro biologické zkoušení vzorků

ČSN EN 16870 (75 7727) Kvalita vod – Návod pro určení stupně modifikace hydromorfologie jezer

ČSN EN ISO 11731 (75 7881) Kvalita vod – Stanovení bakterií rodu *Legionella*

Dostupnost norem

Normy ČSN jsou přístupné především v elektronické formě – přístup k ČSN je umožněn prostřednictvím internetu. Podrobnosti naleznete na internetu na stránkách Úřadu pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví (ÚNMZ) (www.unmz.cz, nadpis „ČSN online“). Na stránkách ÚNMZ je dostupný také Věstník Úřadu pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví. Ve věstníku jsou zveřejňovány informace o vydaných normách a o zahájených normalizačních úkolech.

Informace o normách vodního hospodářství můžete získat ve Sweco Hydroprojekt a.s. na adrese: www.sweco.cz, ve složce **Služby**, pod nadpisem **Tvorba norem pro vodní hospodářství a ekologii**. Sweco Hydroprojekt a.s. vydává v lednu a v červenci každého roku aktualizovaný seznam technických norem vodního a odpadového hospodářství.

SOUČASNÉ AKTIVITY EURACHEM V ZABEZPEČENÍ KVALITY VÝSLEDKŮ

David Milde

*Katedra analytické chemie, Přírodovědecká fakulta, Univerzita Palackého v Olomouci,
17. listopadu 12, 771 46 Olomouc, e-mail: david.milde@upol.cz*

STRUČNÝ HISTORICKÝ PŘEHLED ČINNOSTI EURACHEM [1]

Eurachem byl založen v roce 1989. Jeho původním cílem bylo napomoci vytvoření systému mezinárodní návaznosti pro chemické analýzy. V té době byla mezinárodní aktivita v této oblasti, stejně tak jako v širší definovatelné klasifikaci metrologie v chemii, zanedbatelná, pojem metrologie v chemii se takřka nepoužíval. „Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement“ (GUM) ještě nevyšel, avšak bylo možno sledovat pokusy o vyhodnocování nejistoty na vyšších úrovních fyzikálních měření podle publikovaného doporučení pracovní skupiny „Vyjádření nejistoty měření“ Mezinárodního úřadu pro váhy a míry (BIPM) z roku 1980. Tento způsob vyhodnocování a uvádění nejistoty se rozšiřoval do ostatních oblastí fyzikálních měření, ale ze strany analytických chemiků mu byla věnována jen malá nebo žádná pozornost. Mezinárodní výbor pro míry a váhy (CIPM) se tak ve skutečnosti začal zabývat problematikou chemických měření až ke konci osmdesátých let. GUM formulovaný na základě zmíněných doporučení BIPM vyšel v roce 1993 a stal se tak významným mezníkem v rozvoji metrologie, že stojí za to zopakovat si jeho základní principy a změny, které vyvolal. Dosud většina úvah, jak vyjádřit přesnost (accuracy), vycházela z pojetí "pravé hodnoty" a náhodných a systematických chyb. Protože pravá hodnota je neznámá a nepoznatelná, jsou systematické chyby těžko vyhodnotitelné a vyjádření přesnosti (accuracy) se zakládalo na opakovatelnosti měření nebo v některých případech na reprodukovatelnosti. GUM to vše změnil. V oblasti fyzikálních měření byl GUM dosti rychle přijat. Avšak v oblasti chemických měření mu byla věnována velmi malá pozornost až do roku 1995, kdy vyšel pokyn „Quantifying uncertainty in analytical measurement“ publikovaný Eurachem a CITAC (Cooperation on International Traceability in Analytical Chemistry) a posléze spolu s nátlakem ze strany akreditačních orgánů se vyhodnocování nejistoty stalo běžnou záležitostí. Je zvláštní, že vyhodnocování nejistoty se stalo prvním krokem uplatňování zásad metrologie v chemii, spíše než zajištění návaznosti výsledků měření, zvláště proto, že to druhé bylo prvotním cílem Eurachem. Pracovní seminář „Traceability and Comparability“ se konal v listopadu 1992, ale teprve o mnoho let později, po mnohých diskusích a publikaci mnoha článků, vznikl první reálný koncept jak zajišťovat návaznost. Pokyn Eurachem/CITAC „Traceability in chemical measurement“ vyšel až v roce 2003. Řešením se ukázal být velmi podobný přístup jako u fyzikálních měření, a to zajištění návaznosti všech měřených hodnot veličin vyskytujících se v rovnici pro výpočet hodnoty měřené veličiny a navíc návaznost všech hodnot veličin specifikovaných v postupu měření, které se přímo neobjevují v rovnici měření.

Avšak vyhodnocení nejistoty a zajištění návaznosti, přestože jsou nutností, nepostačují k zajištění kvality analytického výsledku. Ve svém Memorandu o porozumění uvádí Eurachem, že by měl podporovat:

- povědomí o problémech kvality,
- strategie zabezpečování kvality,
- validované metody,
- návaznost prostřednictvím referenčních materiálů,
- zkoušení způsobilosti.

V Eurachem působí pracovní skupiny věnující se všem těmto problematikám a dalším činnostem spojeným s kvalitou chemických analýz. Pracovní skupiny pořádají mezinárodní pracovní semináře, školicí kurzy a publikují řadu pokynů. Největší výhodou Eurachem je, že má členské organizace ve většině evropských zemí. To znamená nejen to, že ve svých pracovních skupinách může angažovat odborníky z laboratoří celé Evropy, ale také že členské organizace mohou pořádat semináře a školicí kurzy ve vlastním jazyku s využitím pokynů Eurachem. Mnohé z pokynů byly přeloženy do řady evropských i mimo evropských jazyků. Ukázalo se záhy, že by bylo žádoucí mít podobné organizace i mimo Evropu a spolupracovat s nimi, a to vedlo k založení CITAC a CCQM (Consultative Committee for Amount of Substance – Poradní výbor pro látkové množství). Ustavení CCQM, který měl své prvé zasedání v září 1995, bylo dalším významným krokem vpřed. Byl ustaven s následující působností:

- poskytovat poradní činnost CIPM (Mezinárodní výbor pro míry a váhy) v záležitostech týkajících se návaznosti k základním SI jednotkám u kvantitativních chemických měření,
- koordinovat aktivity národních metrologických laboratoří při zajišťování návaznosti na nejvyšší úrovni,
- sledovat, zda tuto činnost je třeba podpořit programem prací v BIPM.

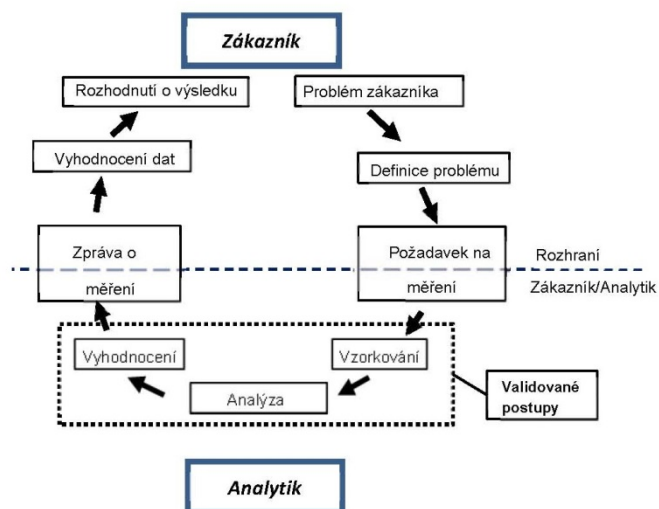
Nyní je jedním z neaktivnějších poradních výborů s trvale probíhajícím programem klíčových porovnávání měřicích standardů. Vedlo to též k tomu, že mnoho národních metrologických institutů začalo realizovat programy věnované chemické analýze.

Nejnovější vývoj vedl k zavedení cílové nejistoty měření (VIM, položka 2. 34) jako součásti požadavků na měření. Publikace pokynu Eurachem „Použití informací o nejistotě k posuzování shody“ ukázala, jak se nejistota, spolu s rozhodovacím pravidlem, používá při posuzování shody se specifikací a tedy, že cílová nejistota měření je vskutku důležitým požadavkem měření. Použití metrologických principů u analytických měření zaznamenalo jistý pokrok, ale stále zbývají určité problémy. Měření spočívá v podstatě v porovnávání hodnoty veličiny, která je předmětem měření, se známou hodnotou stejné veličiny. Avšak vlivem problémů jako jsou ty vznikající při extrakcích nebo tzv. matricových vlivů, musí být přijímána potenciálně velká nejistota, která může být i těžko vyhodnotitelná.

Co se nachází za dveřmi Eurachem do dvacátého prvního století? Bude jistě existovat a pokračovat ve zvýšené míře potřeba poradenství o pojmech a jejich definicích v oblasti metrologie v chemii jako přínos celosvětového porozumění v této oblasti. Toto je velmi potřeba se zřetelem na skutečnost, že jiné kultury s naprosto odlišnou jazykovou strukturou se staly prominentními partnery globálního obchodu, který se stává ve zvýšené míře závislý na chemických měřeních, jako např. u potravin a krmiv. Také potřeba konzistence výsledků klinických a environmentálních chemických měření v celosvětovém měřítku se stává naléhavá např. při uplatňování regulací v životním prostředí a rovněž i zdravotních potřeb souvisejících s dramatickým zvyšováním celosvětové turistiky. Je celá řada orgánů, které se tím zabývají včetně CCQM, CITAC a IUPAC, máme-li některé jmenovat, a rovněž je zde prostor pro roli Eurachem. Akreditace v tom bude hrát hlavní roli a bude existovat potřeba technických směrnic pro posuzovatele na celém světě, aby chápali a používali stejným způsobem všechny termíny a pojmy, které používáme při analytických měřeních.

ZHODNOCENÍ PŘÍNOSU ČINNOSTI EURACHEM [2]

Kvalita měření představuje splnění analytických požadavků, které vycházejí ze zamýšleného použití výsledků. Cíle kvality každé analýzy se mohou znázornit cyklem měření (obr. 1). Lze prohlásit, že dosahujeme dobrou kvalitu, když zákazník může učinit správné rozhodnutí na základě našeho analytického výsledku $x \pm U$.



Obr. 1 Měřicí cyklus, počínající problémem klienta, který vede k požadavku na měření, následuje vzorkování (pokud je potřeba), analýza a uvedení výsledků, a končí rozhodnutím (zákazníka) vycházejícím z výsledku (podle materiálu SP Technical Research Institute of Sweden)

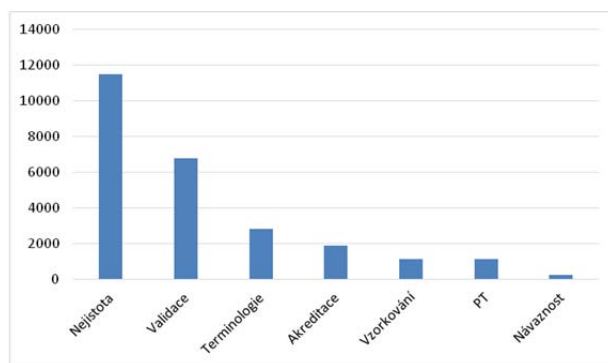
Eurachem se zaměřuje převážně na měřicí část, analýzu a vyhodnocení probíhající v laboratoři. Mezi hlavní základní kameny kvality v měřicí části patří:

- metrologická návaznost,
- validace metod,
- nejistota měření,
- vnitřní řízení kvality,
- zkoušení způsobilosti.

Činnost Eurachem je zaměřena na pomoc laboratorům při zlepšování kvality analytických měření. Avšak v uplynulých více než 25 letech od založení Eurachem i činnost mnohých dalších organizací byla zaměřena na stejný obecný cíl, jedná se např. o jednotlivé evropské akreditační orgány, European cooperation for accreditation (EA), Eurolab, EURAMET (the European Association of National Metrology Institutes), IUPAC či CCQM a zajistí i samotné laboratoře.

Metodické dokumenty používá při přípravě na akreditaci mnoho laboratorů. Je tedy zásadní, že informace ve všech příslušných materiálech Eurachem je uznávána EA a rovněž i národními akreditačními orgány. Eurachem proto udržuje úzkou spolupráci s EA jako partner a jako člen EA Laboratory Committee. Například první verze pokynu pro akreditaci mikrobiologických laboratorů byla vypracována a publikována jako společný pokyn EA a Eurachem a v poslední době publikované druhé vydání tohoto pokynu zahrnuje příspěvky od EA. Stálá pracovní skupina EA, Eurolab a Eurachem „Proficiency Testing in Accreditation“ vytvořila několik společných metodických dokumentů včetně EA 4-18 Guidance on the level and frequency of proficiency test participation (2010) a pokynu Eurachem Selection, use and interpretation of proficiency testing (PT) schemes by laboratories (2011). Eurachem podobně přispěl ke vzniku dalších pokynů odkazovaných při akreditacích, např. Eurolab Guidance on management of computers and software in laboratories byl vytvořen ve společném výboru složeném z reprezentantů Eurachem a EA. Vliv na akreditaci lze též posuzovat prostřednictvím odkazů na metodické pokyny Eurachem uváděné v dokumentech národních akreditačních orgánů. Bylo provedeno vyhledání takových odkazů na 35 webových stránkách členů EA, jak jsou uvedeni na webové stránce EA. Vyhledávání použilo jak vyhledávací nástroj na vlastních stránkách (tam, kde to bylo možné), tak vyhledávání zaměřené specificky na dané stránky za použití veřejně dostupného vyhledávače. Vyhledávání sledovalo v každém případě specifické slovo Eurachem. Ze 34 webových stránek členů EA, které umožňovaly prohledání u 20 členů EA, se našel buď odkaz na směrnici Eurachem nejméně v jednom z jejich publikovaných dokumentů nebo měly jeden nebo více metodických dokumentů Eurachem na svých stránkách. Další 5 členů EA odkazovalo na EA dokumenty (přímo nebo prostřednictvím webové stránky EA), které citují směrnice Eurachem, a další dva členové EA poskytovali přinejmenším odkaz na webovou stránku Eurachem pro informace.

Všechny materiály, které byly vytvořeny Eurachem, jsou dostupné na webové stránce (www.eurachem.org) a umožňují bezplatné stahování. Aby byly materiály vytvořené Eurachem široce přijímány, byl stanoven detailní postup jak vytvářet a revidovat pokyny a letáky. Nový dokument, např. pokyn, je připravován v pracovní skupině. Pracovní skupině se během tvorby dokumentu doporučuje vyhledávat připomínky od členů Eurachem a spolupracujících organizací a skupina může i uspořádat pracovní seminář věnovaný projednání návrhu. Počet jednotlivých kol pro diskusi je na uvážení pracovní skupiny a záleží na tom, např. zda je pokyn zcela nový či zda se jedná o menší revizi již schváleného pokynu, avšak u všech pokynů je vyžadována minimálně jedna cirkulace k připomínkám před konečným schválením. Navrhovaný finální návrh se rozesílá členům k hlasování a při něm mohou členové buď přijmout, přijmout s připomínkami nebo odmítnout návrh. Pracovní skupina pak vypořádá připomínky a předá konečný návrh výkonnému výboru ke konečnému schválení. Výkonný výbor musí být přesvědčen, že proběhly potřebné konzultace, že existuje konsensus o obsahu a že připomínky byly odpovídajícím způsobem vypořádány. Po schválení výkonným výborem jsou pokyny neprodleně publikovány na webové stránce. Národní členové mohou pak provést překlad do svého jazyka a šířit překlad dle svého uvážení. Aby všechny pokyny byly aktuální, jsou revidovány každých 5 let příslušnou pracovní skupinou. Pro sledování využití materiálů Eurachem, monitoruje Eurachem návštěvy webových stránek a počet stažení. Na obrázku 2 jsou uvedeny počty stažení pokynů Eurachem ze stránek www.eurachem.org (úplné údaje jsou k dispozici jen u těchto sedmi pokynů).



Obr. 2 Počet stažení pokynů Eurachem za období od 1. října 2012 do 30. září 2013. Pokyny jsou zjednodušeně uváděny jedním názvem. Vzorkování odkazuje na pokyn Measurement uncertainty arising from sampling.

Eurachem organizuje obvykle dva mezinárodní pracovní semináře ročně. Od roku 2000 do roku 2016 se konalo 23 mezinárodních pracovních seminářů a též několik školicích kurzů přidružených k ročním Valným shromážděním. Nejnavštěvovanějším je pracovní seminář o PT, který je pořádán jednou za tři roky s více jak 150 účastníky. Pracovní zasedání se zaměřují na Evropu, ale ve většině případů mají účastníky z celého světa, např. seminář o řízení kvality konaný v roce 2012 v Berlíně navštívili účastníci ze všech kontinentů. Na webové stránce Eurachem (v současnosti v oddíle „Events/Completed events“) jsou dále zveřejňovány dostupné materiály z mezinárodních pracovních seminářů včetně programu, závěrečných zpráv, ústních a posterových příspěvků v pdf formátu a také shrnutí diskusních zasedání.

K vyhodnocení dopadu Eurachem na normalizaci jsme provedli textové vyhledávání v ISO normách v prosinci 2013 na www.iso.org. Nalezli jsme celkem 35 ISO dokumentů odkazujících na Eurachem. Pro evropské nebo národní normy textové prohledávání není možné. Avšak jedním příkladem, kde se směrnice Eurachem o shodě přímo používá, je evropská referenční norma o uvolňování niklu [3], u níž lze v příloze A nalézt informativní odkaz na pokyn Eurachem/CITAC z roku 2007 o použití informace o nejistotě při posuzování shody.

K získání přehledu o odkazech na Eurachem byly provedeny dvě literární rešerše s použitím Web of Science od Thomson Reuters a Google Scholar. Vyhledávání pomocí Web of Science zjistilo 288 citací pokynů Eurachem v 266 různých článcích, převážně analytických časopisech. Následující časopisy vykazovaly více než deset citací pokynů Eurachem: Journal of Chromatography A/B, Accreditation and Quality Assurance, Analytica Chimica Acta and Talanta. Google Scholar uvádí počet citací jednotlivých dokumentů. Celkem bylo zjištěno 5890 hitů (2. ledna 2014) při dotazu na dokumenty mající Eurachem v nadpisu. Více než 600 publikací uvádělo odkaz na pokyn Eurachem o nejistotě měření a více než 300 na pokyn Eurachem o validaci.

EURACHEM V ČR [4]

Sdružení Eurachem-ČR bylo registrováno dne 3. března 1993 ministerstvem vnitra ČR. Od toho dne je Eurachem-ČR jako nezávislá organizace součástí řetězce národních poboček evropské sítě Eurachem. Eurachem-ČR jako národní organizace získala v roce 1994 statut přidruženého člena celoevropské organizace, neboť plné členství bylo v té době omezeno na členské země ES a EFTA. V roce 2000 změnil Eurachem své stanovy – Memorandum of Understanding a Česká republika se stala od května 2000 plnoprávným členem. Vrcholným orgánem evropské organizace Eurachem je Valné shromáždění, tvořené dvěma delegáty každé členské země, které se schází jednou ročně. V současnosti zastupují Českou republiku David Milde z Univerzity Palackého v Olomouci a Václav Červený z Univerzity Karlovy v Praze. Je nesporně velkým vyznamenáním pro ČR, že právě shromáždění špičkových evropských kapacit tohoto oboru se uskutečnilo poprvé mimo země EU v květnu 1996 v Praze. Bylo to možno chápat jako uznání činnosti, která byla v oblasti zabezpečení jakosti chemických měření v ČR vykonávána. Úspěch pořadatelství, ke kterému přispělo i sponzorství šesti velkých chemických průmyslových podniků, vedlo i k uznání plnoprávného členství pro českou národní pobočku a k tomu, že Eurachem-ČR bylo svěřeno opakovaně pořadatelství Valného shromáždění ještě v roce 2004. Valné shromáždění se v tomto roce uskutečnilo koncem května opět v Praze a navazovalo na workshopy Teaching Quality a Metrology in Chemistry. Činnost národních delegátů z České republiky na Valných shromážděních a výkonných výborech byla oceněna tím, že již dvakrát zastávali čeští zástupci pozici předsedy této prestižní evropské organizace.

Eurachem-ČR začal hned zpočátku vydávat časopis pro své členy Zpravodaj EURACHEM-ČR, první číslo vyšlo již v červnu 1993. Řada posledních čísel je k dispozici na webových stránkách www.eurachem.cz. Dalším, velice důležitým směrem bylo zahájení vydávání monografických příruček KVALIMETRIE (přehled viz tabulku 1). První svazek této edice vyšel v roce 1993 pod názvem „Správná laboratorní praxe a akreditace analytické laboratoře“. O popularitě monografických příruček KVALIMETRIE svědčí fakt, že prvních dvanáct dílů je již rozebráno a rovněž to, že Český institut pro akreditaci zařadil KVALIMETRII do doporučených materiálů pro akreditaci. Příručky často najdeme na čelném místě v knihovničkách analytických i zdravotnických laboratoří a současná příprava dvacátého druhého dílu svědčí o tom, že koncepce příruček Kvalimetrie byl dobrý nápad. Celkem bylo distribuováno přibližně 5500 ks Kvalimetrií.

Významný přínos k informování odborné veřejnosti představovaly konference, semináře a kurzy, často pořádané ve spolupráci s dalšími organizacemi (ČMI, ČIA, ASLAB, VŠCHT, NCONZO, Spektroskopická společnost JMM, SEKK, CSlab). Získání finančních prostředků z programu Phare umožnilo zakoupení licence na prestižní mezinárodní databázi referenčních materiálů COMAR a provozování informačního střediska o referenčních materiálech pro členy Eurachem-ČR zdarma od roku 1994 až do doby, kdy tato databáze byla zpřístupněna na internetu. Vlastní webová prezentace Eurachem-ČR byla zpřístupněna v roce 1997 a od té doby slouží, jak o tom svědčí statistiky přístupů, jako frekventovaný zdroj informací a materiálů o zabezpečování kvality analytických výsledků pro širokou analytickou komunitu.

Tabulka 1. Přehled vydaných publikací Kvalimetrie

1. Správná laboratorní praxe a akreditace analytické laboratoře (1992)
2. Jakost v analytické laboratoři (1993)
3. Akreditace chemických laboratoří (dokument EAL-G4; vydáno s ČIA, 1996)
4. Zásady správného odběru vzorků pro analýzu životního prostředí (druhé vydání, 1998)
5. Akreditace laboratoří provádějících mikrobiologické zkoušení (dokument EAL-G18; vydáno s ČIA, 1996)
6. Stanovení nejistoty analytického měření (1996)
7. Validace analytických metod (druhé vydání, 1998)
8. Základy metrologie v chemii (1998)
9. Vhodnost analytických metod pro daný účel. Laboratorní příručka pro validaci metod a související činnosti (1999)
10. Jakost v analytické laboratoři 2000 (2000)
11. Stanovení nejistoty analytického měření (překlad rozšířeného anglického vydání z r. 2000). Dotisk třetího rozšíře-ného vydání (2008)
12. Průvodce jakostí v analytické chemii. Pomůcka k akreditaci (překlad anglického vydání Guide to Quality in Analy-tical Chemistry. An Aid to Accreditation. EURACHEM/CITAC 2002), (2003)
13. Odhad nejistot chemických a mikrobiologických měření. Metodická příručka. Kolektiv autorů (2003)
14. a) Ná vaznost chemických měření. Průvodce k dosažení srovnatelných výsledků chemických měření (překlad ang-lického vydání Traceability in chemical measurement. A guide to achieving comparable results in chemical measu-rement, EURACHEM/CITAC 2003)
14. b) Používání referenčních materiálů v chemické analýze. K. Bičovský, J. Dempír, L. Dohnal, B. Friedecký, J. Kratochvíla, J. Kučera, Z. Plzák (2004)
15. a) Použití informací o nejistotě k posuzování shody (překlad anglického vydání Use of uncertainty information in compliance assessment, EURACHEM/CITAC Guide 2007)
15. b) Nejistota měření vyplývající z odběru vzorků: Metodická příručka s postupy (překlad anglického vydání Measu-rement uncertainty resulting from sampling. A guide to methods and approaches, EURACHEM/CITAC 2007) (2008)
16. Statistické metody v metrologii a analytické chemii. Řešené příklady na CD-ROM v Excelu. M. Suchánek (2009)
17. Mezilaboratorní porovnávání a zkoušení způsobilosti (2010)
18. a) Ná zvosloví analytického měření: Úvod k 3. vydání Mezinárodního metrologického slovníku
18. b) Jak vyhovět požadavkům ISO 17025 na verifikaci metod
19. Stanovení nejistoty analytického měření (překlad 3. anglického doplněného vydání z r. 2012), (2014)
20. Vhodnost analytických metod pro daný účel (překlad 2. anglického přepracovaného vydání z r. 2014), (2015)
21. a) Používání referenčních materiálů v chemické analýze. B. Friedecký, J. Kratochvíla, E. Klokočnicková, J. Kučera, Z. Plzák, M. Suchánek, V. Sychra, J. Tichý.
21. b) Nastavení a používání cílové nejistoty v chemických měřeních. Pokyn Eurachem/CITAC (překlad anglického vydání), (2016)
22. Průvodce kvalitou v analytické chemii: Pomůcka k akreditaci (překlad 2. Anglického vydání Guide to Quality in Analytical Chemistry, An Aid to Accreditation), (2017)

Za více než 25 let činnosti je nyní Eurachem celoevropskou organizací, která vytváří materiály, které jsou v široké míře používány analytickou komunitou v Evropě i mimo ni a která organizuje pracovní semináře, které vykazují velmi dobrou návštěvnost. Všechny materiály, pokyny, letáky i prezentace na seminářích mají vztah k důležitým částem měřicího cyklu a zlepšují kvalitu analýz. Práce Eurachem se využívají v mezinárodních normách a vykazují dobrou citovanost v analytické literatuře. Materiály Eurachem jsou v široké míře přijímány národními akreditačními orgány prostřednictvím těsné spolupráce Eurachem a akreditačních orgánů na celosvětové a národní úrovni.

POUŽITÁ LITERATURA

1. Williams, A. & De Bièvre, P.: Accred Qual Assur **19**,55 (2014). (doi:10.1007/s00769-014-1040-0)
2. Magnusson, B., Ellison, S.L.R. & Patriarca, M: Accred Qual Assur **19**, 59 (2014). (doi:10.1007/s00769-014-1041-z)
3. EN 1811 (2011) Reference test method for release of nickel from all post assemblies which are inserted into pierced parts of the human body and articles intended to come into direct and prolonged contact with the skin. European Committee for Standardization, Brussels, Belgium.
4. Plzák Z., Koruna I., Suchánek M.: Výlet do historie Eurachem-ČR. Zpravodaj Eurachem-ČR 51 (2013). Dostupné na www.eurachem.cz.

PODĚKOVÁNÍ

Autor děkuje za finanční podporu MŠMT ČR v rámci projektu INTER-VECTOR (LTV 17015).

SENZORICKÁ ANALÝZA VODY Z POHLEDU LABORATOŘE

Němcová Vladimíra

Centrum hygienických laboratoří Zdravotního ústavu se sídlem v Ostravě

Organoleptické parametry vody byly vždy důležitým aspektem posouzení pitné vody. V druhé polovině minulého století se začal klást větší důraz na chemické parametry, analytická chemie se rychle rozvíjela v oblasti anorganických, ale především organických látek, a senzorické posouzení ustoupilo do pozadí. Nicméně na počátku tisíciletí se tyto parametry opět dostaly na výsluní. Bonn Charter for Safe Drinking Water (Bonnská Charta pro bezpečnou pitnou vodu) uvádí: “...dobrá nezávadná pitná voda, která se těší důvěře spotřebitelů”. Začíná se klást důraz na ukazatele, které jsou rozpoznatelné spotřebitelem, na estetické parametry vody, protože díky jim posoudí vodu jako vhodnou ke konzumaci. Tyto parametry se odrazily i v českých legislativních dokumentech. Vyhláška č. 252/2004 Sb. ve znění pozdějších předpisů vedle požadavku na zákal a barvu uvádí požadavek u pachu a chuti „příjemný pro spotřebitele“. Vyhláška č. 238/2011 Sb. uvádí pro volné koupací plochy vedle průhlednosti i další vizuální parametry znečištění- je zde i uvedena hodnotící stupnice. U umělých koupališť je požadováno stanovení průhlednosti a zákalu. Vyhláška č. 275/2004 Sb. ve znění vyhl. č. 404/2006 Sb. uvádí parametry pach, chuť, zákal.

Laboratoře působící v oblasti vod se začaly zabývat i těmito organoleptickými parametry a senzorická analýza, dříve vyhrazená převážně oblasti potravin, pokrmů a nápojů pronikla i do této oblasti. Laboratoře Zdravotního ústavu se sídlem v Ostravě působí v této oblasti již řadu let a naše zkušenosti s touto analýzou jsou námětem příspěvku.

Z norem na senzorické posuzování vodních vzorků uvádím dvě nejčastěji používané. ČSN EN 1622 – stanovení prahových čísel pachu a chuti a TNV 75 7340 Orientační senzorická analýza, obě mají své místo v laboratorní praxi a obě jsou v našich laboratořích využívány.

ČSN EN 1622 je postupem na stanovení prahových čísel chuti a pachu. Prahové číslo je ředící poměr, pod jehož hodnotou ztrácí vzorek postižitelnou chuť i pach. Výsledkem této zkoušky je číslo. Norma uvádí požadavky na posuzovatele, prostory, uvádí dva způsoby rozdílových zkoušek párovou a trojúhelníkovou, způsoby nucené i nenucené volby, zkrácenou i úplnou metodu.

TNV 75 7340 Orientační způsoby analýzy zahrnuje více parametrů: vzhled vzorku, zákal, průhlednost, barvu i zdánlivou, chuť a pach. Tuto normu lze využívat nejen při odběrech v terénu, ale pro některé parametry i v laboratoři. Uvádí pro hodnocení pachu a chuti nejen stupnici, ale i příklady charakteristik jednotlivých vjemů, které mohou být dobrým vodítkem pro další identifikaci znečištění. I zde jsou uvedeny požadavky na posuzovatele, prostory.

Možnosti provádění a využití uvedených norem pro analýzu vzorků vod, volba porovnávací vody i problematika chloru či sirovodíku budou diskutovány v přednášce.

Posuzovatelé v senzorické analýze jsou důležitým „nástrojem“, který může významně ovlivnit kvalitu prováděných zkoušek. Pro uvedené normy zkoušení jsou vyžadováni „vybraní posuzovatelé“, tedy pracovníci proškolení v oblasti senzorické analýzy a s ověřením senzorických schopností. Nicméně proškolení 1× za 5 let, což je používaná platnost Osvědčení, není dostatečné. Každý vedoucí senzorického panelu musí znát schopnosti svých pracovníků. Je nezbytné pravidelně (min 1× ročně) provádět ověřovací testy posuzovatelů. K tomuto, vedle účasti na mezilaboratorních porovnávacích zkouškách v této oblasti, slouží i interní semináře a zkoušky. O těchto zkouškách je nutné vést záznam a tak mít k dispozici informaci o průběžném vývoji schopností jednotlivých posuzovatelů. Laboratoř by měla využívat dostupných referenčních materiálů pro pachy i chutě. Pro senzorickou analýzu v oblasti vod se doporučují především látky 2-methylisoborneol, geosmin, jejichž vjem můžeme popsat jako zatuchlý, zemitý, po plísni, bahnitý ad. Lze využít např. hexanal, jehož pachový vjem lze popsat jako příjemná trávová vůně a řadu dalších látek, uvedených v normách ČSN ISO 5496 a ČSN ISO 3972.

Senzoričtí pracovníci, kteří znají svou oblast pitných vod, jsou schopni velmi citlivě rozlišit změnu, která může znamenat technologický problém v úpravě vody. Tito pracovníci znají ze své zkušenosti, jaká chuť a pach vody je přijatelná pro spotřebitele v dané oblasti. Máme pitné vody s rozdílným obsahem minerálů, které mohou významně ovlivnit výsledné organoleptické vjemy. Právě zkušení laboratorní pracovníci, kteří se pohybují v této oblasti, jsou dobrým nástrojem pro senzorické posuzování s ohledem na požadavky legislativy.

BOR – METODIKA STANOVENÍ, VÝSKYT VE VODÁCH A JEHO VÝZNAM

Zuzana Nováková, Nina Strnadová

VŠCHT Praha, Technická 5, 166 28 Praha 6 - Dejvice,

ABSTRAKT

Bor je pro člověka důležitým mikronutrientem a jeho toxicita je malá. Pro rostliny je naopak bor esenciálním prvkem, avšak při vyšších koncentracích má prokazatelně negativní účinek, obecně má toxický účinek ve vodním prostředí. Vyšší koncentrace boru v povrchových vodách jsou převážně antropogenního původu a uvádí se, že koncentrace nad 0,5 mg/l by mohly být indikátorem antropogenního znečištění vody. Antropogenním zdrojem sloučenin boru jsou především splaškové odpadní vody (bor pochází především z peroxoboritanů používaných jako bělicí složky pracích prostředků) nebo je bor také součástí některých zemědělských hnojiv či je využíván v průmyslu.

ÚVOD

Bor a jeho sloučeniny (výskyt a využití)

Bor je všudypřítomný prvek, který se vyskytuje v horninách, půdách a vodách. Jeho obsah se většinou pohybuje v nízkých koncentracích. Vyskytuje se ve sloučeninách s kyslíkem, vodíkem, halogeny, dusíkem, fosforem a v neposlední řadě s uhlíkem. Stejně tak i v organických sloučeninách. Jeho reaktivita je ovlivněna především malým rozměrem atomu, vysokou ionizační energií a také elektronovou deficiencí tohoto prvku. Další významnou vlastností je velká afinita ke kyslíku, která tvoří základ pro sloučeniny boritanů a příbuzných oxokomplexů. Bor, podobně jako křemík, se v přírodě běžně vyskytuje ve formě sloučenin s kyslíkem a nikdy se nenachází jako prvek. Výjimečně je přímo vázán k jinému prvku než ke kyslíku [1].

Ve vodách se bor vyskytuje ve formě nedisociované kyseliny trihydrogenborité a ve formě boritanů. V přírodních a užitkových vodách (hodnoty pH kolem 6 až 8) převažuje kyselina trihydrogenboritá. V málo koncentrovaných vodných roztocích jsou přítomné jen monomerní boritany. V alkalickém prostředí a při vyšší koncentraci boru vznikají různé polyboritany [2].

Bor je využíván pro výrobu skla a keramiky, borosilikátová skla se vyznačují dobrou chemickou a teplotní stálostí a jsou běžně používána v laboratořích a domácnostech. Vlákna boru se z důvodu vysoké pevnosti a nízké hmotnosti využívají v leteckém průmyslu, při výrobě neprůstřelných vest a sportovního vybavení. V pracích a čistících prostředcích se vyskytuje bor ve formě peroxoboritanů (především jako peroxoboritan sodný $\text{Na}_2[\text{B}_2(\text{O}_2)_2(\text{OH})_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), který představuje bělicí složku v pracích prostředcích. Ve vodě peroxoboritan sodný hydrolyzuje a uvolňuje peroxid vodíku a oxidačně rozrušuje chromofory barevných složek. Bělicí účinek vzrůstá s teplotou, nebo přidáním aktivátorů (acylační činidla) vznikají organické peroxysloučeniny s bělicím efektem i při nižších teplotách. V pracích prášcích pro bílé prádlo (prací teplota 60 °C – 100 °C) se obsah peroxoboritanu pohybuje od 5 % do 30 %. Izotop ^{10}B se uplatňuje v jaderné energetice jako retardér neutronů. Další využívanou sloučeninou boru je kyselina trihydrogenboritá, která má antibakteriální, antimykotické a antivirotické účinky a její roztoky jsou používány jako oční kapky, ústní vody, nebo jsou složkou různých kosmetických přípravků. Taktéž je součástí prostředků pro ochranu dřeva a různých insekticidů. Vzhledem k potenciálním toxickým účinkům na reprodukci je možné, že bude aplikace kyseliny trihydrogenborité postupně omezena [3, 1]. Boridy kovů jsou používány, díky svým vlastnostem (tvrdost, chemická a teplotní odolnost, vodivost), pro výrobu turbínových lopat, vnitřních povrchů spalovacích komor a raketových trysek, vysokoteplotních reakčních nádob, rotorů čerpadel, povlaků termoelektrických článků apod. [1]. Dále jsou sloučeniny boru využívány při broušení a leštění kovů (karbid boru) a v elektromechanice (neodymový magnet), při výrobě polymerů jako činidla a katalyzátory. Organické sloučeniny (klastrové sloučeniny boru, organoborany) jsou obsaženy v retardantech hoření, herbicidech a hnojivech. V posledních letech je uvažováno o využití klastrových sloučenin boru v medicíně (inhibice HIV infekce) a při vývoji nových odolných materiálů. Dalšími průmyslovými odvětvími kromě sklářského, keramického, kosmetického, lékařského, jadernou energetiku, výroby pracích prostředků a agrochemikálií apod., jsou sloučeniny boru využívány například ještě i ve fotografickém či hornickém průmyslovém odvětví [1, 3, 4].

Význam pro živé organismy

Bor je esenciálním prvkem pro rostliny. Četné studie ukazují, že bor ovlivňuje i některé biologické funkce živočichů a člověka. Je nezbytným prvkem pro normální růst a biologické funkce vyšších rostlin. Tvoří složku buněčných stěn a membrán, kde vazby bor - pektin pomáhají stabilizovat buněčné membrány. Pro člověka a živočichy je důležitým mikronutrientem přijímaným ve stravě, ale jeho funkce není tak jednoznačná jako u

roślin. Hlavními zdroji boru je zelenina, ovoce a pitná voda. Biodostupnost rozpustných anorganických forem boru je velká, u organických forem je pravděpodobné, že jsou pro člověka nedostupné. [5, 6, 3]

Ačkoliv je výše uvedeno, že bor je nezbytný pro růst a vývoj rostlin, je velmi tenká hranice mezi nedostatečným příjmem a toxickou dávkou. Jedním z hlavních toxických účinků nadměrného příjmu boru je u rostlin rychlé zastavení růstu kořenů, dále pak žluté konce listů nebo opadávání listů, skvrny na ovoci, uhnívání a padání nezralého ovoce, trpasličí vzrůst nebo uhynutí rostlin. Dlouhodobá konzumace vody a potravin s vyšším obsahem boru způsobuje u lidí a savců kardiovaskulární, koronární a nervové problémy a dále potíže s reprodukcí. U dětí vyšší dávky mohou způsobovat změny v krevním obraze, neurologické problémy a poruchy v psychomotorickém vývoji. Zvláště nebezpečný je nadměrný příjem boru během těhotenství. Denní dávka boru byla stanovena Světovou zdravotnickou organizací od 1 do 13 mg v závislosti na zdravotním stavu organismu [4, 6].

Bor v povrchových vodách

Povrchové vody z hlediska množství patří mezi nejvíce využívanou část vodních zdrojů v České republice. Jejich využívání, především po výrobu pitné vody, je ovlivněno jejich kvalitou. Bor společně s dalšími prvky, jako je dusík a fosfor, by mohl být zařazen mezi indikátory hodnotící kvalitu povrchových vod. Uvádí se, že koncentrace boru nad 0,5 mg/l v povrchových vodách by mohla být indikátorem antropogenního znečištění vody [2].

V posledních letech se množství boru v povrchových vodách znatelně zvyšuje. Ve vnitrozemských vodách to závisí především na geologickém podloží, blízkosti mořské vody a na vnosu z odpadních vod. Z přírodních zdrojů se do vod dostává zvětráváním a vyluhováním hornin, dále z atmosférických vod, do kterých se bor uvolní díky své těkavosti z oceánů a moří. Koncentrace boru v podzemních a povrchových vodách v setinách mg/l jsou považovány za přirozené pozadí. Průměrný obsah boru v zemské kůře je 10 mg/kg. V půdách se jeho průměrné množství pohybuje od 10 do 20 mg/kg. Mořské vody obsahují od 0,5 do 9,6 mg/l a vnitrozemské obvykle od 0,01 mg/l do 1,5 mg/l. V minerálních vodách se nachází bor v desetinách mg/l, ale v některých případech v desítkách až stovkách mg/l, např. Vincentka obsahuje 75,5 mg/l boru. Vysoké koncentrace lze také nalézt ve vulkanických vodách, většinou v desítkách mg/l. [2, 4, 7]

Limity boru ve vodách

Koncentraci boru v povrchových vodách upravuje zákon č. 254/2001 Sb. ve znění pozdějších předpisů, o vodách a o změně některých zákonů (vodní zákon), který v § 1 odst. 1 stanovuje za účelem chránit povrchové vody podmínky pro zachování i zlepšení jakosti povrchových vod. Účelem vodního zákona je i regulace vypouštění nebezpečných látek do vodního prostředí. Nařízení vlády č. 61/2003 Sb. ve znění pozdějších předpisů, o ukazatelích a hodnotách přípustného znečištění povrchových vod a odpadních vod, náležitostech povolení k vypouštění odpadních vod do vod povrchových a do kanalizací a o citlivých oblastech (dále jen nařízení) je nejdůležitějším prováděcím předpisem k vodnímu zákonu týkajícím se určení imisních standardů pro bor. Toto nařízení v souladu s právem Evropských společenství pro bor upravuje imisní standardy včetně požadovaného stavu jakosti vody ve vodním toku. Hodnota přípustného znečištění povrchových vod pro bor činí 400 µg/l. Vody, které jsou využívány nebo u kterých se předpokládá jejich využití jako zdroje pitné vody, musí splňovat pro kategorii A1 (jednoduchá fyzikální úprava a desinfekce) cílový imisní standard 0,5 mg/l s přípustnou hodnotou 1 mg/l, pro kategorii A2 (běžná fyzikální úprava a desinfekce) a A3 (intenzivní fyzikální úprava a desinfekce) cílový imisní standard a přípustnou hodnotu 1 mg/l. Ve vypouštěných odpadních vodách není v současné době stanoven emisní limit pro bor [7, 8].

Pro pitné vody je platným právním předpisem vyhláška č. 252/2004 Sb. ve znění pozdějších předpisů Ministerstva zdravotnictví, kterou jsou dány hygienické požadavky na pitnou a teplou vodu a četnost a rozsah kontroly pitné vody. Podle platných předpisů je limitní hodnota boru v pitných vodách stanovena na 1 mg/l. U boru jde o tzv. nejvyšší mezní hodnotu (NMH), při jejímž překročení je vyloučeno použití vody jako vody pitné [9].

METODY STANOVENÍ BORU VE VODÁCH

Při stanovení boru ve vodách je možné využít řadu analytických metod od základních (titrace) až po moderní metody např. optická emisní spektrometrie, hmotnostní spektrometrie, atomová absorpční spektrometrie, nukleární magnetická rezonance. Mezi nejčastěji používané patří spektrofotometrická stanovení. Pro níže získané výsledky byla použita spektrofotometrická metoda s azomethinem-H [10].

Princip stanovení - spektrofotometrické stanovení s azomethinem-H (ČSN ISO 9390)

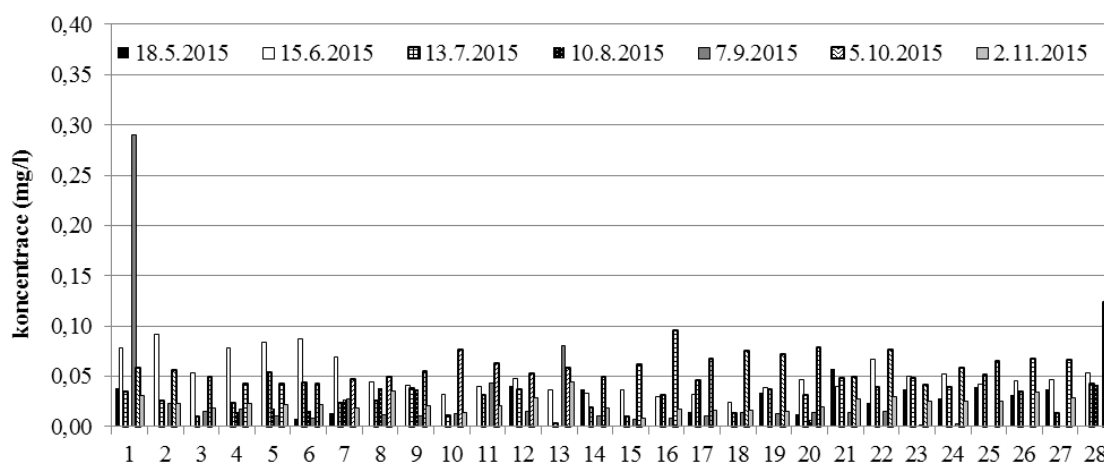
Norma ČSN ISO 9390 specifikuje spektrofotometrické stanovení boritanů ve vodě. Azomethin-H se salicaldehydem reaguje s rozpuštěnými formami boritanů při hodnotě pH cca 6. Vzniká žlutý komplex, který je vhodný k spektrofotometrickému měření v oblasti od 410 nm do 420 nm. Tato metoda je aplikovatelná pro pitnou a málo znečištěnou podzemní, povrchovou a mineralizovanou vodu a je vhodná pro stanovení koncentrace boritanů od 0,01 mg do 1 mg boru v litru (pracovní rozsah lze rozšířit zředěním vzorku). Pro rozsah

měření do 0,2 mg/l je využíváno měření absorpance v kyvetách optické dráhy 50 mm a při koncentracích do 1 mg/l je měřena absorpance v kyvetách optické dráhy 10 mm.

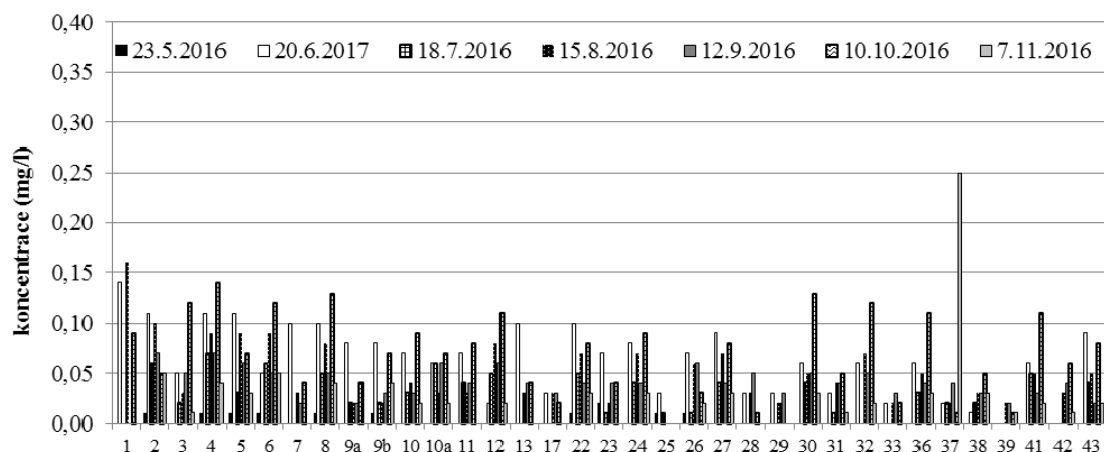
Při rozboru pitné vody je vliv rušivých vlivů velmi nepravděpodobný. Rušivý vliv mohou způsobit ionty Mn, Zr, Cr, Ti, Cu, V, Al, Be a Fe nebo může být rušivým vlivem zabarvení vzorku např. huminovými látkami nebo látkami nerozpuštěnými (pravděpodobné u vod povrchových). Vzorky by neměly být odebírány do vzorkovnic z borosilikátového skla a pro stanovení je doporučeno používat polyethylenové baňky a pipety. Vzhledem k rozsáhlému použití boru a k nízkým stanovovaným koncentracím může docházet i během stanovení k významnému ovlivnění výsledku, ať už detergenty či mýdly používanými k mytí nádobí, papírovými ubrousky používanými k otírání, kosmetickými prostředky používaných personálem apod.

Hodnocení povrchových vod - spektrofotometrické stanovení s azomethinem-H

Metoda spektrofotometrického stanovení boritanů ve vodě s Azomethin-H byla využita pro hodnocení povrchových vod. Snahou bylo použít bor jako indikátor antropogenního znečištění povrchových vod. Zpracování níže ukazuje všechny naměřené koncentrace boru v povrchových vodách řeky Úpy a Jizery, ale pouze v oblasti jejich horního toku, který je ještě pod správou Krkonošského národního parku. Mezi vybranými profily jsou taktéž znázorněny i významné přítoky obou výše uvedených řek.



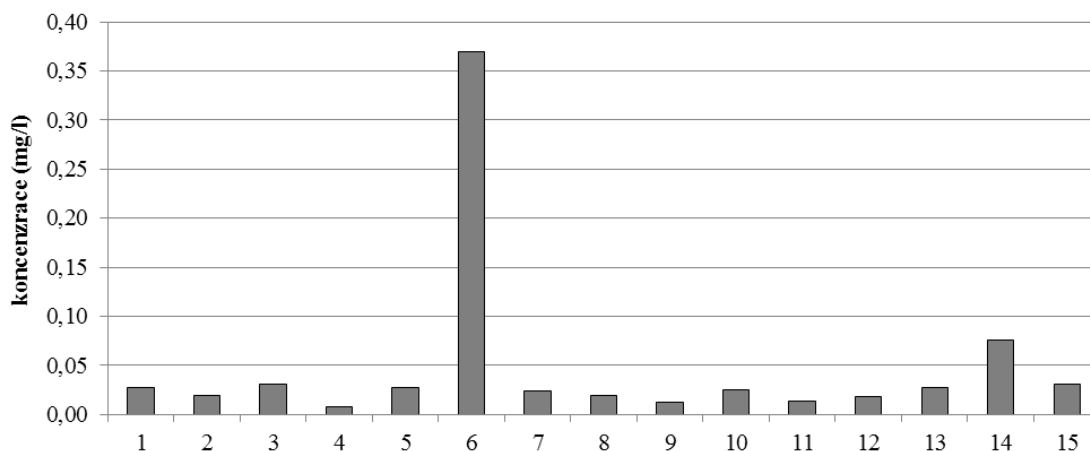
Obr. 1: Profily na horním toku řeky Úpy – koncentrace B (mg/l)



Obr. 2: Profily na horním toku řeky Jizery – koncentrace B (mg/l)

Z obrázku 1 i 2 je patrné, že ve sledovaných profilech nebyla překročena hodnota 0,5 mg/l, která je uváděná v literatuře a nad tuto mez by mohly být zvýšené koncentrace boru v povrchových vodách považovány za indikátor antropogenního znečištění vody. Na obr. 1 je patrná pouze vyšší koncentrace boru v prvním odběrovém profilu a to 0,29 mg/l během zářiového odběru. Tato zvýšená hodnota byla ale pravděpodobně ovlivněna zvýšenou koncentrací huminových látek. Naopak z obr. č. 2 je patrná nejvyšší koncentrace boru v profilu č. 37 během listopadového odběru. Jedná se o Ponikelský potok, který je významným přítokem řeky Jizery a to především z pohledu přinášeného znečištění. Důležité je zmínit, že je do něj zaústěn i odtok z čistírny odpadních vod z obce Poniklé. Během listopadového odběru byly v tomto profilu naměřeny i významně zvýšené koncentrace amonných iontů, dusičnanů a chloridů – 4,99 mg/l, 7,87 mg/l a 30,89 mg/l.

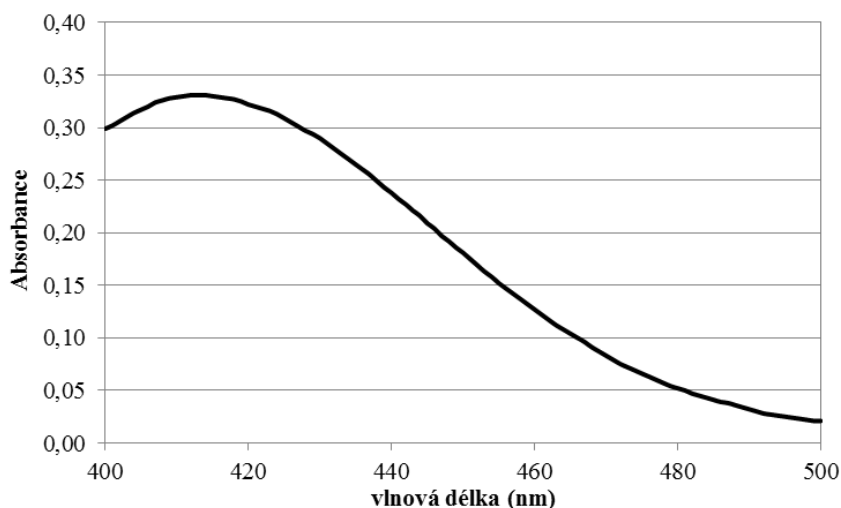
Koncentrace boru byly sledovány i na vybraných profilech přítoků do vodárenské nádrže Švihov. Ze sledovaného souboru dat je na obr. 3 uveden odběr z 23. 3. 2015. Při tomto odběru byly naměřené nejvyšší koncentrace boru – 0,37 mg/l. Jedná se o profil Vodického potoka, který je významně ovlivňován hospodařením se splaškovými vodami v dané oblasti.



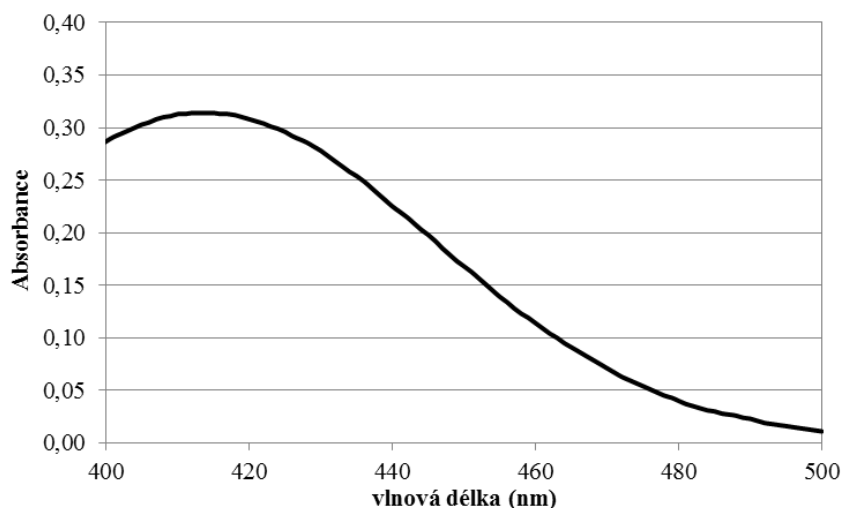
Obr. 3: Profily přítoků vodárenské nádrže Švihov 23. 3. 2015 – koncentrace B (mg/l)

Metoda ve zkumavkách - spektrofotometrické stanovení s azomethinem-H

Výše uvedené výsledky poukazují na to, že pro většinu měřených profilů vybraných povrchových toků byl použit rozsah stanovení boru do 0,2 mg/l a absorbance byla stanovena v kyvetách optické dráhy 50 mm. Koncentrace vyšší než 0,2 mg/l (do 1 mg/l) jsou měřeny v kyvetách optické dráhy 10 mm. Při stanovení vzorků byl použit poměr uváděný v normě a to 25 ml vzorku a 10 ml směsného činidla. Vzhledem k velké spotřebě činidla byla snaha vyšší koncentrace 0,2 – 1 mg/l měřit zkumavkovou metodou ve stejných poměrech tj. 5 ml vzorku a 2 ml činidla. Spektrum stanovené ve vzorku, který byl uložen na dvě hodiny do tmy při teplotě 20 °C v polyethylenových vzorkovnicích a vzorku který byl uložen ve zkumavkách z borosilikátového skla, je uvedeno na obr. 4 a 5.



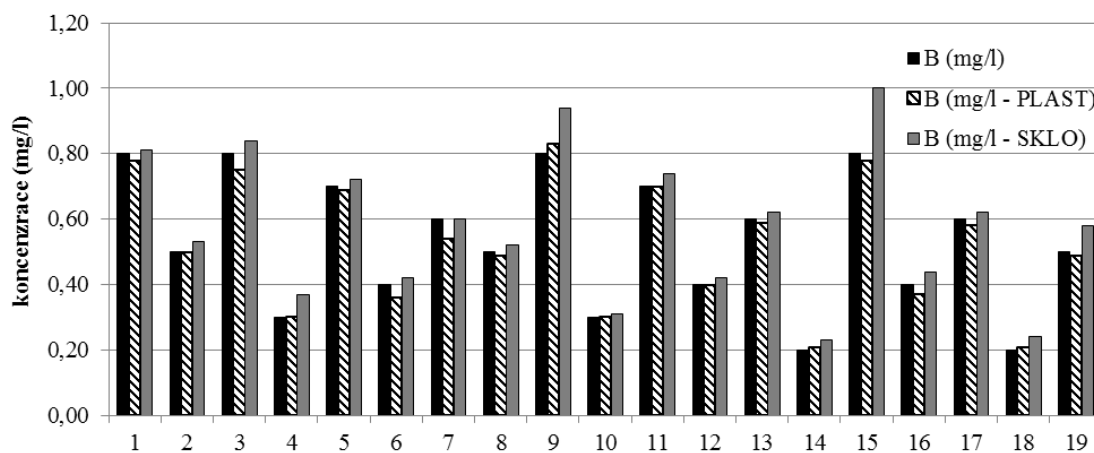
Obr. 4: Absorpční spektrum stanovení boru s azomethinem-H - plast



Obr. 5: Absorpční spektrum stanovení boru s azomethinem-H - sklo

Přestože je nutné podotknout, že zkumavky mají optickou dráhu 1,6 mm, je z obrázku 4 a 5 patrné, že metoda ve zkumavkách poukazuje na významnou shodu vlnové délky, při které je dosaženo absorpčního maximum na křivce. Nejvyšší hodnotou absorbance byla hodnota 415 nm pro stanovení v polyethylenových vzorkovnicích a hodnota 417 nm pro stanovení ve skleněných zkumavkách.

Pro porovnání obou metod byly měřeny i vzorky o známé koncentraci viz obr. 6. Je patrné, že odchylka ve skleněných zkumavkách byla vždy pozitivní (tj. koncentrace měřená ve skleněných zkumavkách byla vždy vyšší) od očekávané koncentrace vzorku a jednalo se o rozptyl hodnot od 0 do 25 %. Zatímco v polyethylenových vzorkovnicích se jednalo o rozdíl hodnot pouze od 0 do 8 % a byly měřené i nižší koncentrace, než které byly očekávané.



Obr. 6: Spektrofotometrické stanovení boru s azomethinem-H ve skleněných zkumavkách a v polyethylenových vzorkovnicích

ZÁVĚR

Měření koncentrace boru při využití spektrofotometrického stanovení s azomethinem-H (ČSN ISO 9390) se ukázalo jako vhodné pro stanovení koncentrací boru v povrchových vodách. Na vybraných měřených profilech, jak v povodí Krkonošského národního parku, tak v povodí Vodárenské nádrže Švihov nebyla překročena hodnota 0,5 mg/l, která je uváděna jako hodnota indikující antropogenní znečištění vody. Pouze v profilu Ponikelského a Vodického potoka byly neměřené zvýšené koncentrace boru, které korespondovaly se zvýšenými hodnotami dalších sledovaných ukazatelů a pokazovaly na antropogenní zatížení těchto profilů. Metoda v polyethylenových vzorkovnicích byla porovnána s metodou měření ve skleněných zkumavkách. Bylo prokázáno, že při měření ve skleněných zkumavkách se projevuje vždy pozitivní navýšení sledované koncentrace boru a to cca v intervalech 0 - 25 %. Z tohoto důvodu doporučujeme pro stanovení boru spektrofotometrickou metodou s azomethinem-H použití plastového nádobí.

LITERATURA

1. GREENWOOD, N. N., EARNSHAW, A. Chemie prvků: Svazek I. Přel. F. Jursík a kol. Praha: Informatorium, 1993.
2. PITTER, P. Hydrochemie, 4th ed., Vydavatelství VŠCHT Praha, 2009.
3. BENDERDOUR, M., BUI-VAN, T., DICKO, A., BELLEVILLE, F. In Vivo and In Vitro Effects of Boron and Boronated Compounds. *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology*, online.
4. ŠÍPKOVÁ, H. Problematika boru ve vodách, Bakalářská práce, Vysoké učení technické v Brně, 2013.
5. MICHIO Z.; KAZUKO N.; KYOJI T. Spektrophotometrie determination of boron with an azomethine H derivate, *Analytische Chemie*, Springer – Verlag, online.
6. DIACONU, D., NASTASE, V., et al., Estimation of boron concentration in some drinking water samples of rural areas, *Jornal of preventive medicine*, online.
7. Zákon č. 254/2001 Sb. o vodách v platném znění.
8. Nařízení vlády č. 61/2003 Sb. v platném znění o ukazatelích a hodnotách přípustného znečištění povrchových vod a odpadních vod, náležitostech povolení k vypouštění odpadních vod do vod povrchových a do kanalizací a o citlivých oblastech.
9. Vyhláška č. 252/2004 Sb. v platném znění, kterou se stanoví hygienické požadavky na pitnou a teplou vodu a četnost a rozsah kontroly pitné vody.
10. KRATZER, K., KOŽÍŠEK, F.: Zdravotní důsledky a rizika znečištění pitné vody. Odborná zpráva za rok 1996, online.
11. ČSN ISO 9390: 1996. Jakost vod. Stanovení boritanů. Spektrofotometrické stanovení s azomethinem-H. Praha: Český normalizační institut, 1995.

POROVNÁNÍ STANOVENÍ OBSAHU POLÁRNÍCH A NEPOLÁRNÍCH LÁTEK METODOU PLYNOVÉ CHROMATOGRAFIE, INFRAČERVENÉ SPEKTROMETRIE A GRAVIMETRIE

Monika Jankovská, Zuzana Klokočnicková, Lenka Balcarová

Monitoring, s.r.o., Podbabská 30, Praha 6 - Dejvice

V současnosti se v naší laboratoři běžně setkáváme s požadavky měření nepolárních látek jak metodou infračervené spektrometrie (stanovení NEL metodou FTIR), tak metodou plynové chromatografie (stanovení uhlovodíků C10-40). Vzhledem k dostatečnému množství paralelně měřených vzorků oběma metodami je známa i korelace výsledků obou metod pro běžné typy znečištění. Obecně lze konstatovat, že s výjimkou znečištění nízkou vrucími látkami s délkou řetězce pod C10 (automobilový benzín apod.) a starší kontaminací tvořenou převážně uhlovodíky nad C40 se korelace mezi výsledky pohybuje v rozmezí 60-200 %. Pro běžné ropné znečištění je to pak 80-110 % (NEL představuje 100 %, uhlovodíky C10-40 ve stejném vzorku se pak pohybují mezi 80-110 %). Vzhledem k tomu, že soudobé legislativní předpisy obsahují limitní hodnoty již jen pro uhlovodíky C10-40, slouží tyto poznatky hlavně v oblasti navázání na výsledky z minulosti.

V oboru analýzy odpadních vod však vzniká potřeba analyzovat extrahovatelných látek, resp. polárních látek (tuků a olejů) v těchto vzorcích. Běžně jsou používány ke stanovení těchto látek dvě metody - infračervená spektrometrie (stanovení EL) a gravimetrie (stanovení tuků a olejů). Pro účely stanovení EL je nutno používat chlorovaná rozpouštědla, jejichž použití se snaží laboratoře omezovat a stanovení tuků a olejů je časově a energeticky poměrně náročné. Z toho důvodu jsme se v našem příspěvku zaměřili na možnost využití plynové chromatografie ke stanovení extrahovatelných látek a hlavně na porovnání výsledků stanovení všemi třemi metodami.

Pro tyto účely byly testovány reálné odpadní vody z mlékárenského průmyslu, výroby lahůdek, výroby slazených nápojů a z odlučovačů tuků administrativní budovy.

Stanovení obsahu extrahovatelných látek byla provedena následujícími metodami:

1. Stanovení EL metodou FTIR dle ČSN 75 75 06. Vzorek byl extrahován tetrachloretenem bez použití jakéhokoli sorbentu. Koncentrace EL byla stanovena na základě empirických vztahů daných ČSN 75 75 06.
2. Stanovení tuků a olejů gravimetricky dle ČSN 75 75 09.
3. Stanovení extrahovatelných látek metodou plynové chromatografie dle ČSN EN ISO 9377-2. Vzorek byl extrahován do heptanu, sorbent nebyl použit žádný, veškeré další postupy byly shodné s požadavky normy.

Stručný přehled porovnání výsledků analýz odpadních vod různého původu

Původ odpadní vody	Výsledek metodou 1.	Výsledek metodou 2.	Výsledek metodou 3.
Mlékárenský průmysl	100 %	60 %	5 %
Výroba lahůdek	100 %	120 %	12 %
Výroba slazených nápojů	100 %	40 %	1 %
Voda z LTO	100 %	110 %	30 %

Veškeré vzorky odpadních vod různého původu byly měřeny opakovaně ze stejného zdroje v průběhu několika měsíců a to vždy ve třech paralelních měřeních pro každou metodu. Naměřené koncentrace se pohybovaly od 5 do 200 mg/l extrahovatelných látek.

Původním záměrem bylo ověřit, zda by bylo možno využít metody plynové chromatografie ke stanovení extrahovatelných látek s alespoň řádově porovnatelnými výsledky jako u běžně užívaných metod (gravimetrie, FTIR). Pokud by se totiž podařilo prokázat rozumnou shodu výsledků s těmito běžně užívanými metodami, mohla by se modifikace měření uhlovodíků C10-40 bez přídavku sorbentu použít minimálně k průběžnému monitorování kvality odpadních vod. Další výhodou by byla možnost spojení se stanovením nepolárních látek (uhlovodíků C10-40) po přídavku sorbentu do téhož extraktu.

Na základě zkušeností z porovnání výsledků stanovení NEL a uhlovodíků C10-40 jsme předem předpokládali, že se výsledky analýz plynovou chromatografií mohou v některých případech lišit od výsledků metodami FTIR, případně gravimetrie. Již z principu metody, která stanovuje jen uhlovodíky mezi dekanem a tetrakontanem, je

jasné, že látky s menším či větším počtem uhlíků v řetězci nebudou zaznamenány. Očekávali jsme tedy, že výsledky analýz tohoto metodou budou spíše nižší.

Z naměřených výsledků pro námi zkoumané vody vyplývá, že výsledky analýz pro metodu 1 (FTIR) a 2 (gravimetrie) jsou řádově podobné. Položí-li se výsledky analýz FTIR rovny 100 %, pohybovaly se výsledky gravimetrického stanovení mezi 60 – 120 % výsledků získaných metodou FTIR. Metoda FTIR, která je mnohem rychlejší a operativnější než gravimetrie, se tedy dá použít k provozním analýzám zcela bez problémů.

Bohužel metoda plynové chromatografie (GC) se v případě námi vybraných typů odpadních vod příliš neosvědčila. Metoda GC dává výsledky o jeden až dva řády nižší, než standardně užívané metody. Položí-li se výsledky analýz FTIR rovny 100 %, pohybovaly se výsledky stanovení metodou GC mezi 1 – 30 %.

Naměřených dat bohužel nemáme k dispozici dostatečné množství k tomu, aby se daly vyslovit nějaké obecné závěry. Získat totiž dostatečné množství vhodných reálných vzorků z různých zdrojů není snadné.

Vzhledem k tomu, že byly vesměs analyzovány vzorky s vyšším obsahem extrahovatelných látek v řádu vyšších desítek až stovek mg/l, chceme se v budoucnu zaměřit na analýzy uměle připravených vzorků v různých koncentračních hladinách. Naším cílem bude pak ověřit, zda metoda plynové chromatografie poskytuje takto nízké výsledky pro různé zdroje znečištění a i v nižších koncentracích.

Závěrem bychom rádi konstatovali, že zatím se spolu s Járou Cimrmanem kloníme k závěru: „Tudy ne“. Protože však nechceme tuto myšlenku opustit, budeme pokračovat v důkladnějším zkoumání tohoto problému.

POŽADAVKY NA KVALIFIKACI A VZDĚLÁVÁNÍ VZORKAŘE

Jiří Kučera, Jana Čapková, Alžběta Petránová

*Výzkumný ústav vodohospodářský T. G. Masaryka, veřejná výzkumná instituce, Podbabská 30, Praha 6,
jiri.kucera@vuv.cz*

ÚVOD

Použitelnost výsledků zkoušek k zamýšlenému účelu do značné míry závisí na tom, zda byly správně odebrány vzorky. Mezi podstatné aspekty patří např. reprezentativnost vzorku a ovlivnění vzorku během přepravy. Kvalitu odběru vzorků tak do značné míry ovlivňuje správný přístup vzorkařů. Význam má nejen správně navržený program odběru vzorků, ale i vlastní provedení jednotlivých odběrů. Tento příspěvek se zaměřuje na shrnutí požadavků na kvalifikaci a vzdělávání vzorkařů zabývajících se odběrem vzorků vod.

POŽADAVKY NA ODBĚR VZORKŮ VOD V PRÁVNÍCH PŘEDPISECH

Vzorky vod mohou být odebírány ke specifickým výzkumným účelům, kdy cílem vzorkování je přinést odpověď na konkrétní položené otázky, ale v praxi budou častější vzorkování a rozborů vzorků vod za účelem prokázání plnění požadavků právních předpisů.

Souhrnně lze říci, že právní předpisy vyžadují zajištění systému kvality laboratoří, které provádějí odběr a rozborů vzorků vod. Ve všech případech lze kvalifikaci prokázat osvědčením o akreditaci podle zákona o technických požadavcích na výrobky (osvědčení vydává Český institut pro akreditaci, o. p. s.). Dále lze pro některé předpisy (jak je podrobněji uvedeno dále) využít osvědčení o správné činnosti laboratoře podle vodního zákona (osvědčení vydává Středisko pro posuzování laboratoří ASLAB VÚV TGM, v. v. i.), autorizaci podle zákona o ochraně veřejného zdraví (vydává Státní zdravotní ústav), případně autorizaci k výkonu úředního měření podle zákona o metrologii.

Zákon č. 254/2001 Sb., o vodách a o změně některých zákonů (vodní zákon), ve znění pozdějších předpisů, předpokládá odběry a rozborů vzorků vod ke třem účelům: a) zjišťování a hodnocení stavu povrchových a podzemních vod (podle § 21), b) měření objemu vypouštěných vod a míry jejich znečištění pro kontrolu plnění emisních limitů (podle § 38) a sledování, měření a evidence znečištění odpadních vod pro stanovení poplatků za vypouštění odpadních vod (podle § 91 a 92).

Pro sledování kvality podzemních vod se postupuje podle vyhlášky č. 5/2011 Sb., o vymezení hydrogeologických rájů a útvarů podzemních vod, způsobu hodnocení stavu podzemních vod a náležitostech programů zjišťování a hodnocení stavu podzemních vod, ve znění pozdějších předpisů, která v § 16 definuje jednotlivé programy pro zjišťování a hodnocení stavu podzemních vod. Laboratoř musí doložit osvědčení o akreditaci.

Sledování kvality povrchových vod pro účely vodního zákona upravuje vyhláška č. 98/2011 Sb., o způsobu hodnocení stavu útvarů povrchových vod, způsobu hodnocení ekologického potenciálu silně ovlivněných a umělých útvarů povrchových vod a náležitostech programů zjišťování a hodnocení stavu povrchových vod, ve znění pozdějších předpisů. Programy pro zjišťování a hodnocení stavu povrchových vod jsou definovány v § 12 a navazujících této vyhlášky a podrobněji popsány v přílohách. Laboratoře provádějící zjišťování stavu povrchových vod musí mít zavedený systém kvality v souladu s normou, která stanovuje všeobecné požadavky na způsobilost zkušebních a kalibračních laboratoří (ČSN EN ISO/IEC 17025), vyhláška však nestanoví způsob ověření, jak je tento požadavek splněn.

Typy vzorků odpadních vod a četnost jejich odběru pro kontrolu plnění podmínek povolení k vypouštění odpadních vod upravují nařízení vlády č. 401/2015 Sb., o ukazatelích a hodnotách přípustného znečištění povrchových vod a odpadních vod, náležitostech povolení k vypouštění odpadních vod do vod povrchových a do kanalizací a o citlivých oblastech a nařízení vlády č. 57/2016 Sb., o ukazatelích a hodnotách přípustného znečištění odpadních vod a náležitostech povolení k vypouštění odpadních vod do vod podzemních. Podle § 38 odst. 4 vodního zákona mohou odběry a rozborů ke zjištění míry znečištění vypouštěných odpadních vod provádět jen odborně způsobilé osoby oprávněné k podnikání, které jsou dále zvány „oprávněná laboratoř“.

Více požadavků na odběr a rozborů vzorků odpadních vod stanoví předpisy upravující poplatek za vypouštění odpadních vod. Kromě již zmíněných ustanovení vodního zákona to jsou nařízení vlády č. 143/2012 Sb., o postupu pro určování znečištění odpadních vod, provádění odečtů množství znečištění a měření objemu vypouštěných odpadních vod do povrchových vod a vyhláška č. 123/2012 Sb., o poplatcích za vypouštění odpadních vod do vod povrchových. Odborná způsobilost oprávněných laboratoří se pro rozborů odpadních vod a provádění odběrů vzorků prokazuje platným osvědčením o akreditaci, osvědčením o správné činnosti laboratoře nebo autorizací k výkonu úředního měření. Kontrolní laboratoře, tedy oprávněné laboratoře pověřené Ministerstvem životního prostředí ke kontrole správnosti sledování znečištění odpadních vod, prokazují svou

odbornou způsobilost osvědčením o akreditaci nebo autorizaci k výkonu úředního měření. Nařízení vlády č. 143/2012 Sb. stanoví v příloze 1, že pro způsob úpravy vzorku je určen normou ČSN 75 7315 Úprava vzorků odpadních vod před chemickou analýzou a že při sestavování programu odběru vzorků se vychází z požadavků obsažených v technických normách pro odběr vzorků vod (normy řady ČSN EN ISO 5667). Významné je, že nařízení vlády výslovně ve svém textu uvádí ČSN ISO 5667-14 Jakost vod – Odběr vzorků – Část 14: Pokyny pro zabezpečování jakosti odběru vzorků vod a manipulace s nimi. Tato norma byla v březnu 2017 vydána nově pod označením ČSN EN ISO 5667-14 Kvalita vod – Odběr vzorků – Část 14: Návod pro prokazování a řízení kvality odběru vzorků vod a manipulace s nimi.

Nařízení vlády č. 143/2012 Sb. obsahuje v § 2 odst. 2 tuto formulaci: „Odběry a rozborů vzorků zabezpečuje oprávněná laboratoř.“ Text svádí k úvaze, že by oprávněná laboratoř nemusela odběr vzorků zajistit sama, ale mohla ho zabezpečit objednáním u jiné osoby, např. pracovníka obsluhy příslušné čistírny. Vodní zákon však v § 38 odst. 4 stanoví jednoznačně, že odběry a rozborů ke zjištění míry znečištění vypouštěných odpadních vod mohou provádět jen oprávněné laboratoře.

Podle vodního zákona se řídí výhradně sledování kvality vypouštěných odpadních vod, případně odpadních vod přitékajících do čistírny, pokud se sleduje účinnost čištění, nikoliv kvalita odpadní vody v průběhu čištění.

Postupy odběru a rozborů vzorků vod upravuje rovněž zákon č. 274/2001 Sb., o vodovodech a kanalizacích pro veřejnou potřebu a o změně některých zákonů (zákon o vodovodech a kanalizacích), ve znění pozdějších předpisů a jeho prováděcí vyhláška č. 428/2001 Sb. v platném znění.

Pro kanalizaci musí vlastník zpracovat plán kontrol míry znečištění odpadních vod, jenž podle § 9 prováděcí vyhlášky obsahuje a) místa odběrů vzorků v kontrolních profilech technologické linky čistírny odpadních vod a výstí odpadních vod bez čištění, b) rozsah prováděných rozborů podle sledovaných ukazatelů jakosti v kontrolních profilech technologické linky čistírny odpadních vod a výstí odpadních vod bez čištění, c) četnost rozborů v jednotlivých kontrolních profilech technologické linky čistírny odpadních vod a výstí odpadních vod bez čištění, d) postupy odběrů, úpravy vzorků a metody rozborů vzorků vod a kalů, e) způsob zpracování výsledků kontrol míry znečištění odpadních vod a jejich evidence. Plán tak v podstatě naplňuje požadavky kladení na program odběru vzorků podle ČSN EN ISO 5667-1. V praxi nejspíše vlastník, kterým je nejčastěji obec a který nemusí mít odborné znalosti, přenesle svou povinnost zpracovat uvedený plán na provozovatele, minimálně v bodu d) však jde postupy, za něž zodpovídá laboratoř provádějící odběr vzorků. Laboratoř by tak před zahájením spolupráce měla ověřit, zda postupy odběru a úpravy vzorků požadované plánem jsou v souladu s akreditovanými postupy používanými laboratoři. Nelze než doporučit, aby vlastník, resp. provozovatel kanalizace připravil plán v úzké součinnosti s laboratoří. Vyhláška opět odkazuje na postupy dle příslušných technických norem včetně ČSN ISO 5667-14 (nyní ČSN EN ISO 5667-14). Provozní rozborů, tedy rozborů vod mezi jednotlivými technologickými stupni, může provádět provozní laboratoř bez prokázání systému kvality, avšak přítok a odtok do čistírny musí vzorkovat a analyzovat laboratoř s osvědčením o akreditaci nebo s osvědčením o správné činnosti laboratoře.

Za zaznamenání stojí, že typy a počty vzorků odpadních vod požadované jednotlivými předpisy nejsou totožné. Zatímco podle nařízení vlády č. 401/2015 Sb. se odtok z čistírny odpadních vod pro 20 000 EO sleduje pomocí 26 vzorků typu C (24hodinových směsných vzorků úměrných průtoku) ročně, podle vyhlášky č. 428/2001 Sb. má být stejný odtok sledován pomocí 12 vzorků typu B (24hodinový směsný vzorek) a 12 provozních rozborů vzorků typu A (dvouhodinový směsný vzorek) ročně. Jednotlivé typy vzorků nejsou zaměnitelné a použití vzorku typu C tak fakticky znamená porušení zákona o vodovodech a kanalizacích s rizikem sankce, i když z praxe není autorům znám žádný případ, kdy by byl takový problém řešen.

Obdobně jako pro kanalizaci je řešen odběr a rozbor vzorků pitných vod ve vodovodu. Úplné a monitorovací rozborů surové a vyrobené pitné vody může provádět laboratoř s osvědčením o akreditaci nebo s osvědčením o správné činnosti laboratoře. Dále se provádějí provozní rozborů. Vlastník vodovodu zpracovává plán kontrol jakosti vod v průběhu výroby pitné vody obsahující náležitosti podle § 8 vyhlášky č. 428/2001 Sb. Pro tento plán platí stejný komentář jako pro plán kontrol míry znečištění odpadních vod podle stejné vyhlášky uvedený výše.

Působnost zákona o vodovodech a kanalizacích končí dopravením vody ke spotřebiteli. Kvalita vody dodávané spotřebiteli se již řídí zákonem č. 258/2000 Sb., o ochraně veřejného zdraví a o změně některých souvisejících zákonů, ve znění pozdějších předpisů a vyhláškou č. 252/2004 Sb., kterou se stanoví hygienické požadavky na pitnou a teplou vodu a četnost a rozsah kontroly pitné vody, ve znění pozdějších předpisů. Odběry a rozborů vzorků pitných vod u spotřebitele může provádět kromě laboratoří s osvědčením o akreditaci nebo s osvědčením o správné činnosti laboratoře provádět také držitel autorizace podle zákona o ochraně veřejného zdraví. Prováděcí vyhláška definuje úplné a krácené rozborů pitných vod, stanoví minimální četnost odběru a rozborů vzorků a další požadavky na odběr vzorků, např. na výběr míst, kde se vzorky odebírají. Zvláštním požadavkům na odběr vzorků pitné vody v dopravních prostředcích a výdejních automatech a ve zdrojích, z nichž se do nich dováží voda, se nebudeme věnovat.

Zákon o ochraně veřejného zdraví dále upravuje odběry a rozborů vzorků vod užívaných ke koupání. Podrobnosti v tomto případě stanoví vyhláška č. 238/2011 Sb., o stanovení hygienických požadavků na koupaliště, sauny a hygienické limity písku v pískovištích venkovních hracích ploch, ve znění pozdějších

předpisů. Postupy a pravidla jsou stanovena pro přírodní koupaliště, pro nádrže ke koupání a stavby povolené k účelu koupání vybavené systémem přírodního způsobu čištění vody ke koupání (tzv. biotopová koupaliště) a pro umělá koupaliště a sauny. Odběry a rozborů pro tento účel může provádět držitel osvědčení o akreditaci, držitel osvědčení o správné činnosti laboratoře a držitel autorizace vydané podle zákona o ochraně veřejného zdraví. Mezi závaznými normami pro odběr vzorků není uvedena ČSN ISO 5667-14, resp. ČSN EN ISO 5667-14.

Z hlediska praxe vzorkaře je podstatné, že podle zákona o ochraně veřejného zdraví je provozování úpraven vod a vodovodů činnost epidemiologicky závažná. Fyzické osoby přicházející při pracovních činnostech v úpravárnách vod a při provozování vodovodů do přímého styku s vodou musí mít zdravotní průkaz a znalosti nutné k ochraně veřejného zdraví. Tyto znalosti je oprávněn při výkonu státního zdravotního dozoru prověřit příslušný orgán ochrany veřejného zdraví. Pokud podle rozhodnutí orgánu ochrany veřejného zdraví fyzická osoba znalosti nemá, nemůže vykonávat činnosti epidemiologicky závažné, a to do doby úspěšného složení zkoušky před komisí zřízenou příslušným orgánem ochrany veřejného zdraví. Vzorkař přicházející do styku s vyrobenou vodou tak sice nemusí prokazovat znalosti o ochraně veřejného zdraví předem, ale musí je mít. Za umožnění přímého styku s pitnou vodou (vstupu do komory vodojemu apod.) pouze vzorkařům splňujícím požadavky je jednoznačně odpovědný vlastník, resp. provozovatel vodovodu.

Problematicky vzorkování vod se ještě dotýká vzorkování kalů v čistírnách odpadních vod. Zde se kromě již zmíněné vyhlášky č. 428/2001 Sb. uplatní zejména zákon o odpadech a jeho prováděcí vyhláška č. 437/2016 Sb., o podmínkách použití upravených kalů na zemědělské půdě a změně vyhlášky č. 383/2001 Sb., o podrobnostech nakládání s odpady a změně vyhlášky č. 341/2008 Sb., o podrobnostech nakládání s biologicky rozložitelnými odpady a o změně vyhlášky č. 294/2005 Sb., o podmínkách ukládání odpadů na skládky a jejich využívání na povrchu terénu a změně vyhlášky č. 383/2001 Sb., o podrobnostech nakládání s odpady (vyhláška o podrobnostech nakládání s biologicky rozložitelnými odpady).

Pouze pro úplnost zmíníme také zákon č. 110/1997 Sb., o potravinách a tabákových výrobcích a o změně a doplnění některých souvisejících zákonů, ve znění pozdějších předpisů a vyhlášku č. 275/2004 Sb., o požadavcích na jakost a zdravotní nezávadnost balených vod a o způsobu jejich úpravy, ve znění pozdějších předpisů. Tyto předpisy upravují kontrolu kvality balené vody. Této problematice se příspěvek nevěnuje.

Z uvedeného přehledu je zcela zřejmé, že právní předpisy obsahují požadavky na technické provedení odběru, např. typ vzorku, četnost vzorkování apod. a dále odkazy na příslušné technické normy. Kvalita odběru a rozboru vzorků je zajištěna požadavkem na prokázání kvalifikace laboratoře, která tyto činnosti zajišťuje. Žádný z uvedených předpisů neobsahuje specifické požadavky na kvalifikaci vzorkařů.

POŽADAVKY NA KVALIFIKACI A VZDĚLÁNÍ VZORKAŘE V NORMĚ ČSN EN ISO/IEC 17025:2005

Základní požadavky na kvalifikaci vzorkařů vycházejí z normy ČSN EN ISO/IEC 17025:2005 Posuzování shody – Všeobecné požadavky na způsobilost zkušebních a kalibračních laboratoří. Požadavky jsou uvedeny v kapitole 5.2 společně pro všechny osoby pracující v laboratoři včetně vzorkařů. Laboratoř musí stanovit požadavky na kvalifikaci (vzdělání, praxe, speciální školení) a další vzdělávání všech osob. V normě nejsou určeny minimální požadavky, laboratoř si je nastavuje sama s ohledem na rozsah vykonávaných činností a zvolenou úroveň musí obhájit před akreditačním orgánem.

POŽADAVKY NA KVALIFIKACI A VZDĚLÁNÍ VZORKAŘE V NORMĚ ČSN EN ISO 5667-14:2017

V novém vydání normy ČSN EN ISO 5667-14 Kvalita vod – Odběr vzorků – Část 14: Návod pro prokazování a řízení kvality odběru vzorků vod a manipulace s nimi z března 2017 jsou nově definovány požadavky na výcvik pracovníků odebírajících vzorky.

Vzorkaři mají mít ukončený výcvik, např. ukončené odborné vzdělání pro chemického laboranta nebo specialistu pro technologii odpadních vod. Požadován je počáteční pracovní výcvik a pravidelné školení vzorkařů. Účast na interním nebo externím školení má být dokumentována.

Všichni vzorkaři mají projít důkladným výcvikem, který má zahrnovat, pokud je to důležité, a) principy a praxi v oboru vodárenství a distribuce vody, b) principy a praxi hygieny ve vodárenství, c) základní znalosti v oboru např. hydrochemie či mikrobiologie, d) znalosti o citlivosti dodávané vody vůči znečištění, včetně případových studií skutečných událostí, s důrazem na fekální kontaminaci, e) zkušenosti ve všech aspektech odběru vzorků, f) zkušenosti s laboratorními technikami pod dozorem, kdy se očekává, že pracovníci provádějí analytická stanovení nebo obsluhují online monitorovací zařízení, g) prostudování této části normy a příslušných kapitol citovaných norem, h) celý obsah příručky k odběru vzorků, se zvláštním důrazem na identifikaci a bezpečné zvládnutí možných nebezpečí nebo předcházení jim.

Výkonnost všech vzorkařů se má pravidelně, minimálně jednou za rok prověřovat.

KVALIFIKAČNÍ POŽADAVKY V SOUČASNÉ PRAXI LABORATOŘÍ

V rámci řešení projektu TD03000017 Kritéria a požadavky na způsobilost osob oprávněných ke vzorkování vod byl proveden průzkum mezi vzorkaři akreditovaných laboratoří zaměřený na otázky bezpečnosti práce při vzorkování vod a na kvalifikační požadavky kladené na vzorkaře. Ze 168 došlých odpovědí všichni neodpověděli na otázky týkající se kvalifikace vzorkaře, proto počty jednotlivých odpovědí na konkrétní odpovědi nemusí souhlasit s počtem respondentů. Výsledky dále mohou být částečně ovlivněny tím, že za některé laboratoře mohlo odpovědět více vzorkařů a vzhledem k anonymitě respondentů nelze odpovědi popisující situaci ve stejné laboratoři sloučit.

Jednotlivé laboratoře požadují podle respondentů v 74 případech nejméně střední nebo střední odborné vzdělání bez maturity, v 81 případech úplně střední s maturitou, ve čtyřech případech vyšší odborné nebo vysokoškolské bakalářské a v jednom případě vysokoškolské magisterské.

Délka požadované praxe u nastupujícího vzorkaře se pohybuje od žádné praxe až po tři roky praxe (tato nejvyšší hodnota se objevila v 29 odpovědích). Respondenti vcelku často kladli větší důraz na kvalitu vstupního školení a výcviku než na předchozí praxi.

Před zařazením pracovníka na pozici vzorkaře vod vyžadují laboratoře interní zaškolení vedoucím nebo manažerem v 75 případech, externí školení nebo seminář ve 33 případech a externí kurz zakončený zkouškou a vydáním osvědčení ve 47 případech.

Podle 22 odpovědí laboratoře nevyžadují pravidelné školení vzorkařů. Čtyři respondenti uvádějí školení jednou za půl roku, 41 jednou ročně, 33 jednou za dva roky, 25 jednou za tři roky a 10 jednou za 5 let. V řadě odpovědí byla rozlišena větší četnost interních školení a méně častá účast na externích kurzech.

Externí kurz zakončený zkouškou zajišťuje například VÚV TGM, v. v. i. Jde o kurz vzorkování pro pracovníky vodohospodářských a kontrolních laboratoří. CS Lab spol. s r. o. nabízí školení Vzorkování pitných vod a vod ke koupání a Vzorkování odpadních vod a kalů. K udělování personálního certifikátu Manažer vzorkování vod je akreditována společnost CERT ACO.

KVALIFIKAČNÍ POŽADAVKY V NÁRODNÍ SOUSTAVĚ POVOLÁNÍ A V NÁRODNÍ SOUSTAVĚ KVALIFIKACÍ

K úvahám o potřebné kvalifikaci vzorkařů lze využít i veřejně dostupné databáze Národní soustava povolání (dále jen NSP; dostupná na webovém portálu www.nsp.cz) a Národní soustava kvalifikací (dále jen NSK; dostupná na www.narodnikvalifikace.cz).

Národní soustava povolání je soustavně rozvíjený a na internetu dostupný katalog popisů povolání. Tvorba a aktualizace NSP je definovaná v § 6 zákona č. 435/2004 Sb., o zaměstnanosti, ve znění pozdějších předpisů. NSP je nástrojem pro zvýšení mobility pracovní síly na základě potřeb trhu práce, které identifikují zaměstnavatelé a odborníci z trhu práce. V této databázi jsou evidovány i tři pozice vztahující se k problematice vzorkování vod, a to vzorkař pitných vod (ID 102061), vzorkař odpadních vod (ID 102060) a chemik pro vzorkování (ID 102812), včetně definování náplně práce. Vzorkař pitné vody provádí odběr vzorků pitné a surové vody na odběrných místech vodovodních řadů, zdrojů a úpraven vod. Vzorkař odpadních vod provádí odběr vzorků odpadních vod a kalů na odběrných místech kanalizace a čistíren odpadních vod. Chemik pro vzorkování provádí práce spojené s odběrem vzorků různých matic pro chemické a biologické analýzy a zajišťuje předání do laboratoře. Ačkoliv jsou tato povolání v NSP rozdělena, v praxi dochází při vzorkování vod k jejich prolínání a vzorkař v mnoha případech odebrá vzorky pitných i odpadních vod.

Základní kvalifikační předpoklady pro uvedená tři povolání jsou v NSP téměř identické a liší se pouze v detailu. Obecně lze říct, že podle NSP poskytuje nejvhodnější přípravu pro tuto pozici střední vzdělání s maturitní zkouškou, případně výučním listem v oboru aplikovaná analytická chemie, které jsou dle potřeby zaměstnavatele doplněny o kurzy vzorkování.

Detailnějším popisem a úrovní kvalifikace se zabývá Národní soustava kvalifikací. NSK je průběžně budovaný, státem podporovaný a občany i zaměstnavateli využitelný registr profesních kvalifikací existujících na pracovním trhu v ČR. Umožňuje zájemcům získat celostátně uznávané osvědčení o jejich profesní kvalifikaci. Rozvoj a implementaci Národní soustavy kvalifikací zajišťuje do roku 2015 stejnojmenný projekt MŠMT financovaný Evropským sociálním fondem a státním rozpočtem ČR.

Databáze NSK uvádí kvalifikační předpoklady pro dvě pracovní pozice vztahující se k problematice vzorkování vod, jsou to vzorkař odpadních vod (kód 36-078-H) a vzorkař pitné vody (kód 36-079-H). Databáze uvádí, jaké kvalifikační standardy musí osoba splňovat pro jednotlivé profese, jakým způsobem má být realizována zkouška způsobilosti, dále pak požadavky na odbornou způsobilost zkoušejících a v neposlední řadě samotné hodnocení zkoušky a nezbytné materiální a technické vybavení pro provedení zkoušky.

Z výše uvedeného průzkumu mezi laboratořemi vyplynulo, že většina laboratoří NSP a NSK nepoužívá a řada z nich o těchto nástrojích ani neví.

NOVÁ PRACOVNÍ POZICE S PŘEDBĚŽNÝM NÁZVEM CHEMIK PRO VZORKOVÁNÍ VOD A TEKUTÝCH KALŮ

Z analýzy pracovních pozic v NSP a NSK vyplynulo zjištění, že pozice vzorkař pitných vod a vzorkař odpadních vod jsou zaměřeny pouze úzce na specifickou oblast vzorkování (najdou uplatnění např. u velkého provozovatele vodovodů a kanalizací, kde se pracovník může zaměřit pouze na část vzorkování) a naopak pozice chemik pro vzorkování je navržena příliš obecně bez zaměření na problematiku odběru vzorků vod. Byla proto navržena nová pozice s předběžným (pracovním) názvem „chemik pro vzorkování vod a tekutých kalů“, jejíž navržené kvalifikační předpoklady umožňují, aby tato osoba uměla zpracovat program odběru vzorků pro různé typy vod a znala základní postupy odběru vzorků vod. Tato osoba se uplatní nejen při vlastním odběru vzorků, ale může též vzorkování organizovat a řídit. Kvalifikační standard pro tuto profesi zpracovaný obdobně jako jiné kvalifikační standardy NSK je jedním z výstupů řešeného projektu TAČR a po certifikaci bude zveřejněn.

ZÁVĚRY

Právní předpisy se vztahem ke vzorkování vod (vodní zákon, zákon o vodovodech a kanalizacích a zákon o ochraně veřejného zdraví a jejich prováděcí předpisy) a norma ČSN EN ISO/IEC 17025 nestanovily přesné požadavky na vzdělání a další kvalifikaci osob odebírajících vzorky vod (vzorkaře). V právních předpisech jsou stanoveny spíše technické požadavky na odběr vzorků (typ vzorku, četnost odběrů, způsob úpravy vzorku apod.) a kvalifikace laboratoře je řešena odkazem na normu ČSN EN ISO/IEC 17025. Tato norma řeší komplexně prokazování způsobilosti zkušebních laboratoří a kvalifikace a další výcvik vzorkařů je součástí požadavků na všechny osoby pracující v laboratoři. Požadovanou úroveň vzdělání a dalšího výcviku tak nastavovala každá laboratoř individuálně podle svých potřeb a toto nastavení musela být schopna obhájit před akreditačním orgánem.

Významný posun představuje nové vydání normy ČSN EN ISO 5667-14:2017 Kvalita vod – Odběr vzorků – Část 14: Návod pro prokazování a řízení kvality odběru vzorků vod a manipulace s nimi, kde jsou definovány požadavky na vzdělání a výcvik vzorkařů. Tyto požadavky je třeba vnímat jako závazné minimálně v případech, kdy předpisy upravující odběr vzorků na tuto normu odkazují. Laboratoře tak jsou nově povinny nejen zajistit výcvik vzorkařů, ale také pravidelně prověřovat jejich znalosti.

Z praktického hlediska lze doporučit rozlišení dvou úrovní kvalifikace. Osoba zpracovávající programy odběru vzorků a řídicí vzorkování musí mít přehled nejen o postupech odběru vzorků a manipulace s nimi, ale rovněž o právních předpisech stanovujících závazné postupy při této činnosti. Naproti tomu u vzorkaře, který odebírá vzorky podle schváleného programu, postačí znalost používaných postupů a zkušenost, která mu umožní identifikovat odchylky od běžného stavu, které by mohly mít vliv na výsledný vzorek (změny v režimu provozu zdroje, neobvyklé změny průtoků apod.). U takového vzorkaře není rozhodující chemické nebo technologické vzdělání předpokládané normou, ale za důležitější považujeme praktické znalosti získané činností ve spolupráci se zkušeným vzorkařem.

PODĚKOVÁNÍ

Príspevek vznikl v rámci řešení projektu TD03000017 Kritéria a požadavky na způsobilost osob oprávněných ke vzorkování vod. Projekt byl realizován za finanční spoluúčasti TA ČR.

POTŘEBUJEME VZOREK TYPU C?

Jan Vilímec¹, Alena Nižnanská²

¹Pražské vodovody a kanalizace a.s., Ke Kablu 971, 102 00 Praha 10,
e-mail: jan.vilimec@pvk.cz

²CSlab spol. s r.o., Bavorská 856, 150 00 Praha 5
e-mail: niznanska@cslab.cz

ÚVOD

Odběry vzorků odpadních vod se dříve prováděly jednodušším způsobem než v současnosti. Ještě v nařízení vlády 171/1992 Sb. [1] se v § 5 odst. 1 popisoval odběr vzorků odpadní vody následujícím způsobem: jedná se o „směsný vzorek vypouštěných vod, získaný během osmi hodin sléváním stejných objemů vypouštěných vod odebíraných v intervalu nejdéle jedné hodiny, popřípadě automatickým odběrným zařízením. Časové rozmezí kontrolního sledování určí vodohospodářský orgán s přihlédnutím k režimu vypouštění vod ze zdroje znečištění.“ Teprve s vydáním zákona 58/1998 Sb. [2] o poplatcích za vypouštění odpadních vod do vod povrchových a prováděcí vyhlášky k tomuto zákonu 47/1999 Sb. [3] platné od 11. 3. 1999 se zavádějí nové typy odebíraných vzorků. V příloze 2 této vyhlášky jsou uvedeny typy vzorků A), B) a C) – vzorek typu C je definován jako **24hodinový směsný vzorek získaný sléváním 12 objemově průtoku úměrných dílčích vzorků odebíraných v intervalu 2 hodin**. Ve všech následujících legislativních předpisech (vyhláška 428/2001 Sb., vyhláška 293/2002 Sb., nařízení vlády 61/2003 Sb.) zůstávaly definice vzorků typů A, B a C nezměněny.

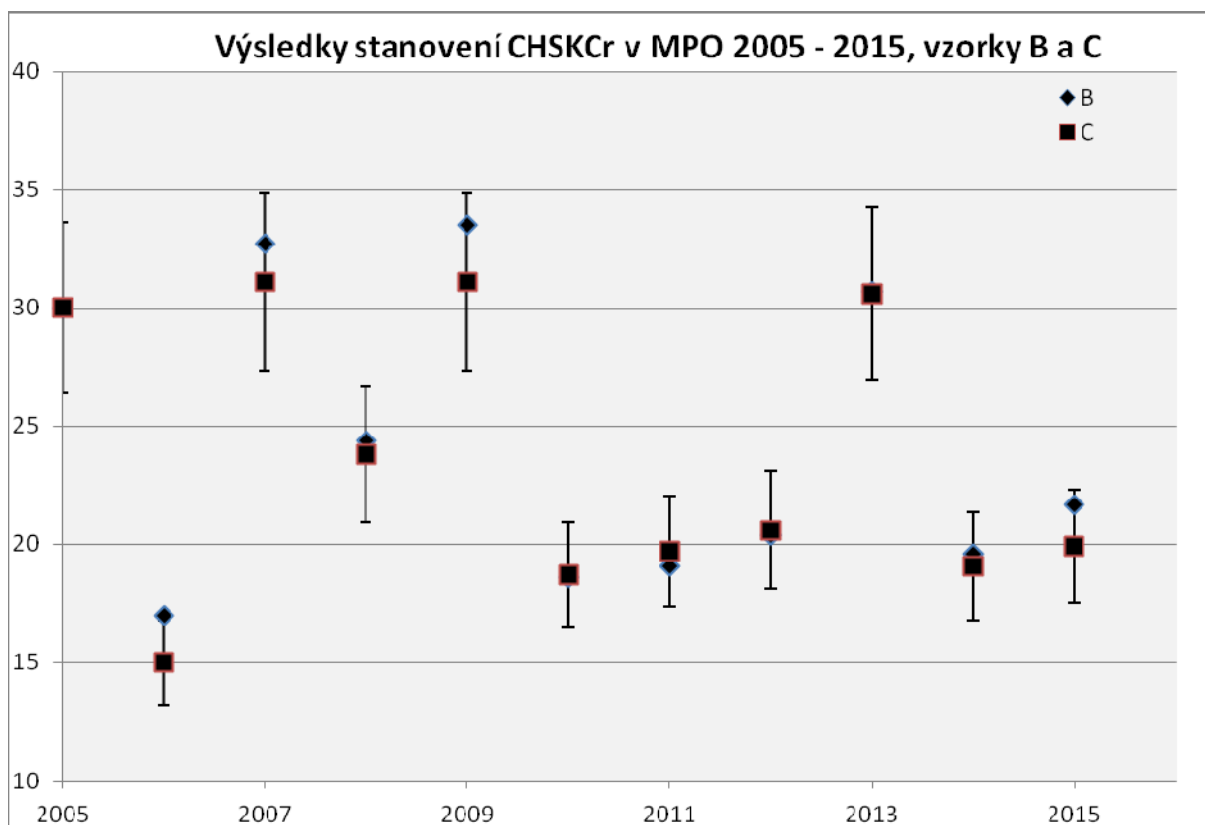
Od roku 2002 se postupně rozvíjel systém vnější kontroly vzorkování prostřednictvím mezilaboratorních porovnávání odběrů (MPO) zaváděný firmou CSlab spol. s r.o. Při prvních akcích se odebíral směsný vzorek typu B, od roku 2004 přibyl vzorek typu A a od roku 2005 i vzorek typu C. Každá zúčastněná vzorkovací skupina/laboratoř provádí samostatně odběr příslušných typů vzorků, odebrané vzorky nechá analyzovat ve své laboratoři a výsledky se vyhodnocují obdobně jako při běžném zkoušení způsobilosti. Pokud laboratoř dosahuje dobrých výsledků při klasickém zkoušení způsobilosti a při MPO naměří jiné výsledky než ostatní laboratoře, může být takový rozdíl způsoben chybou při vzorkování, špatným umístěním odběrového koše vzorkovače či jinou chybou při odběru vzorků.

Při diskusích nad způsoby odběru vzorku typu C během MPO 1/2005 na ČOV Karlovy Vary byla zjištěna možnost různého výkladu výše uvedené tučně zvýrazněné definice. Proto bylo ještě v roce 2005 vydáno stanovisko odborné skupiny Analýza a měření Asociace čistírenských expertů [4], které doporučilo definici vzorku typu C upravit tak, aby byla vyloučena taková možnost odběru vzorku typu C, kdy se odebírá dílčí vzorek o objemu úměrném součtu impulsů z průtokoměru za celou dobu 2 hodin od posledního odběru (čili objem odebraného dílčího vzorku je úměrný objemu protečenému za 2 hodiny). Tento přístup pak byl v roce 2006 prosazen i při tvorbě novely nařízení vlády 61/2003 Sb., kdy v textu novely vydané jako NV 229/2007 Sb. [5] byla definice vzorku typu C upravena takto: **24 hodinový směsný vzorek získaný sléváním 12 dílčích vzorků odebíraných v intervalu 2 hodin o objemu úměrném aktuální hodnotě průtoku v době odběru dílčího vzorku**. I v dalších novelizacích NV (23/2011 Sb., 401/2015 Sb.) zůstala tato definice zachována, jen v NV 143/2012 Sb. příloze 3 zůstala zachována stará nepřesná definice (tato příloha bohužel neprošla připomínkovým řízením).

SROVNÁNÍ VÝSLEDKŮ VZORKŮ TYPU B A C

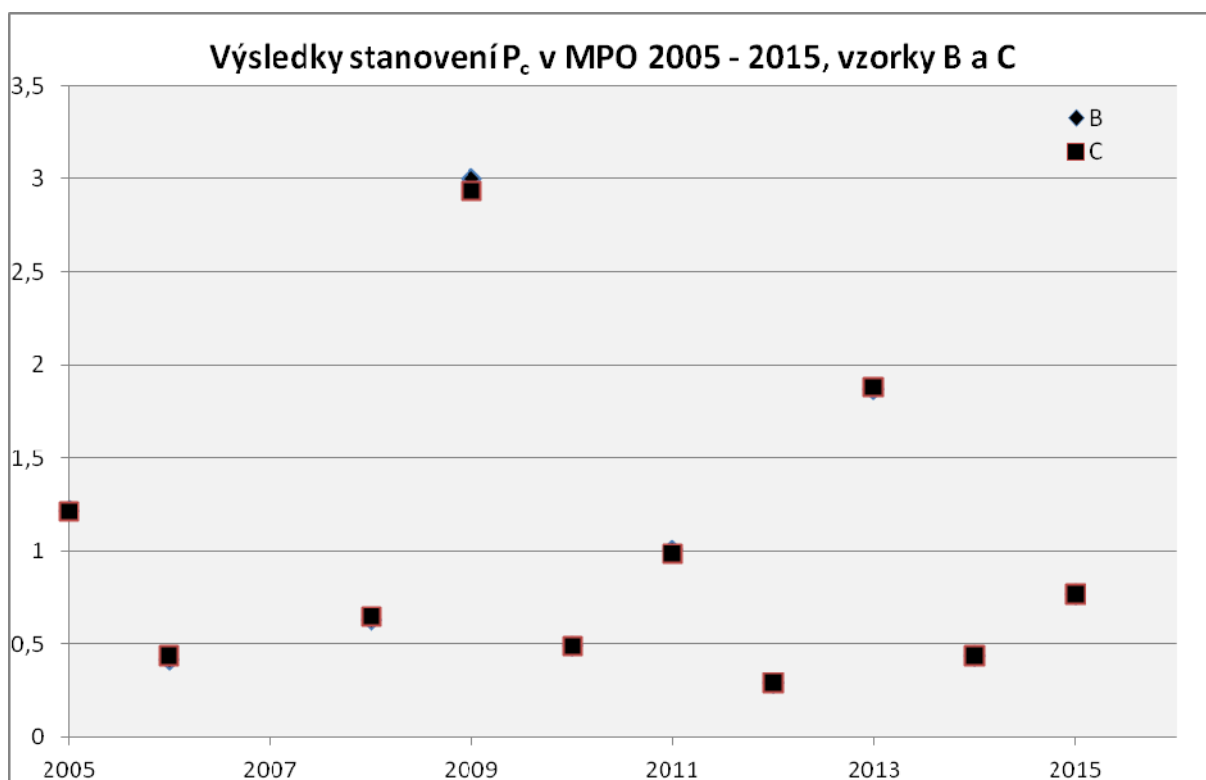
V závěrečných zprávách MPO pořádaných CSLab spol. s r.o. se uvádí srovnání průměrných výsledků vzorků typu A, B a C pro daný vzorkovaný profil. Jedná se o průměry dodaných výsledků zúčastněných laboratoří po vyloučení odlehlých. Při zběžném pohledu je zřejmé, že mezi výsledky vzorků typu B a C bývá pro většinu ukazatelů minimální rozdíl. Provedli jsme dlouhodobé srovnání výsledků těchto dvou typů vzorků pro období 2005 – 2015. Obvykle se v jednom roce odebírá na jedné akci přítok na ČOV za hrubým předčištěním a na druhé odtok vyčištěných odpadních vod. Srovnání bylo proto provedeno zvlášť pro odtoky (vyčištěná OV) a pro přítoky (surová OV). Jednalo se vesměs o komunální ČOV s více či méně výrazným podílem čistěných průmyslových odpadních vod.

Odtoky vyčištěných OV

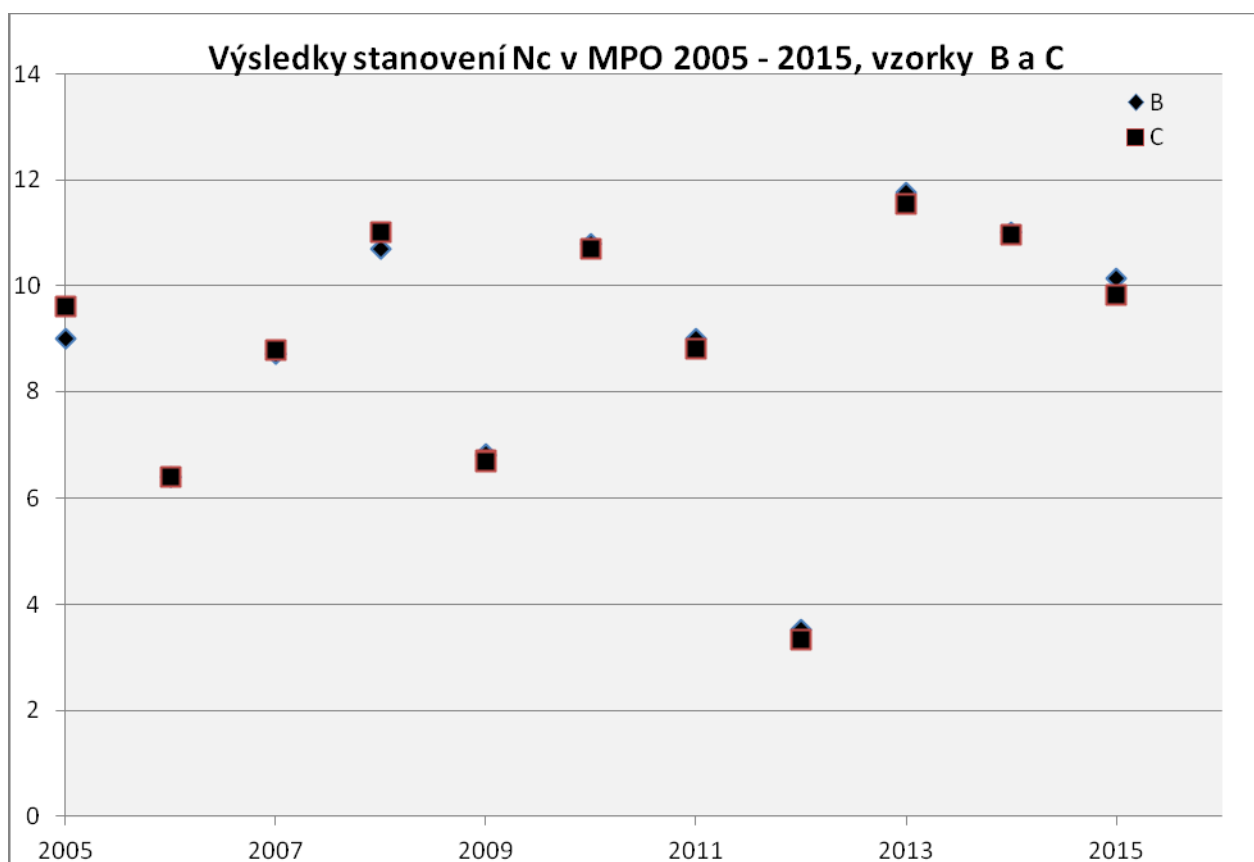


Obrázek 1 Srovnání výsledků stanovení CHSKCr ve vzorcích odtoků ČOV na MPO v letech 2005 – 2015

- **CHSKCr:** rozdíly mezi průměrnými výsledky vzorků typu B a C jsou znázorněny v grafu na obr. 1. Obvykle nepřevyšují běžnou nejistotu stanovení CHSKCr (zde zvolena 12 %). Výsledky vzorku typu C jsou opatřeny chybovými úsečkami pro tuto nejistotu a je zjevné, že v žádném roce není rozdíl mezi průměrnými výsledky vzorků typu B a C vyšší. Dokonce v letech 2005, 2010, 2012 a 2013 se tyto hodnoty překrývají, přitom se často jednalo o ČOV po rekonstrukci, na nichž se koncentrace CHSKCr v odtoku pohybovaly mezi 20 – 30 mg/l.
- **Celkový fosfor:** srovnání průměrných výsledků stanovení celkového fosforu ve vzorcích typu B a C je uvedeno na obr. 2. V tomto případě nebylo nutné použít chybové úsečky, protože výsledky vzorků typu B a C se překrývají – obvykle se v odtocích vyskytuje až 90 % podíl rozpuštěného o-fosforečnanového fosforu. Většina výsledků se přitom pohybuje do 1 mg/l.



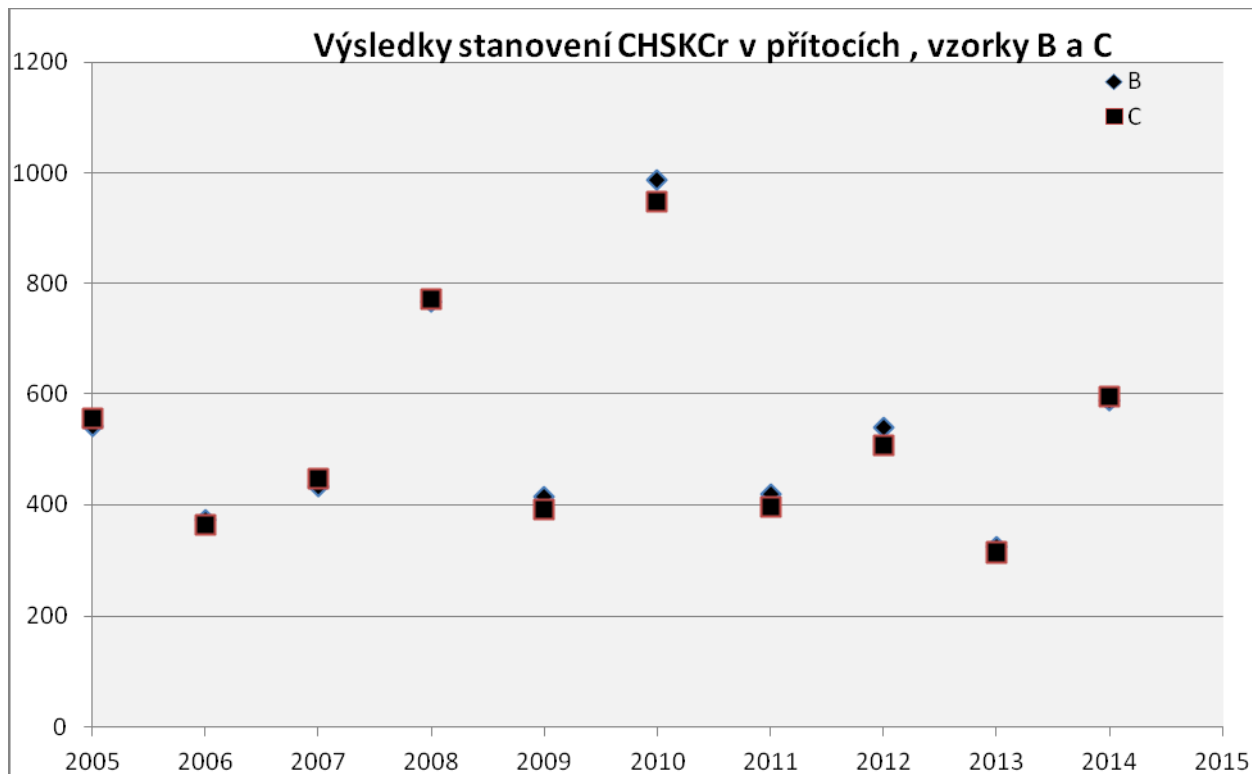
Obrázek 2 Srovnání výsledků stanovení celkového fosforu ve vzorcích odtoků ČOV na MPO v letech 2005 – 2015



Obrázek 3 Srovnání výsledků stanovení celkového dusíku ve vzorcích odtoků ČOV na MPO v letech 2005 – 2015

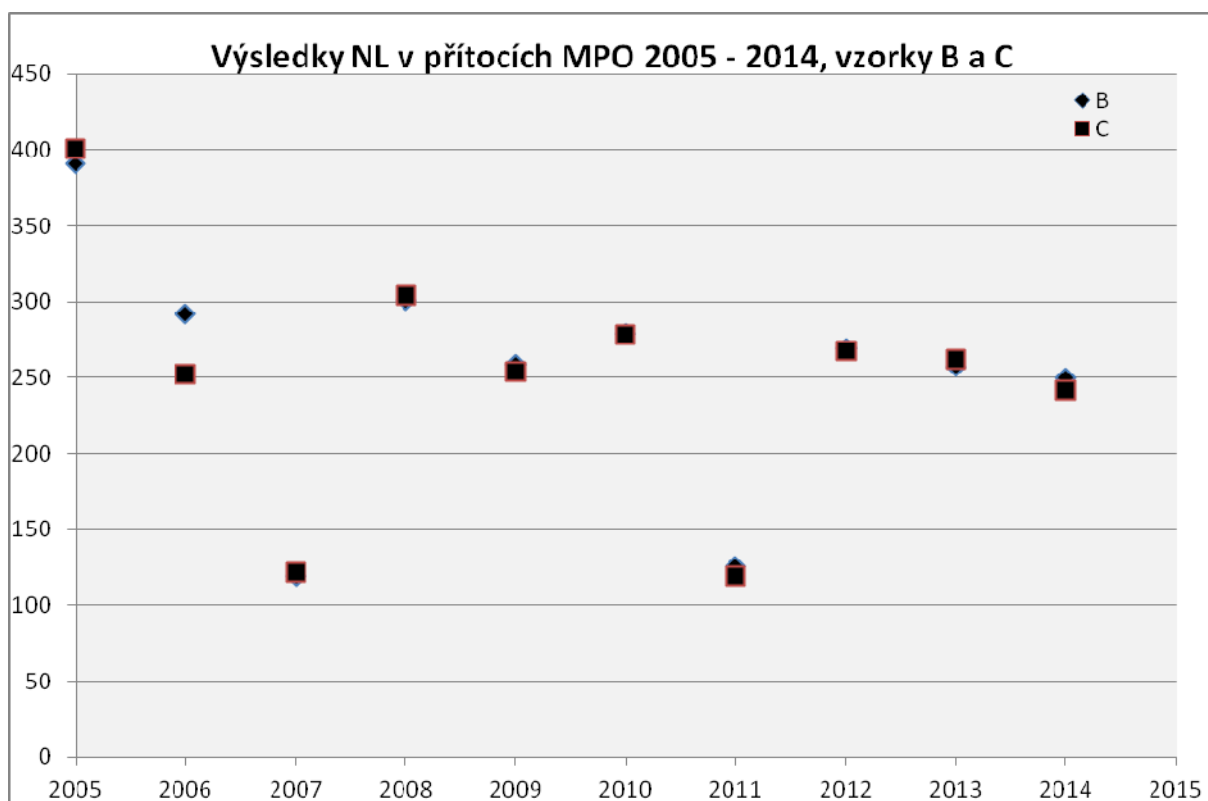
- **Celkový dusík:** u tohoto ukazatele je prakticky nulové ovlivnění výsledků podílem částic ve vzorku. Srovnání průměrných výsledků vzorků typu B a C je uvedeno na obr. 3. Ani v tomto případě nebylo nutné použít chybové úsečky, protože výsledky vzorků typu B a C se většinou překrývají. Největší rozdíl výsledků vzorků typu B a C při MPO v roce 2005 činil 6,8 % při obvyklé nejistotě stanovení celkového dusíku 10 – 15 %.

Přítoky surových OV

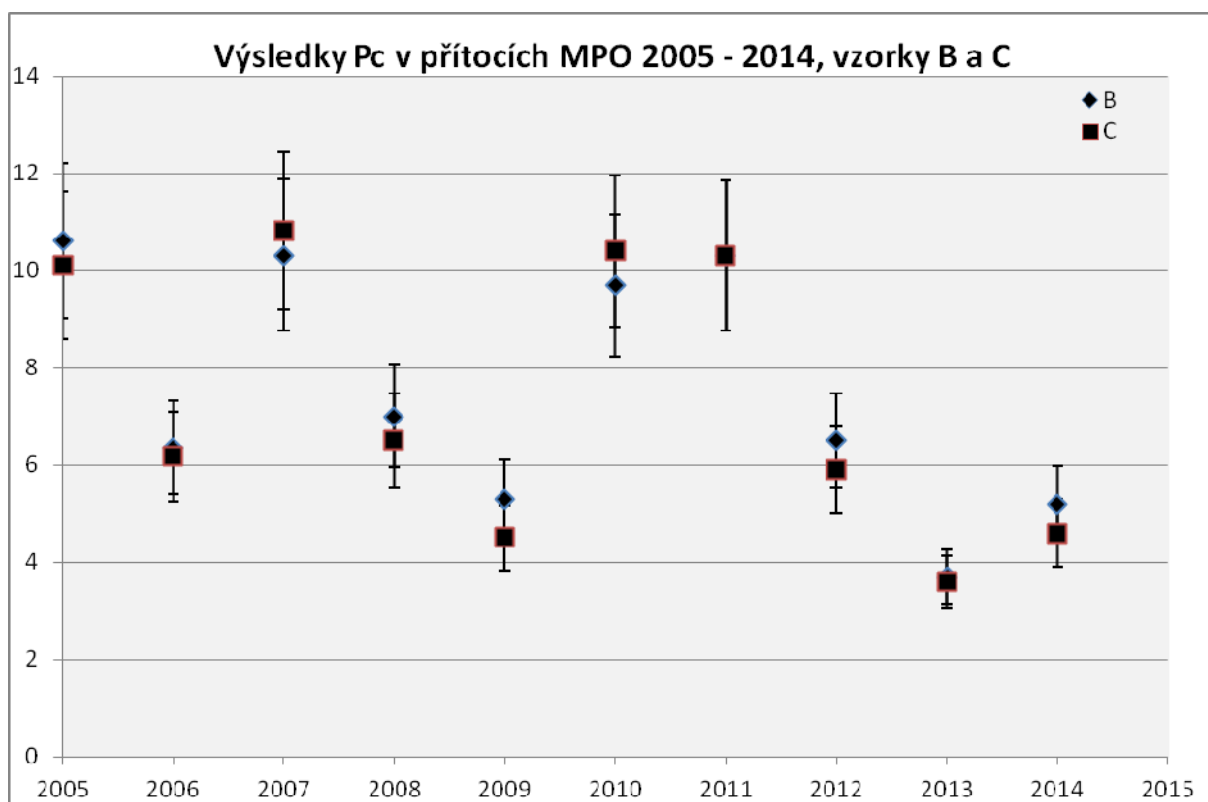


Obrázek 4 Srovnání výsledků stanovení CHSKCr ve vzorcích přítoků na ČOV v MPO v letech 2005 – 2014

- **CHSKCr:** rozdíly mezi průměrnými výsledky vzorků typu B a C jsou znázorněny v grafu na obr. 4. Rozdíly opět nepřevyšují běžnou nejistotu stanovení CHSKCr (12 %). Dobrá shoda výsledků ukazuje, že i přes výrazný vliv množství pevných částic ve vzorku odebírají vzorkovací skupiny pro oba typy vzorků prakticky shodné směsné vzorky. Vysoké hodnoty při odběru na ČOV v roce 2010 jsou způsobeny velkým podílem rozpuštěné CHSKCr.
- **Nerozpuštěné látky:** srovnání průměrných výsledků stanovení nerozpuštěných látek ve vzorcích typu B a C je uvedeno na obr. 5. Obvykle se průměrné hodnoty pro oba typy vzorků překrývají, největší rozdíl ve výsledcích byl zjištěn v roce 2006 (13,7 %, nejistota stanovení nerozpuštěných látek se přitom může pohybovat kolem 15 a více %), kdy se vzorkovalo na problematickém odběrovém místě. I zde jsou tedy odebírány prakticky shodné vzorky typu B a C, i když vliv množství částic je pro tento ukazatel nejvýznamnější.

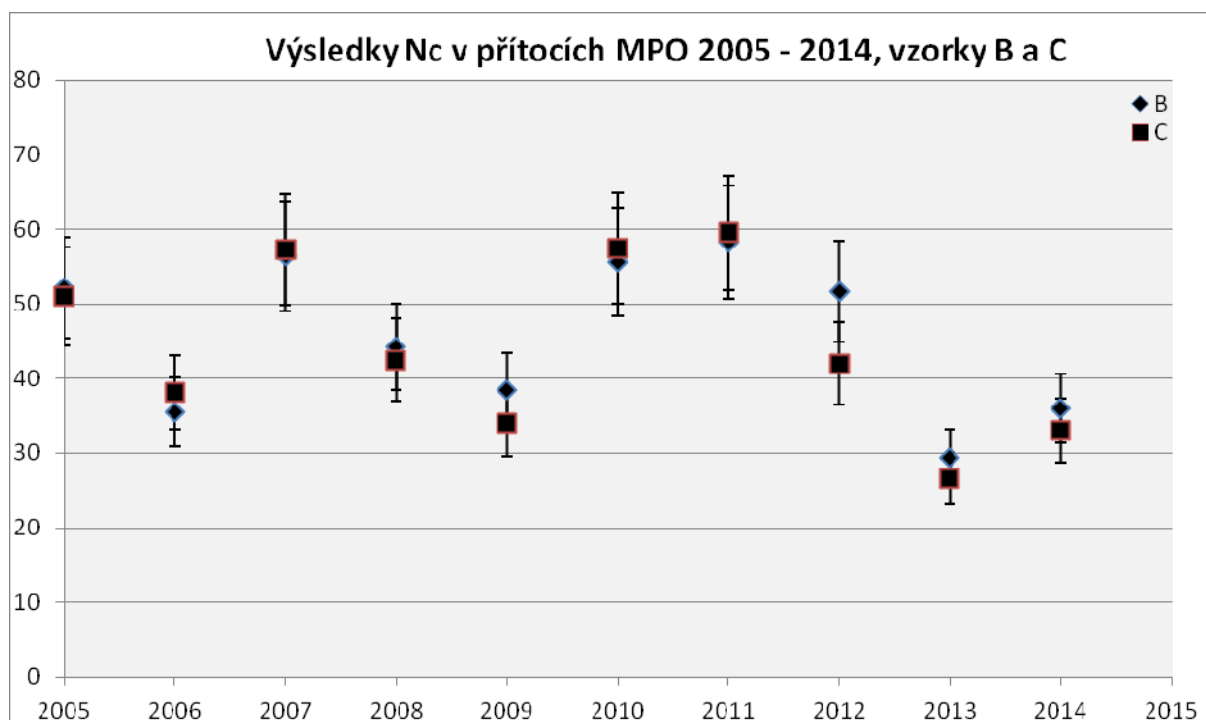


Obrázek 5 Srovnání výsledků stanovení nerozpuštěných látek ve vzorcích přítoků na ČOV v MPO v letech 2005 – 2014



Obrázek 6 Srovnání výsledků stanovení celkového fosforu ve vzorcích přítoků na ČOV v MPO v letech 2005 – 2014

- **Celkový fosfor:** srovnání průměrných výsledků stanovení celkového fosforu ve vzorcích přítoků typu B a C je uvedeno na obr. 6. Výsledky vzorků typu B i C jsou opatřeny chybovými úsečkami pro nejistotu 15 % a vždy se vzájemně překrývají, i když v letech 2009 a 2014 jsou rozdíly mezi výsledky výraznější než na jiných ČOV. Nejistoty stanovení se ovšem u tohoto ukazatele pohybují mezi 12 – 20 %. V letech 2006, 2011 a 2013 jsou pak rozdíly mezi výsledky vzorků B a C minimální – do 3 %.



Obrázek 7 Srovnání výsledků stanovení celkového dusíku ve vzorcích přítoků na ČOV v MPO v letech 2005 – 2014

- **Celkový dusík:** pro tento ukazatel je minimální ovlivnění výsledků podílem částic ve vzorku, přesto jsou rozdíly výsledků vzorků typu B a C někdy vyšší než u jiných ukazatelů. Srovnání průměrných výsledků vzorků typu B a C je uvedeno na obr. 7, jsou použity chybové úsečky pro nejistotu 13 %. Největší rozdíl výsledků vzorků typu B a C při MPO v roce 2012 činil 18 % při obvyklé nejistotě stanovení celkového dusíku 10 – 15 %. Vyšší rozdíly výsledků mohou být také způsobeny často používanou kombinací metod stanovení Kjeldahlova dusíku a sumy stanovení oxidovaného dusíku, ne postupem odběru vzorku.

ZÁVĚR

Z desetileté řady srovnání výsledků vzorků typu B a C při MPO vyplývá, že pro všechny zásadní ukazatele, jejichž koncentrace závisí na obsahu částic ve vzorku, jsou výsledky vzorků B a C srovnatelné. U legislativně významných vzorků odtoků z ČOV, kde je podíl částic zanedbatelný, jsou rozdíly mezi výsledky vzorků typu B a C zcela nepatrné. Obecně je však dvouhodinový interval mezi odběry dílčích vzorků příliš dlouhý, nemusí se tak podchytit kolísání koncentrací v odebírané OV způsobené špičkovým nárůstem znečištění nebo změnou průtoku během této doby.

Vzhledem k problémům s odběrem vzorku typu C (nutnost napojení na průtokoměr, nejčastější dodatečné slévání vzorků podle dat o průtoku, které nemusí být vždy provedeno dobře) by bylo vhodné vzhledem k dobré srovnatelnosti výsledků vzorků obou typů uvažovat o zrušení vzorku typu C. Pokud bychom ho však měli nahradit vzorkem typu B, budou výsledky sice srovnatelné, neodstraníme ale nevýhodnou dlouhou dobu mezi odběry dílčích vzorků. Jako řešení by bylo možné zavést zásadní změnu, a sice vzorek zcela jiného typu (s názvem např. D), kdy by se po dobu 24 hodin odebíral každých 15 minut dílčí vzorek o stejném objemu. Celkem by se za 24 hodin odebralo 96 dílčích vzorků stejného objemu. Takový typ směsného vzorku by mnohem lépe podchytil kolísání koncentrací na přítoku i odtoku z ČOV. Podle informací dodavatelů automatických vzorkovačů [6] jsou přístroje vyráběné v USA již z výroby nastavené na tento způsob odběru (96 dílčích vzorků/24 hodin), nejedná se tedy o žádný nový objev.

Pro dnešní moderní přístroje pro odběr vzorků odpadních vod by takový způsob odběru (D) nepředstavoval žádný problém. Výsledky rozborů vzorků odpadních vod získaných tímto způsobem by měly vyšší vypovídací hodnotu, protože by věrohodněji odrážely skutečnou situaci ve sledovaném toku odpadní vody. Již dnes je

vhodné tento způsob odběru používat například u některých problematických producentů odpadních vod vypouštějících do stokové sítě, protože u nich může docházet k vypouštění špičkových koncentrací znečišťujících látek během krátkého časového období. Odborná skupina Analytika a měření CzWA se nyní pokusí o prosazení tohoto typu vzorku do české legislativy.

SEZNAM LITERATURY

- [1] Nařízení vlády 171/1992 Sb., kterým se stanoví ukazatele přípustného znečištění vod.
- [2] Zákon č.: 58/1998 Sb. o poplatcích za vypouštění odpadních vod do vod povrchových.
- [3] Vyhláška MŽP, kterou se provádí zákon č. 58/1998 Sb., o poplatcích za vypouštění odpadních vod do vod povrchových 47/1999 Sb.
- [4] Doporučení OS Analytika a měření AČE ČR k odběru vzorků typu „C“. Vodní hospodářství **55**, 9/2016, str. 263.
- [5] Nařízení vlády, kterým se mění nařízení vlády 61/2003 Sb., o ukazatelích a hodnotách přípustného znečištění povrchových vod a odpadních vod, náležitostech povolení k vypouštění odpadních vod do vod povrchových a do kanalizací a o citlivých oblastech 229/2007 Sb.
- [6] Povýšilová M.: ústní sdělení.

ZABEZPEČENÍ KVALITY DAT V RÁMCI MEZINÁRODNÍ SPOLUPRÁCE PŘI MONITORINGU POVRCHOVÝCH VOD

Jiří Medek, Petr Dolének, Pavel Hájek, Stanislav Král

Povodí Labe, státní podnik, Víta Nejedlého 951, 500 03 Hradec Králové 3, E-mail: medek@pla.cz

1. ÚVOD

Nedílnou součástí monitorovacích programů by měla být opatření k zabezpečení kvality produkovaných dat s cílem zabezpečit maximální možnou srovnatelnost v prostoru a čase. Jedině tak lze totiž z monitoringu vyvozovat relevantní závěry týkající jak celkového hodnocení stavu vodních útvarů, povrchových vod a hydrosféry obecně, tak výskytu jednotlivých látek včetně látek uvedených v národní či mezinárodní legislativě. Význam těchto opatření narůstá s narůstajícím rozsahem monitoringu, což je patrné u monitoringů zajišťovaných laboratorními z různých zemí, kdy nelze použít zcela identické postupy, neboť laboratoře musí respektovat normy, doporučení, zvyklosti a technické možnosti, které se v jednotlivých zemích mohou lišit. Příkladem takových programů je monitoring přeshraničních povrchových vod s Německem či Polskem, který je v gesci příslušných dvojstranných komisí pro hraniční vody. Ještě rozsáhlejší a komplikovanější je monitoring evropsky významného mezinárodního povodí Labe podle Mezinárodního programu měření Labe, který zajišťuje Mezinárodní komise pro ochranu Labe a do kterého je zapojena celá řada českých a německých laboratoří. Výchozím předpokladem zabezpečení kvality je skutečnost, že všechny zapojené laboratoře mají zavedený systém managementu kvality podle mezinárodní normy EN ISO/IEC 17025 v aktuálním znění, zpravidla posouzený nezávislým dozorovým orgánem. Přesto je potřeba průběžně ověřovat srovnatelnost výsledků, zejména pravidelným porovnáváním naměřených dat, interkalibracemi či společnou účastí v mezilaboratorních porovnávání zkoušek. Zvláštní kategorii potom představují terénní experimenty společných odběrů vzorků, kdy si každá laboratoř za srovnatelných podmínek provádí odběr, předúpravu a následné analýzy vzorků svými standardními postupy, přičemž se jedná o reálné vzorky povrchových vod, případně sedimentů z dané lokality.

2. VZÁJEMNÁ POROVNÁVÁNÍ VÝSLEDKŮ

V rámci mezinárodní spolupráce dochází k pravidelnému porovnávání výsledků analýz získaných paralelně ve více laboratořích. Příkladem je porovnávání výsledků získaných podle Mezinárodního programu měření Labe ze společně odebraných vzorků v hraničním bilančním profilu Labe – Schmilka/Hřensko, na kterém se podílí laboratoře Povodí Labe, státního podniku a saská laboratoř Státní provozní společnosti pro životní prostředí a zemědělství (Staatliche Betriebsgesellschaft für Umwelt und Landwirtschaft). Výsledky analýz obou laboratoří se kvartálně vyměňují a zpracovávají do společných tabulek, takže laboratoře mohou operativně reagovat na případné nápadné rozdíly a operativně přijímat opatření. Tyto tabulky se potom každoročně sumarizují do porovnávací tabulky pro daný rok, která se spolu s odborným komentářem předává odborným grémiím Mezinárodní komise pro ochranu vod pro další využití, resp. pro archivaci. V mezinárodních zprávách o jakosti vody v Labi byly dosud uváděny pro tento hraniční profil jen německé výsledky, české výsledky byly získávány paralelně pro národní využití a dále jako forma zabezpečení kvality. V současnosti se připravuje metodika získání společných „sjednocených“ výsledků, které budou vznikat z naměřených hodnot obou stran. Obdobný postup je volen při porovnávání naměřených výsledků na česko-polských hraničních vodách. Ze vzájemně vyměňovaných výsledků se zpracovávají společné „sjednocené“ výsledky, které potom slouží pro potřeby komise pro hraniční vody. Z příslušných tabulek je patrná míra shody u jednotlivých sledovaných ukazatelů mezi českou a polskou laboratoří. Vedle těchto pravidelných a dlouhodobých aktivit probíhají v případě potřeby dvoustranná porovnání či interkalibrace, což se týká např. sledování nově zavedených ukazatelů či harmonizace používaných metod.

3. TERÉNNÍ EXPERIMENTY SPOLEČNÉHO ODBĚRU VZORKŮ VODY

3.1. Historie společných odběrů pořádaných Mezinárodní komisí pro ochranu Labe

Společné odběry povrchových vod v rámci aktivit Mezinárodní komise pro ochranu vod mají tradici již 10 let. První akcí tohoto druhu byl společný odběr labské vody v hraničním profilu Labe – Schmilka v září 2007, kdy byly k pravidelnému odběru zajišťovanému českou a saskou laboratoří přizvány další české a německé laboratoře, podílející se tehdy na sledování jakosti vody v Labi. V roce 2009 proběhl poprvé terénní experiment společného odběru vzorků vody z Labe v Magdeburgu za účasti 19 laboratoří. Odběr měl za cíl zjistit nejistoty analytických stanovení ukazatelů relevantních pro Labe včetně všech pracovních kroků (samotného odběru vzorků, terénního měření, úpravy vzorků v terénu, přepravy vzorků, předúpravy vzorků v laboratoři). Na základě výsledků tohoto experimentu a na základě vyhodnocení přínosů této akce bylo doporučeno jeho pravidelné opakování v dvouletém cyklu. Terénní experiment společného odběru se stal jedním ze základních opatření na zabezpečení kvality výsledků v rámci Mezinárodního programu měření Labe. V roce 2011 následoval

2. společný odběr v lokalitě Labe – Valy za účasti 21 laboratoří, kdy byly vedle vzorků povrchových vod (16 laboratoří) porovnávány rovněž analýzy vzorků labského sedimentu (19 laboratoří). V roce 2013 proběhl 3. společný experiment v profilu Mulde – Dessau, což je významný přítok řeky Labe, za účasti 16 laboratoří, kdy vedle chemických ukazatelů bylo do tohoto experimentu zahrnuto i stanovení fytoplanktonu. V pravidelném dvouletém cyklu probíhají i odborná setkání biologů, zapojených do biologických sledování řeky Labe a hraničních vod, jejichž standardní součástí jsou i společné odběry či interkalibarce vybraných biologických ukazatelů.

3.2. Společný odběr vzorků vody – Labe – Kolín 2015

Pořadatelem 4. terénního experimentu, který se uskutečnil ve dnech 05. - 06. 09. 2011 v lokalitě Labe - Valy bylo Povodí Labe, státní podnik. Pro experiment byla zvolena lokalita částečně ovlivněná významnými zdroji znečištění, aby byla reálná šance postihnout více ukazatelů Mezinárodního programu měření Labe v reálné měřitelných koncentracích.

První den se konal v Kutné Hoře workshop zúčastněných laboratoří, kde byly shrnuty zkušenosti s opatřeními zabezpečení kvality výsledků, které byly v minulosti prováděny v rámci mezinárodních aktivit MKOL včetně výstupů z 3. terénního experimentu. Současně byly podány pokyny k provedení 4. terénního experimentu, a to jak k odběrům, tak k následným analýzám vzorků. Součástí workshopu byla i prezentace odběrových vozidel a vybavení účastníků experimentu a výměna zkušeností.

Druhý den se konal vlastní terénní experiment, kdy jednotlivé laboratoře odebíraly současně vzorky z lávky pro pěší u Kmochova ostrova v Kolíně. Umístění laboratoří na mostě bylo náhodně vylosováno, díky přiděleným kódům je však možnost identifikovat případné trendy v příčném profilu Labe, a tak učinit závěry k homogenitě vzorkovaného příčného profilu. Vedle odběru vzorků vody a stanovení některých ukazatelů přímo v terénu, které si sami prováděly jednotlivé laboratoře, byl reálný vzorek sedimentu, který byl připraven pořadatelem. Jednalo se o zmražený nativní vzorek sedimentu z této lokality, který byl odebrán dne 21. 08. 2015 a po homogenizaci konzervován zmražením.

Experimentu se zúčastnilo celkem 16 laboratoří, přičemž 15 laboratoří se zúčastnilo společného odběru a workshopu. Celkem 14 laboratoří si obdrželo k analýze vzorek sedimentu. Vedle laboratoří zapojených do Mezinárodního programu měření Labe byly přizvány i některé další vodohospodářské laboratoře, které mají zkušenosti s analýzami povrchových vod a sedimentů (Povodí Moravy, státní podnik, Povodí Odry, státní podnik, Pražské vodovody a kanalizace, a.s.) s cílem zvýšit počet účastníků, a tím zvýšit vypovídací schopnost srovnávacího experimentu. Porovnání analýzy sedimentů se poprvé zúčastnila i laboratoř ze Švýcarska, která je zapojena do Mezinárodního programu měření Rýna (Amt für Umwelt und Energie Basel-Stadt). Bylo tedy možné porovnat výsledky laboratoří z mezinárodního povodí řeky Labe s výsledky laboratoří z jiných významných mezinárodních povodí – Dunaj, Odra a poprvé také Rýn. Účastníci odběru jsou na obr. č. 2.

Rozsah sledovaných ukazatelů ve vodě vycházel z platného seznamu ukazatelů Mezinárodního programu měření Labe pro rok 2015 přičemž byl redukován na ty ukazatele, na kterých se dohodli experti českých a německých laboratoří. V bodovém vzorku vody, který si pracovníci laboratoří sami odebrali, byly na místě v terénu či následně v laboratoři stanoveny následující ukazatele: teplota, rozpuštěný kyslík, konduktivita, hodnota pH, dusičnanový, dusitanový, amoniakální a celkový dusík, orthofosforečnanový a celkový fosfor, křemičitany jako SiO₂ a obsah stříbra. Ze specifických organických látek byly stanoveny polychlorované bifenylly (PCB 28, PCB 52, PCB 101, PCB 118, PCB 138, PCB 153, PCB 180, PCB 194), syntetické organické komplexotvorné látky (EDTA, NTA), nové prioritní látky podle Směrnice 2013/39/ES (dicofol, quinoxifen, heptachlor, heptachlorepoxyd, bifenox, cypermethrin, dichlorvos, aclonifen, cybutryn/irgarol, terbutryn, PFOS, hexabromcyklododecan/HBCDD) a další pravděpodobně relevantní látky (gabapentin, amoxicilin, benzotriazol, benzotriazolmethyl a repelent DEET). Společný experiment byl využit i k ověření připravenosti laboratoří na analýzy látek zařazených do evropského seznamu Watch List (diclofenac, clarithromycin, erythromycin, azithromycin, imidacloprid, thiacloprid, thiamethoxam, clothianidin, acetamiprid, methiocarb, oxadiazon, triallate, 2,6-di-terc-butyl-4-methylfenol/BHT, 2-ethylhexyl-4-methoxycinnamate, 17-alfa-ethinyloestradiol/EE2, 17-beta-estradiol/E2, estrone/E1). Z biologických ukazatelů byly zařazeny ukazatele chlorofyl-a, feopigment a fytoplankton ve formě početnosti (cell/ml) a ve formě objemové biomasy.

Rozsah sledovaných ukazatelů ve vzorku sedimentu rovněž vycházel z rozsahu ukazatelů Mezinárodního programu měření Labe pro rok 2015. Byly stanoveny organické látky - sumární ukazatele (TOC), těžké kovy/metaloidy (rtuť, měď, zinek, kadmium, nikl, olovo, chrom a arsen) a specifické organické látky: chlorované pesticidy (HCB, α -, β -, γ - a δ -HCH, p,p'-DDT, o,p'-DDT, p,p'-DDE, o,p'-DDE, p,p'-DDD, o,p'-DDD, pentachlorbenzen), polychlorované bifenylly (PCB 28, PCB 52, PCB 101, PCB 118, PCB 138, PCB 153, PCB 180, PCB 194), polycyklické aromatické uhlovodíky (fluoranthén, benzo(a)pyren, benzo(b)fluoranthén, benzo(g,h,i)perylene, indeno(1,2,3-c,d)pyren, benzo(k)fluoranthén, naftalen, acenaften, fluoren, fenantren, anthracen, pyren, benzo(a)anthracen, chrysen, dibenzo(a,h)anthracen), organické sloučeniny cínu (TBT-kationt), ftaláty (DEHP) a ostatní ukazatele (quinoxifen, triclosan, PBDE 209, PFOS, AMPA, glyfosat, chloralkany C10-13, hexybromcyklododecan/HBCDD). Sítováním byly získány frakce <2 mm, <63 μ m a <20 μ m. Pro stanovení kovů a metaloidů byly použity frakce <63 μ m a <20 μ m, pro ostatní stanovení frakce <2

mm. Stanovení kovů a metaloidů paralelně ve frakcích <63 µm a <20 µm mělo přinést informace o vlivu volby frakce na výsledky analýz. V souladu s Mezinárodním programem měření Labe byl dále stanoven procentuální podíl frakce <63 µm a <20 µm.

Pro odběr vzorků, terénní měření a analytické zpracování vzorků v laboratoři používaly laboratoře svoje standardní metody, které používají pro měření v rámci Mezinárodního programu měření Labe. Vzorky vody měly být zpracovány duplicitně a k vyhodnocení byla zaslána jejich průměrná hodnota. Vzorky sedimentů byly pro jednotlivé ukazatele, resp. frakce rovněž zpracovány duplicitně a k vyhodnocení byla zaslána jejich průměrná hodnota.

Pro vyhodnocení terénního experimentu byly využity standardní statistické postupy:

- Z výsledků dodaných laboratořemi byly na základě Grubbsova testu mezilaboratorní variability (ČSN ISO 5725) zjištěny odlehlé a vybočující hodnoty výsledků. Odlehlé hodnoty byly z dalšího zpracování vyloučeny.
- Po vyloučení odlehlých hodnot vypočtena vztažná hodnota jako robustní průměr laboratoří a směrodatná odchylka.
- Každému výsledku laboratoře bylo přiřazeno z-skóre na základě vztahu $z = (x - X)/\sigma$, kde x je výsledek laboratoře, X vztažná hodnota a σ směrodatná odchylka.

Pro každý stanovovaný ukazatel v příslušné matici byl vytvořen histogram z-skóre vs. kód laboratoře. V tomto histogramu si mohou jednotlivé laboratoře podle svého kódu porovnat svůj výsledek s celkovými výsledky. Histogramy slouží i k jednoduchému a přehlednému znázornění počtu laboratoří, distribuci výsledků a celkové úspěšnosti porovnání daného ukazatele v dané matici (viz obr. 1).

Výsledky byly zpracovány tabelárně, pro každý ukazatel je uveden počet laboratoří, které dodaly výsledek, počet pozitivních nálezů, průměrná hodnota po vyloučení odlehlých hodnot, rozpětí naměřených hodnot, směrodatná odchylka a počet odlehlých a vybočujících výsledků. Tyto souhrnné tabulky byly zpracovány pro bodový vzorek vody, který si sami odebraly laboratoře, a pro zmražený celkový vzorek nativního sedimentu pro frakce <2 mm, <63 µm a <20 µm. Tabelárně bylo rovněž zpracováno porovnání koncentrací kovů ve frakcích <20 µm a <63 µm nativního zmraženého sedimentu daného parametrem F63/F20 (koncentrace kovu ve frakci <63 µm ku koncentraci kovu ve frakci <20 µm) vyjádřená v procentech.

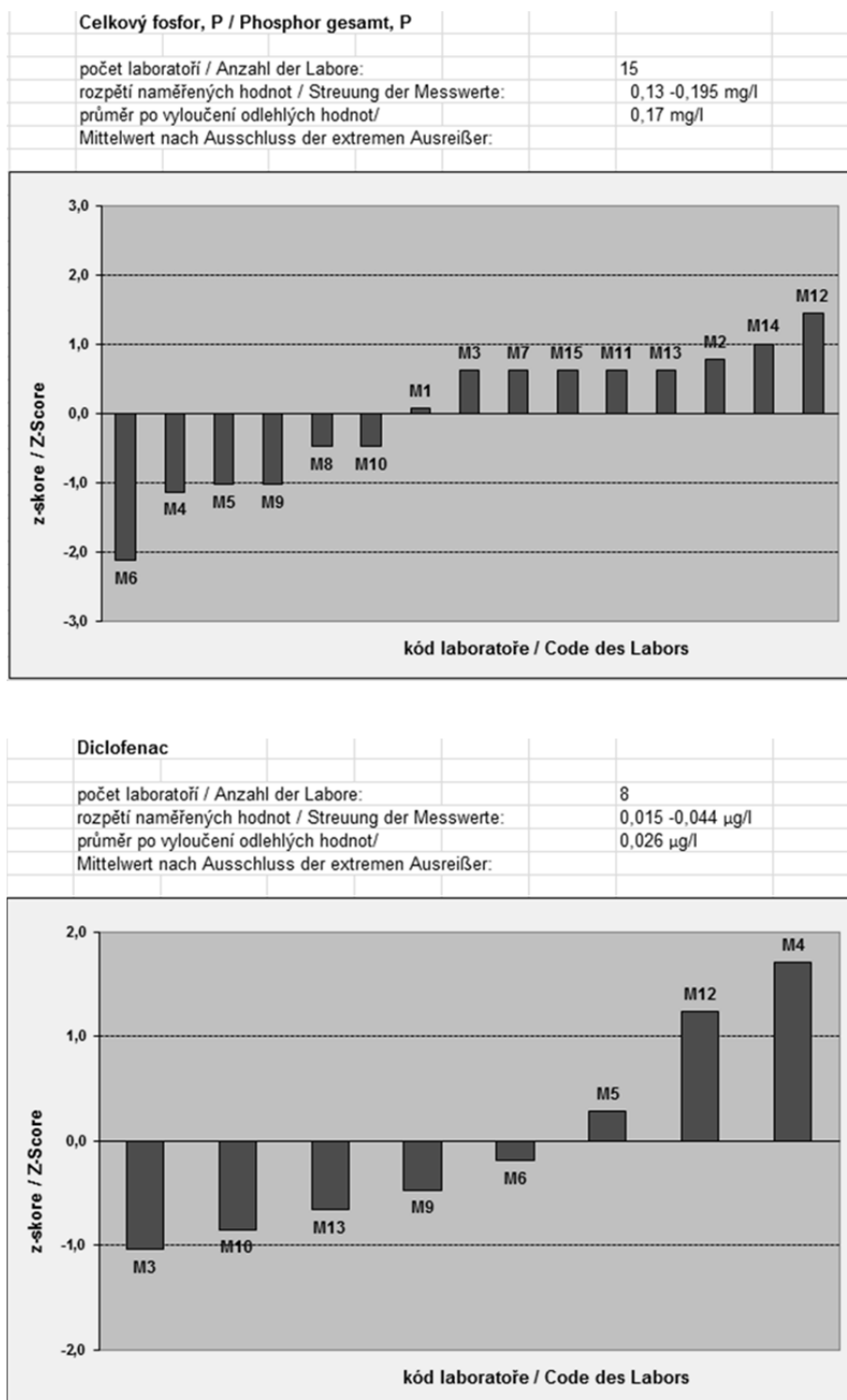
Pro hodnocení výsledků stanovení fytoplanktonu byl vedle sumárních tabulek vypracován stručný komentář, který zahrnuje i přehled výsledků pro jednotlivé taxony a názorná grafická zpracování výstupů.

Celkem bylo v rámci společného terénního experimentu provedeno 1230 analýz, z čehož bylo dodáno celkem 832 pozitivních výsledků, které byly využity pro statistické vyhodnocení, ze kterých bylo vyloučeno 14 odlehlých hodnot, tj. cca 1,7 %. V případě vzorků vody se jednalo o 266 výsledků, ze kterých byly vyloučeny 3 odlehlé hodnoty, tj. 1,1 %. V případě vzorků sedimentů se jednalo o 566 výsledků, ze kterých bylo vyloučeno 11 hodnot, tj. cca 1,9 %. Podíl odlehlých výsledků u analýz vody byl obdobný s vyhodnocením minulých společných experimentů z minulých let.

Při hodnocení předběžných měření na profilu a při vyhodnocení výsledků experimentu nebyla zjištěna významná nehomogenita či koncentrační trend v příčném profilu Labe, který by ovlivnil výsledky jednotlivých laboratoří ve vazbě na jejich polohu při vzorkování.

Při hodnocení bodových vzorků vody, které si odebraly jednotlivé laboratoře, je možno konstatovat, že se u základních ukazatelů, základních aniontů a kationtů a u některých sumárních ukazatelů pohybují relativní směrodatné odchylky zpravidla do 10 %, výjimečně do cca 20 %. U stříbra byla na poměrně nízké koncentraci vypočtena směrodatná odchylka ve výši 58,8 %. V případě organických látek je situace ovlivněna skutečností, že se řada těchto látek v reálném vzorku nevyskytovala, resp. nálezy byly velmi nízké, takže výsledky dodal jen omezený počet laboratoří. Ze 44 ukazatelů bylo možno vyhodnotit pouze 6 ukazatelů se směrodatnými odchylkami v rozmezí od 16,7 % (PFOS) do 34,8 % (diclofenac). S ohledem na úroveň koncentrací v reálném vzorku lze tyto výsledky pro hodnocené látky označit jako velmi dobré.

Při hodnocení zmraženého celkového vzorku sedimentu, který byl odebrán, homogenizován a distribuován pořadatelem, je možno konstatovat, že se u stanovení vybraných kovů pohybovaly relativní směrodatné odchylky v rozmezí od 18,3 % (As) do 31 % (Pb) pro frakci „<20µm“, resp. v rozmezí od 13,2 % (As) do 24,1 % (Hg) pro frakci „<63 µm“. U stanovení organických ukazatelů se pohybovaly relativní směrodatné odchylky pro chlorované pesticidy v rozmezí 28 % (p,p'-DDE) až 73,2 % (pentachlorbenzen), resp. až 130 % (o,p'-DDD), pro polychlorované bifenyly v rozmezí 26,9 % (PCB 101) až 59,7 % (PCB 180), pro polycyklické aromatické uhlovodíky v rozmezí od 54,7 % (athracen) až 72,9 % (fenantren), resp. až 91,4 % (fluoren). Relativní směrodatná odchylka pro tributylcín byla 8,8 %, pro DEHP byla 41,5 % a pro celkový organický uhlík byla 22,3 %. Poněkud vyšší relativní směrodatné odchylky byly stanoveny pro podíl frakcí „<20 µm“, resp. „<63 µm“. (63,1 %, resp. 53,5 %).



Obr. č. 1 Příklady histogramů z-skóre vs. kód laboratoře

Z vyhodnocených dat pro obsahy kovů a metaloidů v lyofilizovaném vzorku ve frakcích „<63 µm“ a „<20 µm“ byl sestaven přehled průměrných koncentrací pro jednotlivé ukazatele, který měl přispět do diskuze, jaké dopady na historické řady výsledků může mít přechod na jinou frakci vlivem změněné legislativy, resp. metodiky. Z tohoto přehledu vyplývá, že průměrné hodnoty většiny sledovaných kovů jsou ve frakci „<63 µm“ o cca 10 až 15 % nižší než ve frakci „<20 µm“, nejnižší rozdíl byl u arsenu o cca 8 %. (viz tabulka č.1). Při předchozím porovnání v roce 2011 byly hodnoty ve frakci „<63 µm“ pro uvedené kovy nižší o cca 15 až 25 % než ve frakci „<20 µm“.

Tabulka č. 1 Porovnání koncentrací kovů ve frakcích < 20 µm a < 63 µm

Ukazatel	Frakce < 20 µm mg/kg	Frakce < 63 µm mg/kg	F63/F20 %
Rtuť, Hg	0,89	0,79	88,8
Měď, Cu	82,5	73,6	89,2
Zinek, Zn	440	379	86,1
Kadmium, Cd	1,59	1,40	88,1
Nikl, Ni	39,9	35,8	89,7
Olovo, Pb	61,6	54,1	87,8
Chrom, Cr	104	92,1	88,6
Arsen, As	18,1	16,7	92,3

Do porovnání vzorků bylo zahrnuto v případě vzorků vody 61 ukazatelů, ze kterých bylo možno plně statisticky vyhodnotit 22 ukazatelů (tj. 36%) a v případě vzorků sedimentu 64 ukazatelů, ze kterých bylo možno statisticky vyhodnotit 49 ukazatelů (tj. 77%). Ukazatele, které nebylo možno statisticky vyhodnotit, se v reálných vzorcích z lokality Kolín buď nevyskytovaly nebo se vyskytovaly ve velmi nízkých koncentracích, takže je stanovily jen jednotlivé laboratoře, a tak nebyly získány soubory, které lze použitou metodikou seriózně vyhodnotit. Poměrně nízké procento ukazatelů, které bylo možno vyhodnotit u vzorků vody, je ovlivněno i skutečností, že byly do porovnání zařazeny i ukazatele ze seznamu Watch List, pro jejichž analýzy velká část laboratoří teprve zaváděla příslušné metody a zatím je rutinně neprováděla.

3.3. Společný odběr vzorků vody – Lužická Nisa – Görlitz 2017

Pořadatelem 5. terénního experimentu, který se uskutečnil ve dnech 12. - 13. 06. 2017 v lokalitě Lausitzer Neiße/Lužická Nisa - Görlitz byla laboratoř saské Státní provozní společnosti pro životní prostředí a zemědělství (Staatliche Betriebsgesellschaft für Umwelt und Landwirtschaft). Pro experiment byla zvolena relativně menší řeka s významným komunálním i průmyslovým zatížením, aby byla reálná šance postihnout širokou škálu ukazatelů v reálně měřitelných koncentracích. K volbě lokality přispěla i nutnost dostupnosti pro polské laboratoře, které se v hojně míře poprvé účastnily společného experimentu.

První den se konal v St. Marienthalu workshop zúčastněných laboratoří, kde byly shrnuty zkušenosti s opatřeními zabezpečení kvality výsledků v rámci česko-německé, polsko-německé a česko-polské spolupráce v povodí Labe a Odry včetně výstupů z 4. terénního experimentu. Současně byly podány pokyny k provedení 5. terénního experimentu, a to jak k odběrům, tak k následným analýzám vzorků. Součástí workshopu byla i prezentace odběrových vozidel a vybavení účastníků experimentu a výměna zkušeností, tentokrát porvé se zastoupením odběrových skupin polských laboratoří.

Druhý den se konal vlastní terénní experiment, kdy jednotlivé laboratoře odebíraly současně vzorky z hraničního mostu přes Lužickou Nisu v Görlitz včetně měření vybraných ukazatelů přímo v terénu.

Experimentu se zúčastnilo celkem 21 laboratoří, přičemž 19 laboratoří se zúčastnilo společného odběru a workshopu, dvojice dalších laboratoří bude provádět pouze následné laboratorní analýzy. Významné bylo zastoupení 7 polských laboratoří, které se podílejí na sledování hraničních vod v mezinárodním povodí Odry. Účastníci odběru jsou na obr. č. 3.

Rozsah sledovaných ukazatelů ve vodě vycházel z platného seznamu ukazatelů Mezinárodního programu měření Labe pro rok 2017 se zohledněním programů monitoringu na hraničních vodách. Celkem bude analyzováno 83 ukazatelů, z toho je 17 základních a sumárních ukazatelů a aniontů, 11 kovů a metaloidů (celkový obsah a rozpuštěný podíl) a 44 organických polutantů, zejména pesticidů a jejich metabolitů, léčiv, ale také antikorozivních látek (benzotriazol, benzotriazolmethyl), sladidel (acesulfam) a drog (metamfetamin). Vzorek pevné matrice (sediment, plavenina) nebyl v tomto roce distribuován.

4. ZÁVĚRY

Opatření pro zabezpečení dat jsou v současnosti nedílnou součástí mezinárodních monitorovacích programů jakosti povrchových vod. Zvláštní postavení mají terénní experimenty společného odběru vzorků vody, které jsou v posledních deseti letech pravidelně organizovány pod patronací Mezinárodní komise pro ochranu Labe. Původně skromná akce se vyvinula v rozsáhlý experiment, kterého se vedle českých a německých laboratoří zapojených do Mezinárodního programu měření Labe pravidelně či nepravidelně účastní i laboratoře z dalších významných evropských povodí (Odra, Dunaj, Rýn). Výsledky těchto experimentů opakovaně prokazují dobrou úroveň zapojených laboratoří, což je spolu s dalšími společnými aktivitami jedním z předpokladů vzájemné porovnatelnosti dat jak v rámci mezinárodního povodí řeky Labe, tak ve vazbě na další významná mezinárodní povodí. Tyto experimenty lze současně chápat i jako vhodnou formu k prokázání způsobilosti laboratoří k

provádění odběrů a analýz na koncentračních úrovních a v matricích, které jsou relevantní pro sledování jakosti povrchových vod, což má přímou vazbu na aplikaci evropských směrnic 2000/60/ES, resp. 2009/90/ES.

Široká škála dat získaných v rámci společného experimentu představuje velmi cenný zdroj informací pro zúčastněné laboratoře, který lze využít jak pro potvrzení úrovně laboratoří, tak pro nalezení případných deficitů a problémových ukazatelů, na jejichž odstranění mohou laboratoře zaměřit svoji pozornost.



Obr. č. 2 Účastníci společného odběru Labe - Kolín 2015



Obr. č. 3 Účastníci společného odběru Lužická Nisa - Görlitz 2017

ODBĚRY VZORKŮ POVRCHOVÝCH VOD

Luboš Zelený

*Povodí Vltavy, státní podnik, Vodohospodářská laboratoř Plzeň
 Denisovo nábreží 14, 304 20 Plzeň
 zeleny@pvl.cz*

Povodí Vltavy, státní podnik, jako správce povodí podle ustanovení § 54 zákona č. 254/2001 Sb., o vodách a o změně některých zákonů (vodní zákon), ve znění pozdějších předpisů, vykonává správu povodí, kterou se rozumí správa významných vodních toků, včetně činností spojených se zjišťováním a hodnocením kvality povrchové vody ve vodních tocích v povodí Vltavy.

K problematice odběru vzorků z povrchových vod tekoucích je k dispozici celá řada odborných publikací a normativních předpisů. Uvedený příspěvek vychází ze zmiňované literatury a je doplněn o praktické zkušenosti při odběru vzorků vodohospodářské laboratoře (dále jen VHL) Plzeň, Povodí Vltavy, státní podnik.

MÍSTA ODBĚRU VZORKŮ

Laboratoře Povodí Vltavy provádí pravidelný monitoring kvality povrchové tekoucí vody zpravidla v měsíčním intervalu. Pro všechna tato místa (dále jen profily) jsou zpracovány dokumenty, které jsou uloženy v „Útvaru povrchových a podzemních vod“. Tento útvar je v rámci podniku pověřen zadáváním požadavků na odběr (a četnost odběrů) povrchových vod pro útvar laboratoří. Dokumenty obsahují: identifikační číslo profilu, místo a bod odběru, číslo hydrologického pořadí dle vodohospodářské mapy, říční kilometr, GPS souřadnice, charakteristickou vodnost v daném profilu pro Q_{355} , Q_{270} , $Q_{prům.}$, $Q_{1letý}$, název hydrologické stanice pro měření průtoků, přepočítací koeficient průtoků, plochu povodí k místu odběrového profilu, typ profilu, druh monitorovací sítě, typ odběru a název laboratoře, která provádí monitoring.

TYPY VZORKŮ

Vodohospodářská laboratoř Plzeň odebírá na povrchových vodách tekoucích pouze vzorky prosté (jednorázové čili dílčí). Vzorek se odebere jednorázově do vzorkovnice. Jedná se o hlavní druh vzorků pro běžné monitorování kvality vody. Pokud by se odebíraly směsné vzorky, sestávaly by se ze slití dvou nebo více prostých vzorků za určených podmínek do jedné vzorkovnice.

ODBĚR VZORKŮ NA URČITÝCH MÍSTECH

Při odběru vzorků z mostu je třeba se ujistit, že na místě je dostatečná hloubka vody k ponoření vzorkovacího zařízení, vzorkovač nesmí po ponoření porušit dnové sedimenty. Na mostě musí být dostatečně volný prostor ke spouštění vzorkovače (zamezení vlivu znečištění vzorku z mostní konstrukce). Odběr vzorku lze provádět přímo z vodního útvaru (toku), čímž zamezíme ztrátu analytu. Je třeba se však vyvarovat znečištění vzorku porušením dna nebo břehu vodního toku. Při odběru vzorku ze břehu je třeba se vyvarovat znečištění vzorku porušením dna a břehu vodního toku. Vhodné je použít vzorkovač s teleskopickou úpravou délky.

ZAŘÍZENÍ K ODBĚRU VZORKŮ

Vzorkovnice

Používají se plastové a skleněné laboratorní vzorkovnice různých typů a objemů, podle zkoušek, ke kterým bude obsah vzorkovnic použit. Obecně platí, že vzorkovnice musí být z materiálu inertního k analytickým látkám a zároveň s minimální adsorpcí. Náhradní nepoužité terénní vzorkovnice se zpět do oběhu obvykle nevracejí, dále se s nimi zachází jako s použitými. Vzorkovnice se na místě odběru nevyplachují, laboratoř má propracovaný systém mytí vzorkovnic. S výjimkou vzorkovnice na stanovení glyfosátu lze vzorkovnice používat opakovaně.

Pro mikrobiologické zkoušky se používají sterilní skleněné vzorkovnice o objemu 250 ml se zabroušenou zátkou překrytou alobalem. Ze vzorkovnice pro mikrobiologické zkoušky se stanovuje i bioseston a abioseston. Pro základní chemické zkoušky (NL, BSK₅, CHSK_{Cr}) a stanovení chlorofylu *a* se používají plastové vzorkovnice o objemu 1 až 2 litry (případně vzorkovnice o větším objemu). Pro speciální stanovení, nebo v případě nutnosti konzervace vzorků používá VHL Plzeň speciální samostatné vzorkovnice. Pro stanovení veškerých parametrů CFA (ionty) a CHSK_{Mn} se používají speciální skleněné číré vzorkovnice s modrým plastovým šroubovým uzávěrem o objemu 250 ml. Pro stanovení kyanidů se používá plastová vzorkovnice o objemu 500 ml s přídavkem NaOH. Hranatá skleněná čírá vzorkovnice se zábrusem a skleněnou zátkou o objemu 350 ml slouží pro stanovení AOX, skleněná vzorkovnice číré barvy se zábrusem a skleněnou zátkou (250 ml) pak pro stanovení syntetických komplexotvorných látek (EDTA) či tenzidů (AAT). Pro stanovení uhlovodíků s počtem atomů uhlíku v řetězci od 10 do 40 (C₁₀₋₄₀) a chlorovaných fenolů (CP) se používají skleněné číré vzorkovnice se

zábrusem a skleněnou zátkou o objemu 1000 ml. Pro stanovení mošusových látek (MUSK) a ftalátů používá laboratoř skleněné číré vzorkovnice (objem 1000 ml) se zábrusem a skleněnou zátkou opatřenou alobalem. Skleněná vzorkovnice tmavé barvy se zábrusem a plnou skleněnou zátkou o objemu 1000 ml slouží pro stanovení polyaromatických uhlovodíků (PAU). Pro stanovení farmak, fenoxys kyselin, hormonů, mikrocystinu, pesticidů (včetně metabolitů), polychlorovaných bifenylov (PCB) a organochlorových pesticidů (OCP) používá plzeňská laboratoř tmavou skleněnou vzorkovnici se širokým hrdlem a bílým plastovým šroubovacím víčkem o objemu 60 ml (tzv. lékovka). Skleněná ampule o objemu 40 ml s plynotěsným šroubovým uzávěrem slouží pro stanovení těkavých organických látek (TOL). Na stanovení glyfosátu a silně polárních pesticidů se používá plastová jednorázová vzorkovnice o objemu 100 ml. Pro stanovení celkových forem kovů se používá speciální plastová vzorkovnice s červeným šroubovým uzávěrem o objemu 60 ml, pro rozpuštěné formy pak plastová vzorkovnice s bílým víčkem o objemu 25 ml. Pro stanovení rtuti je vhodná skleněná čirá vzorkovnice s plastovým modrým víčkem o objemu 50 ml s přidavkem dichromanu draselného. Plastové vzorkovnice o objemu 5 litrů se používají pro stanovení radioaktivity. V mimořádných případech (např. při havarijním znečištění) může být tento rozsah vzorkovnic rozšířen.

Zařízení k manuálnímu vzorkování

K manuálnímu vzorkování se obvykle používá ruční vzorkovač s teleskopickou tyčí, na jehož konci je nádoba z plastu o objemu 1 až 5 litrů. Pro odběr vzorku z mostů lze použít plastový nebo nerezový kbelík vhodného objemu (cca 10-15 litrů), který se spouští na provazu nebo ohebném drátu potaženém polytetrafluorethenem (PTFE), nebo polyethylenem. Obecně lze používat jakýkoliv materiál, který nepůsobí na stanovovanou látku. Pro snadnější ponoření nádoby do vodního toku lze k provazu nebo drátu připojit kratší řetízek z nerezavějící ocele. V rámci přípravy na vzorkování musí být veškeré odběrové zařízení vyčištěné vodou, případně s přidavkem detergentu. Před vlastním vzorkováním se musí vzorkovací nádoba vždy několikrát propláchnout odebíranou vodou.

Hloubkové vzorkovače

Nejčastěji se používají vzorkovače typu Friedinger a Van Dorn. Jsou to válcové uzavíratelné nádoby, které se na kalibrovaném lanku nebo kabelu spouštějí kolmo do vody. Při dosažení potřebné hloubky dojde trhnutím lanka nebo spuštěním závaží k uzavření dna i víka nádoby, čímž je odebrán vzorek z požadované hloubky. Vypouštěcím zařízením ve dně vzorkovače se vzorek vody převede do příslušné vzorkovnice. Pomocí hloubkových vzorkovačů lze odebírat vzorky vody z mostů, přednostně se však používají pro odběr vzorků z povrchových vod stojatých.

Filtrace vzorků v terénu

Pro filtraci se použije vhodná plastová stříkačka kupř. o objemu 20 ml a stříkačkové filtry (kupř. Profil-La-Pha-Pack), materiál Nylon, porozita 0,45 µm. Filtry jsou čisté, první filtrovaný podíl slouží k proplachu filtru. Pro každý vzorek se použije nový filtr. Stříkačku lze použít opakovaně (lépe však na každou odběrovou cestu mít novou), před nasunutím nového filtru se musí opakovaně propláchnout reálným vzorkem. První filtrovaný podíl (3-5 ml) slouží k proplachu filtru, přefiltrované množství vzorku do vzorkovnice by mělo být 20 ml. Po odfiltrování potřebného množství vzorku dochází ke konzervaci kyselinou dusičnou. Stejnou kyselinou se konzervují i vzorky na stanovení celkové rtuti a rozpuštěných forem kovů.

Celý postup předpokládá dodržení základních požadavků na čistotu: nedotýkat se filtrů a stříkaček na místech, která přicházejí do styku se vzorkem, při filtrování se neopírat filtrem o hrdlo vzorkovnice, uchovávat nové filtry a používané stříkačky v čisté krabici, aby se zabránilo možné kontaminaci.

Terénní měřicí přístroje

Teplotu vody, rozpuštěný kyslík, pH a konduktivitu (případně celkový a volný chlor) stanovují vzorkaři VHL Plzeň přímo v terénu. Všechny přístroje se připravují k měření v laboratoři. Před odjezdem na monitorovací akci provede vzorkař kontrolu stavu baterií a změní sadu kontrolních vzorků na pH a vodivost nezávislých na kalibračních pufrech a roztocích. Pro všechny měřicí přístroje platí stejná pravidla jako pro jiná měřicí zařízení laboratoře (evidenční dokumenty, provozní deníky apod.).

Měření teploty vody

K měření teploty vody používají vzorkaři multiparametrické přístroje, jejichž součástí je i čidlo na měření teploty vody. Lze rovněž použít kalibrovaný digitální nebo lihový skleněný teploměr, obvykle pro rozsah -30 až 40°C. Používání rtuťových teploměrů není příliš vhodné zejména z hlediska možné kontaminace vnitřního prostoru vzorkovacího automobilu. Tam, kde to místní podmínky umožňují, se teplota vody měří ponořením přístroje nebo teploměru pod hladinu vody. Není-li možné přímé měření, měří se ve vzorkovnici ihned po odběru. Vzorkovnice musí být před odběrem vytemperována ponořením do vody a nesmí být při měření vystavena působení tepelných zdrojů, přímého slunečního záření ani mrazu. Teplota se zaznamená po ustálení hodnoty na přístroji (případně teploměru) a zaokrouhluje se na jedno desetinné místo.

Měření rozpuštěného kyslíku

Měření rozpuštěného kyslíku provádí laboratorář multimetrem, který využívá technologii LDO (Luminiscent Dissolved Oxygen). Na rozdíl od konvenční elektrochemické metody se kyslíková LDO sonda nekalibruje před každým použitím. Nicméně kalibraci lze provést (kupř. 2 x do roka) na 100% nasycený vzduch nebo na známou koncentraci rozpuštěného kyslíku (obvykle nulová hodnota). Velmi rychlá odezva přístroje je necitlivá vůči chemickým vlivům (H_2S aj.). Plastový senzor obsahuje fluorescenční molekuly citlivé na kyslík, které po ozáření modrým světlem z LED zdroje emitují červené světlo, přičemž se mění doba emise červeného světla, jež je nepřímě úměrná koncentraci kyslíku. Drift je kompenzován referenční červenou LED k interní kalibraci optiky. Postup stanovení vychází z normy ČSN ISO 17289, která vyšla v červenci 2015. Metody lze použít pro měření rozpuštěného kyslíku ve všech typech vod v koncentraci $0,01 - 20,00 \text{ mg/l} \pm 0,01 \text{ mg/l}$.

Měření volného a celkového chloru

Pro stanovení volného a celkového chloru v terénu se používá jednoduchý kapesní kolorimetr. Chlor volný je chlor přítomný jako kyselina chlorná, chlornanový iont nebo rozpuštěný elementární chlor. Chlor celkový je chlor přítomný jako volný chlor nebo vázaný chlor nebo v jejich směsi. Volný chlor reaguje s N,N diethyl-1,4-fenyldiaminem (dále jen DPD) za vzniku červené sloučeniny při pH 6,2-6,5. Celkový chlor reaguje s DPD za přítomnosti nadbytku jodidu draselného. Obě formy chloru se stanovují spektrofotometricky. Metody lze použít pro stanovení volného a celkového chloru ve všech typech vod v koncentraci $0,02 - 2,00 \text{ mg/l}$.

ODBĚR VZORKŮ

Přímý odběr vzorků

Přímý odběr vzorku zaručuje minimální riziko znečištění, přičemž zajišťuje reprezentativní vzorek. Nesmí se použít, jestliže vzorkovnice obsahují konzervační činidla. Přímé vzorkování by mělo být používáno jen tehdy, je-li spolehlivé a bez nebezpečí pro vzorkaře. Do vzorkovaného vodního útvaru se vstoupí čelem proti proudu, vzorkovnice se odzátkuje (stále ještě na místě) a podrží v jedné ruce. Hrdlo otevřené vzorkovnice se ponoří pod hladinu do hloubky asi 25 cm. Pozor na znečištění dnovým sedimentem. Hrdlo vzorkovnice se nakloní tak, aby směřovalo mírně vzhůru proti hladině a proti proudu. Vzorkovnice se plní dle potřeby. Po naplnění se vyjme z vody a bezpečně zazátkuje. Přímý odběr vzorků z ruky by se neměl provádět u speciálních vzorkovnic pro stanovení organických látek (kupř. TOL, LC-MS, MUSK aj.), neboť hrozí kontaminace z rukou vzorkaře (ochranné krémy, parfémy, léky apod.).

Nepřímé vzorkování

Nepřímé vzorkování lze provádět ručním vzorkovačem na teleskopické tyči, vzorkovací nádobou připevněnou k dostatečně dlouhému lanu nebo hloubkovým vzorkovačem. Vzorkovací nádoba se opatrně spustí k vodní hladině (pozor na znečištění během spouštění) a pod trvalým dohledem se naplní. Při odběru je třeba se vyhnout nabrání jakýchkoliv plovoucích látek a značného podílu kapaliny z povrchu. Nádoba se nesmí dotknout dna vodního toku. Po vytažení z vody se opět zkontroluje, zda nedošlo ke znečištění vzorku. Vzorek se pak opatrně nalije do požadovaných vzorkovnic, buď přímo, nebo s použitím vhodné nálevky (vyjma vzorkovnic pro organická stanovení). Vzorek by se měl při rozlévání homogenizovat, aby nedošlo k usazení nerozpuštěných látek. Ruční vzorkovač umožňuje lepší ovládání než vzorkovací nádoba na laně, takže je možno snadněji zamezit znečištění ze dna a plovoucími předměty. Nevýhodou je menší odebraný objem vzorku. Vzorek se pak opatrně nalije do požadovaných vzorkovnic, buď přímo, nebo s použitím vhodné nálevky, opět platí výjimka pro vzorkovnice pro organická stanovení.

Odběry vzorků – jednotlivé analyty, konzervace vzorku

Vzorek vody pro mikrobiologické a biologické zkoušky je třeba odebrat sterilně (nedotýkat se vnitřních částí vzorkovnice a zátky, po odběru vzorkovnice ihned zazátkovat a přikrýt hliníkovou folií). Doporučuje se odebírat vzorek vždy jako první cca do 2/3 objemu vzorkovnice. Předúpravy vzorků pro stanovení chlorofylu *a* (filtrace a extrakce) se většinou provádějí ihned po návratu z terénu. Vzorky pro stanovení CHSK_{Mn} se konzervují po příjezdu do laboratoře přidáním přesně stanovené dávky $7,5 \text{ mol H}_2\text{SO}_4$. Vzorek vody pro stanovení syntetických komplexotvorných látek (EDTA) se odebere cca do 4/5 objemu vzorkovnice, do které se před monitorovací akcí v laboratoři přidá 3 ml formaldehydu. Vzorek vody pro stanovení polyaromatických uhlovodíků (PAU) se odebere vždy bez vzduchové bubliny. Pro analýzu těkavých organických látek (TOL) se vzorek odebere do skleněných ampulí opět bez vzduchové bubliny. Vzorkovnice pro stanovení speciálních organických látek (CP, C_{10-40} , a MUSK) se nabírají do 3/4 objemu, zhruba po zahrnutí lahve. Vzorkovnice pro stanovení specifických organických sloučenin (farmaka, fenoxysy kyseliny, hormony, mikrocytin, pesticidy, metabolity pesticidů, PCB a OCP) se plní zhruba do své poloviny. V laboratoři dochází k jejich konzervaci zmrazením v šikmé poloze. Vzorkovnice pro stanovení glyfosátu a silně polárních pesticidů se plní zhruba do své poloviny. Vzorkovnice pro stanovení celkových obsahů kovů se plní zhruba na 50 ml a po příjezdu do laboratoře se konzervuje 1 ml HNO_3 . Vzorkovnice pro stanovení rozpuštěných forem kovů se plní cca na 20 ml a konzervují kyselinou dusičnou přímo v terénu. Do vzorkovnice pro stanovení rozpuštěné rtuti se přefiltruje

20 ml vzorku a zakonzervuje přímo v terénu kyselinou dusičnou, pro stanovení celkových forem rtuti se vzorkovnice plní na 50 ml (opět následuje konzervace v terénu). Ostatní zde nejmenované vzorkovnice (většinou pro parametry základní chemie a chlorofyl *a*) se odebírají plné. Výjimkou je odběr za velkého mrazu, kdy hrozí zmrznutí vzorku během transportu a následné roztržení vzorkovnice. V takovém případě se pod zátkou vzorkovnice ponechává větší vzduchová bublina. V zimním období se při zamrzlé hladině musí prosekat v ledu dostatečně velký otvor, vyjmout z hladiny zmrazky a před odběrem několik minut počkat, než dojde k odplavení případných nečistot.

DOPRAVA A UCHOVÁVÁNÍ VZORKŮ

Změnám vzorku během dopravy se kromě chemické konzervace zabraňuje uložením v temnu a chladu.

Odebrané vzorky mohou být po odběru náchylné ke změnám kvality v důsledku fyzikálních, chemických nebo biologických reakcí, které probíhají ve vzorku v době od odběru do jeho rozboru. Proto jsou odebrané vzorky přepravovány autem vybaveným chladicím zařízením nebo jsou po dobu přepravy přechovávány v termoizolačních bednách. Pokud nejsou odebrané vzorky po příjezdu do laboratoře ihned zpracovány, jsou uloženy v chladničce při teplotě $5\pm 3^{\circ}\text{C}$.

OZNAČOVÁNÍ VZORKŮ A ZÁZNAMY

Pro pravidelný monitoring je zpracován Plán odběru vzorků (odběrová průvodka) hromadně na dobu jednoho kalendářního roku. Plán odběru vzorků (odběrová průvodka) má dva listy, na prvním listu je předtištěn název toku se jménem odběrového profilu, číslo vzorku v databázi Labsys, počet vzorkovnic a jejich sestava, datum odběru, jméno osoby odpovědné za odběr vzorků a měření, jméno pomocného vzorkaře, číslo a typ terénního měřicího přístroje, použité kapátko ke konzervaci kovů v terénu. Po ukončení akce se doplní označení automobilu, kterým byla akce zajištěna a počet ujetých kilometrů. Osoba přijímající odebrané vzorky v laboratoři doplní poté své jméno, podpis, datum a čas zápisu vzorků. Na druhý list Plánu odběru vzorků (odběrové průvodky) se vyplní parametry měření v terénu (teplota vzduchu a vody, hodnota rozpuštěného kyslíku, pH a konduktivity, případně průtok), dále doplňkové informace o odběru (srážky, oblačnost...). Takto vyplněný Plán odběru vzorků je uložen v sekretariátu laboratoře.

ZABEZPEČENÍ KVALITY VZORKOVÁNÍ

Důraz je především kladen na funkčnost a čistotu vzorkovacích přístrojů a pomůcek, na správnou manipulaci se zkušebními vzorky a na vzdělávání a odbornou terénní praxi osob pracujících v laboratoři, kteří provádějí vzorkování. Plán kontrol zahrnuje replikační vzorek, terénní slepý vzorek, kontrolu terénních měřicích a odběrových přístrojů.

BEZPEČNOST PRÁCE

Rámcově je dána zákoníkem práce a Pracovním a personálním řádem podniku. Odběry v rámci monitoringu kvality povrchových vod se provádí ve dvoučlenných týmech. Pokud odběr vzorku představuje v případě nepříznivé hydrologické situace (i s použitím jištění) riziko, lze výjimečně odběrový bod částečně posunout nebo odběr neprovést. Rozhoduje o tom vzorkař, který monitorovací akci provádí (tuto skutečnost je nutno zapsat do průvodky s popisem okolností a se zdůvodněním rozhodnutí). Bez zajištění je zakázáno vstupovat do uzavřených prostor např. kanalizačních šachet, jímek apod. Za všech okolností musí být dodržovány i místní bezpečnostní požadavky zadavatele zakázky. Každý vzorkař absolvuje 1x ročně školení bezpečnosti a ochrany zdraví při práci, jehož součástí je i bezpečnost práce při odběrech vzorků. Při odběru vzorků z břehů vodních toků je nutno používat odběrové tyče, z prudkých svahů je zakázáno vzorky odebírat. Při odběru vzorků, kdy se vstupuje do vody, je vždy nezbytná přítomnost 2 pracovníků. Pracovník pracující přímo ve vodě musí být vybaven gumovými botami vhodné výšky, a jde-li o hloubku větší než 0,3m musí mít na sobě plovací vestu. Při vstupu na led je nutný ochranný pás s lanem. Při odběrech vzorků ze středu mostů, popřípadě jiných staveb z komunikace, je zapotřebí vzít v úvahu nebezpečí od projíždějících vozidel. Vzorkař musí být vybaven vestou s reflexními prvky, případně jinými vhodnými reflexními doplňky. Totéž platí při odběrech z mostů bez zábradlí. V každém případě je zakázáno odebírat vzorky z plošin za ochranným zábradlím bez jištění. Při odběrech vzorků z plavidel platí obecně nutnost používat plavidla určená k odběru vzorků, vzorkaři na lodi musí mít na sobě plovací vestu, popřípadě mohou být jištěni lanem. Při odběru vzorků lze vstupovat na zamrzlou vodní plochu pouze za předpokladu, že tloušťka ledu je min. 6-8 cm a neobsahuje velké množství bublin a spočívá na vodní hladině. Při odebírání vzorků musí být vzorkař jištěn další osobou pomocí lana minimálně 10 m dlouhého. Vzorkaři musí být vybaveni předepsanými osobními ochrannými pomůckami.

LITERATURA:

- Fuksa J.K. (1995): Doporučené techniky odběru vzorků a jejich transportu do laboratoří. – Metodická příručka VÚV. T.G.M. Praha, sešit 30, 56 str.
- Fuksa J.K. (2003): Příručka pro vzorkování vody a vodního prostředí (PVVVP). – Metodická příručka VÚV. T.G.M. Praha, sešit 49, 94 str.
- Horálek V., Ševčík J.G.K., Čurdová E., Helán V. a kol. (2010): Vzorkování I – obecné zásady.- 2Theta. Český Těšín. 131 str.
- Kotlík B., Langhans J., Bernáth P., Kraják V. a kol. (2016): Vzorkování II – životní prostředí. – 2Theta. Český Těšín. 397 str.
- Langhans J. et Placer J. (2003): Vzorkování povrchových vod. – In: Helán V. (ed.), Odběry vzorků, str. 84-91.

NORMATIVNÍ ODKAZY

- ČSN EN ISO 5667-1 Jakost vod. Odběr vzorků. Část 1: Návod pro návrh programu odběru vzorků a pro způsoby odběru vzorků.
- ČSN EN ISO 5667-3 Kvalita vod. Odběr vzorků. Část 3: Konzervace vzorků vod a manipulace s nimi.
- ČSN EN ISO 5667-6 Kvalita vod. Odběr vzorků. Část 6: Návod pro odběr vzorků z řek a potoků.
- ČSN EN ISO 5667-14 Kvalita vod. Odběr vzorků. Část 14: Návod pro prokazování a řízení kvality odběru vzorků vod a manipulace s nimi.
- ČSN EN ISO 19458 Jakost vod. Odběr vzorků pro mikrobiologickou analýzu.
- TNV 75 7055 Jakost vod. Odběr vzorků. Návod pro odběr vzorků ke stanovení těkavých organických látek (VOC).
- ČSN ISO 10523 Jakost vod. Stanovení pH.
- ČSN EN 27888 Jakost vod. Stanovení elektrické konduktivity.
- ČSN 75 7342 Jakost vod. Stanovení teploty.
- ČSN ISO 17289 Kvalita vod. Stanovení rozpuštěného kyslíku – metoda s optickým senzorem.
- ČSN ISO 7393-2 a ČSN ISO 7393-2 Změna Z1 Jakost vod. Stanovení volného a celkového chloru. Část 2: Kolorimetrická metoda s N,N-diethyl-1,4-fenylendiaminem pro běžnou kontrolu.

SYSTÉM MANAGEMENTU LABORATOŘE – CO JSME SE ZA 15 LET NAUČILI

Eva Klokočnicková

Český institut pro akreditaci, o.p.s.

V roce 1991 byla vydána norma ČSN EN 45001 „Všeobecná kritéria pro činnost zkušebních laboratoří“. Laboratoře, které chtěly, aby jejich výsledky byly plně uznávány jako věrohodné, musely provádět zkušební činnost v souladu s touto normou. Norma obsahovala především odborné požadavky na personál, prostory a zařízení laboratoře, požadavky na zkušební postupy a jejich validace, metrologii. Tato norma byla zrušena k 1.3.2001 přijetím normy ČSN EN ISO/IEC 17025 „Všeobecné požadavky na způsobilosti zkušebních a kalibračních laboratoří“, která vznikla transformací stejnojmenného ISO/IEC Guide 25.

Nová ISO norma obsahovala veškeré požadavky na zkušební a kalibrační laboratoře, které musely být splněny k prokázání funkčního systému managementu a odborné způsobilosti k poskytování technicky platných výsledků. Do normy byly implementovány požadavky na systém managementu z obecné normy ISO 9001 pro systémy managementu kvality. Laboratoře, které splnily požadavky normy ISO/IEC 17025, tak plnily nejen technické požadavky, ale i požadavky na systém managementu. Do normy byly zahrnuty takové požadavky ISO 9001, které jsou významné pro rozsah služeb v oblasti zkoušení a kalibrací pokrytých systémem managementu laboratoře.

Dle obecné definice je systém managementu laboratoře souborem vzájemně provázaných nebo vzájemně působících prvků laboratoře pro stanovení politik, cílů a procesů k dosažení těchto cílů.

Již při studiu prvních draftů vznikající normy ISO/IEC 17025 bylo jasné, že tyto požadavky budou srozumitelné a splnitelné zejména většími laboratořemi. Pro menší laboratoře znamenalo zavedení systému managementu zavedení i celé řady nových dokumentů, které zdánlivě nepřinášely zákazníkům ani laboratoři žádný užitek. Problematické se jevíly laboratoře s 1 -2 pracovníky. V normě je celá řada požadavků, které jsou pro takto malé laboratoře obtížně splnitelné (přezkoumání systému managementu, interní komunikace, požadavky na zastupitelnost, požadavky na nezávislost a nestrannost, zabránění konfliktu zájmů a nepatřičných tlaků, přezkoumání dokumentace, řešení stížností, přijímání nápravných opatření, přezkoumání záznamů). Nicméně „zkušební laboratoř“ je definována velmi obecně, slouží k získávání dat o kvalitě laboratoří zkoušených vzorků a norma ISO/IEC 17025 je dle vyjádření v úvodu obecně použitelná ve všech laboratořích bez ohledu na počet osob, které v nich pracují nebo na rozsah zkušebních nebo kalibračních činností.

Zkušenosti, které laboratořím přinesla norma ČSN EN ISO/IEC 17025, lze shrnout do několika hlavních bodů:

1. Naučili jsme se mít v laboratořích přehledné organizační uspořádání, ze kterého je patrná podřízenost a nadřízenost jednotlivých funkčních míst. Víme, že každý pracovník musí mít popsání pracovní náplně, musí být stanoveny pravomoci a zodpovědnosti. Zkušební laboratoř musí být v rámci organizace nezávislá, musí být vyloučen střet zájmů osob, které se na zkoušení podílejí. Informace o prováděných zkouškách v laboratoři jsou důvěrné a nesmí být sdělovány neoprávněným osobám. V laboratoři musí být zajištěna dostatečná komunikace k předávání informací.
2. Laboratoř musí mít odpovídající systém managementu, stanovenou politiku kvality, která určuje, kam je směřována činnost laboratoře, musí být vyjádřen závazek k dalšímu vývoji a zlepšování poskytované služby, laboratoř musí mít jmenovaného pracovníka, který za systém managementu odpovídá (např. manažera kvality).
3. Všechny důležité činnosti musí být popsány v postupech, o všech činnostech, které jsou prováděny ve vztahu ke zkouškám, musí být vedeny záznamy o všem podstatném, co bylo v laboratoři uděláno.
4. Je dobré si předem dobře ujasnit, co přesně po nás zákazník žádá a k čemu mají výsledky zkoušek sloužit, a mít to někde zaznamenané.
5. Naučili jsme se vybírat spolupracující subjekty (subdodavatele a dodavatele) tak, aby nepoškozovaly kvalitu naší práce, aby nás nezdržovaly a aby byly spolehlivé.
6. Naučili jsme se vážit si každého zákazníka, snažíme se vyhovět jeho potřebám, a pokud si zákazník stěžuje, musíme jeho stížnost vyřídit.
7. Umíme včas odhalit odchylky od našich postupů, víme, jak takovou situaci řešit a jak jí předcházet. Při své práci promýšlíme rizika, která by mohla nastat, a snažíme se takovým situacím zabránit.
8. Víme, že je potřeba věnovat čas na revizi našich postupů, shrnutí výstupů, sledování našeho systému managementu a musíme počítat s neustálým zlepšováním jeho efektivity. Může nám to ušetřit/vydělat peníze.

9. Víme, že kvalita výsledků zkoušek hodně závisí na personálu laboratoře, investujeme do jeho vzdělávání, snažíme se mít dostatek pracovníků, kteří jsou k práci vhodně motivováni.
10. Víme, že prostory, vybavení laboratoře, kvalitní postupy zkoušek a vzorkování, vyhovující nejistota výsledků, jsou základem dobré odborné práce laboratoře.
11. Jsme si vědomi požadavků legislativy a norem na návaznost výsledků a umíme je splnit. Využíváme služeb akreditovaných kalibračních laboratoří.
12. Víme, že laboratoř se musí účastnit zkoušení způsobilosti dle svého plánu a umíme s výsledky těchto zkoušení pracovat, dělat z nich odpovídající závěry. Využíváme služeb akreditovaných poskytovatelů zkoušení způsobilosti, pokud jsou k dispozici.
13. Používáme kvalitní referenční materiály a kontrolní materiály. Nakupujeme je u výrobců, kteří splňují požadavky na způsobilost.
14. Umíme v laboratoři využívat laboratorní informační systém, umíme chránit data v něm uložená.
15. Víme, že protokol s výsledky zkoušek je naší vizitkou, je výsledek naší práce, který předáme zákazníkovi a měla by tudíž reprezentovat kvalitní laboratorní práci.

Za 16 let soužití s normou ČSN EN ISO/IEC 17025 jsme si zvykli na práci ve funkčním a efektivním systému managementu. Vzhledem k tomu, že tato norma obsahuje požadavky na management vycházející z normy ČSN EN ISO 9001, která byla v roce 2016 revidována, bylo nutné přistoupit také k revizi normy pro laboratoře. Nejnovější verze normy ISO/IEC 17025 je očekávána na sklonku letošního roku.

Přejme si, aby změny, které nová verze přinese, ještě více zkvalitnily výsledky, které zkušební laboratoře poskytují.

VÝSLEDKY PRVNÍ ETAPY NÁRODNÍHO MONITOROVÁNÍ PESTICIDŮ A JEJICH METABOLITŮ V PITNÉ VODĚ V ČESKÉ REPUBLICE

Filip Kotal, Adam Vavrouš, Alena Moulisová, Lenka Němečková, František Kožíšek, Hana Jeligová

Státní zdravotní ústav, Šrobárova 48, Praha 10; e-mail: filip.kotal@szu.cz

ÚVOD

Do roku 2001 nebyly s pesticidními látkami (PL) v pitných vodách České republiky žádné problémy – a to ani s jejich sledováním, ani s jejich případnými nadlimitními nálezy. Do té doby totiž platila ČSN 75 7111 Pitná voda, která obsahovala cca 5 obsoletních pesticidních látek, které se v menších vodovodech nesledovaly a v těch větších nenacházely. Nová legislativa (vyhláška č. 376/2000 Sb. a posléze vyhláška č. 252/2004 Sb.) vyplývající z evropské směrnice Rady 98/83/ES a platná od roku 2001 už začala přidělovat vrásky: měly se začít sledovat „pesticidní látky s pravděpodobným výskytem v daném zdroji“. Nikdo ovšem nevěděl, které látky by to mohly být a kde takovou informaci zjistit.

Trvalo skoro 15 let, kdy se snad s výjimkou atrazinu a jeho metabolitu desethylatrazinu prováděly statisíce analýz pesticidních látek, které se pravděpodobně v daném zdroji vůbec nenacházely. Skoro všichni byli spokojeni, protože nebyly téměř žádné problémy, ale legislativa se mýjela účinkem a desítky milionů korun se vyhazovaly oknem. Nicméně pokrok nakonec dostihl i tuto oblast. A i když výrobci vody a hygienické orgány stále ještě nemají k dispozici časově a místně aktuální informace o aplikovaných pesticidních látkách (resp. přípravcích na ochranu rostlin), přece jen se od období let 2013–2015 začínají na mnoha místech provádět rozbor pitné vody zaměřené na širší potenciální spektrum pesticidních látek a jejich metabolitů. Což s sebou nese nevyhnutelné „ovoce“ v podobě stovek nálezů nad limitní hodnotu mateřských látek a relevantních metabolitů 0,1 µg/l, vyšší nálezy nerelevantních metabolitů i rostoucí počet výjimek.

Protože přístup k monitorování pesticidů je stále ještě více či méně živelný, nikoli systematický, vyvstává přirozená otázka, nakolik je vnořivší se obraz úplný či neúplný a co lze do budoucna ještě očekávat. Přestože se nám v posledních letech objevuje v národní databázi IS PiVo úctyhodný objem dat (ročně cca 150 tisíc analýz téměř 200 různých pesticidních látek a jejich metabolitů), je zřejmé, že objektivní pohled chybí. Z toho důvodu realizuje Státní zdravotní ústav v letech 2016–2017 úkol ministerstva zdravotnictví „Pitná voda – cílené vyšetření širšího spektra pesticidů a jejich metabolitů v pitné vodě“. Jeho účelem je zjistit, jak vypadá situace ve vybraných vodovodech ČR ohledně vybraného spektra 21 látek a jejich metabolitů. Vzorkování je naplánováno do dvou etap. Nejprve byly odebrány vzorky vody mimo vegetační období (těsně před začátkem vegetačního období čili na přelomu března a dubna 2017), aby se zjistilo „pozadí“, resp. dlouhodobé koncentrace těchto látek v pitných vodách, které jsou z hlediska hodnocení rizik základní. Ve druhé etapě vzorkování budou ze stejných míst odebrány vzorky vody během vegetační sezóny (červen – září 2017), kdy dochází k aplikaci PL, aby se zjistily možné přechodné vyšší koncentrace těchto látek a jejich metabolitů. Příspěvek prezentuje výsledky první etapy vzorkování.

METODIKA

Výběr monitorovaných míst a sledovaných analytů

V rámci první etapy národního monitorování pesticidů a jejich metabolitů v pitné vodě v České Republice bylo odebráno celkem 177 vzorků pitné vody. Odebrané vzorky reprezentují pitnou vodu z povrchových, smíšených a podzemních zdrojů, které se nacházejí na území všech 14 krajů. Při přípravě plánu sběru vzorků byly vytipovány vodovody, které zásobují obce, malá, střední a velká města tak, aby jejich počet byl vyvážený a rovnoměrně pokrýval celé území republiky. Vzorky celkově představují vodu, kterou je zásobováno přibližně 48 % obyvatel ČR. V každém místě se odebíraly vždy 2 vzorky, ale analyzován byl jen jeden z nich, druhý uschován jako záloha pro případ nutnosti opakovat rozbor. V rámci monitoringu bylo navrženo ke sledování celkem 21 pesticidů a jejich metabolitů, které se na základě analýzy dat o spotřebě, chování a nálezech těchto látek v různých druzích vod jeví jako nejvíce pravděpodobné pro pozitivní záchyt. Látky ukazuje tabulka 1.

Tabulka 1: Přehled sledovaných látek

Analyt	CAS	Doporučená limitní hodnota u nerelevantních metabolitů (µg/l) (*)
Acetochlor ESA	187022-11-3	-
Acetochlor OA	194992-44-4	-
Alachlor ESA	142363-53-9	1
Atrazin	1912-24-9	-
Bentazon	25057-89-0	-
Desethylatrazin	6190-65-4	-
Desethylterbuthylazin	30125-63-4	-
Hexazinon	51235-04-2	-
Hydroxyatrazin	2163-68-0	-
Chloridazon-desphenyl	6339-19-1	6**
Chloridazone	1698-60-8	-
Chloridazon-methyl-desphenyl	17254-80-7	6**
Chlortoluron	15545-48-9	-
Isoproturon	34123-59-6	-
Metazachlor	67129-08-2	-
Metazachlor ESA	172960-62-2	5
Metazachlor OA	1231244-60-2	5
Metolachlor ESA	171118-09-5	6
Metolachlor OA	152019-73-3	6
S-Metolachlor	87392-12-9	-
Terbuthylazin	5915-41-3	-

(*) Tam, kde není uvedena žádná hodnota, platí limit 0,1 µg/l.

(**) limit platí pro sumu obou látek (chloridazon-methyl-desphenyl a chloridazon-desphenyl) za předpokladu, že hodnota mateřské látky chloridazon bude méně než 0,1 µg/l.

Výběr a vývoj analytické metody

V první fázi projektu byla optimalizována analytická metoda pro stanovení pesticidů a jejich metabolitů v jedné analýze. Pro účely kalibrace byly použity analytické standardy od komerčních dodavatelů, např. Sigma Aldrich, Dr. Ehrenstorfer, Santa Cruz. Izotopicky značený isoproturon-d6, bentazon-d6, atrazin-d5, chloridazon-desphenyl-15N2 a chloridazon-methyl-desphenyl-d3 se použily jako interní standardy. Použila se rozpouštědla v kvalitě pro LC/MS (Sigma-Aldrich) a demineralizovaná voda připravená na zařízení Purelab Classic System (ELGA LabWater). Vlastní sběr vzorků byl prováděn do 50ml šroubovacích polypropylenových zkumavek. Pro úpravu vzorků během odběru se použila koncentrovaná kyselina octová (Sigma-Aldrich). Úprava vzorků přidávkem koncentrované organické kyseliny je doporučována ve studii, která se zabývá analýzou chloridazonu a jeho metabolitů v podzemní vodě [1] Jednotlivé zásobní roztoky a směsné roztoky analytů a interních standardů se připravily v methanolu. Pracovní směsné roztoky a kalibrační standardy (10–10 000 ng/l) byly připraveny v demineralizované vodě okyselené kyselinou octovou.

Ke každému vzorku odebrané vody se do 50ml vialky přidalo 100 µl koncentrované kyseliny octové (KO)(výsledná koncentrace 0,2 % kys. octové). Vzorky byly získány z veřejných pitných rozvodů (kohoutková voda) z různých míst v České republice. Vzorky byly během převozu skladovány při teplotě 2–8 °C a poté po předání do laboratoře do okamžiku analýzy při teplotě -20 °C.

Vzorky byly před měřením přesně navažovány do polypropylenových (PP) autosamplerových šroubovacích vialek a ke každému bylo přidáno 15 µl roztoku interního standardu o výsledné koncentraci 100 ng/l. HPLC analýzy probíhaly za použití Agilent 1290 HPLC systému, který byl spojen s Agilent 6490 hmotnostním spektrometrem typu trojitý kvadrupól (MS/MS) vybaveným Jetstream electrospray ionizačním (ESI) zdrojem (Agilent Technologies). Při experimentech byla použita předkolona C18 SecurityGuard ULTRA (Phenomenex)

a kolona s reverzní fází Poroshell 120 SB-C18 (150 mm, 3,0 mm, 2,7 μm ; Agilent Technologies). Analýza probíhala při teplotě 40 °C. Na rozdíl od řady metod, které pro zakoncentrování analytů využívají různé techniky jako SPE [2], on-line SPE [3], mikroextrakce ad. metoda využívala přímého nástřiku vzorku (100 μl) na kolonu. Analýza probíhala při průtoku mobilní fáze 0,4 ml/min. Skládala se z (A) demineralizované vody a (B) methanolu. Použitý lineární gradient je uveden v tabulce níže. Optimalizované podmínky ESI zdroje, který pracoval v módu přepínání polarit, byly následující: 150 °C teplota sušícího plynu, 20 l/min průtok sušícího plynu, 40 psi tlak v nebulizéru, 380 °C teplota sheath plynu, 12 l/min průtok sheath plynu, 3000 V napětí na kapiláře a 1000 V napětí na trysce. Měřily se MS/MS přechody získané v multiple reaction monitoring (MRM) módu. Pro vyhodnocení a kvantifikaci se použil MassHunter QQQ Quantitative Analysis B.05.00 Software od Agilent Technologies.

Čas (min)	% (B)
0	20
2	60
5	75
6	95
11	95
14	20

MS/MS přechody byly optimalizovány postupem:

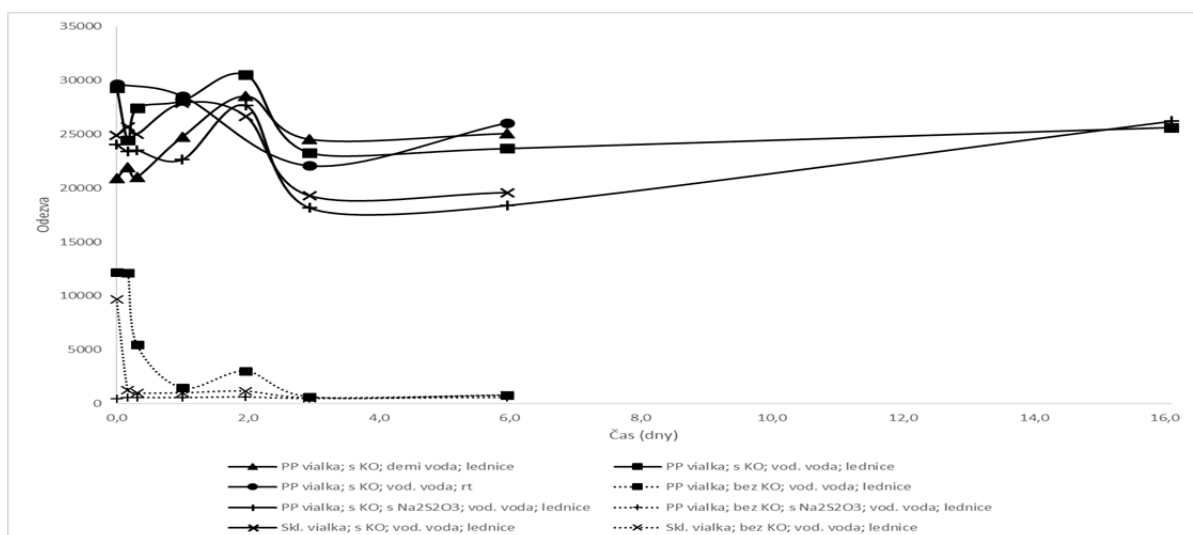
1. ověření přítomnosti $[\text{M}+\text{H}]^+$, resp. $[\text{M}-\text{H}]^-$ mateřského iontu ve full scan módu,
2. scan produktových iontů při kolizních energiích 0, 20, 40 a 60 eV
3. optimalizace kolizní energie pro každý přechod.

Pro separaci byla zvolena kolona s reverzní fází Poroshell 120 SB-C18, která zajistila dostatečné chromatografické rozlišení všech analytů kromě dvojicealachlor-ESA a acetochlor-ESA, které se však podařilo rozlišit pomocí specifických MS/MS přechodů daných látek. Metoda byla rozdělena do několika měřicích oken, ve kterých se měřilo v módu přepínání polarit, a „cut off“ prodleva pro prevenci vstupu solí ze vzorku do hmotnostního spektrometru byla zvolena 2 minuty. Testovala se možnost přidavku aditiva do mobilní fáze ((A) demineralizovaná voda, (B) methanol) pro zlepšení ionizace, citlivosti či tvaru pík analytů. Z provedené optimalizace (testoval se přídatek 0,1 % kyseliny mravenčí, 0,1 % kyseliny octové, 2 mmol/l mravenčanu amonného nebo octanu amonného do mobilní fáze) vyplynulo, že nejlepších výsledků pro většinu analytů se dosáhne při použití demineralizované vody a methanolu bez jakýchkoli aditiv.

Při vývoji metody se zjistilo, že v průběhu času dochází obzvláště u některých analytů k rapidnímu úbytku odezvy, což naznačovalo rozklad analytů ve vodné matici či sorpci analytů na povrch skleněných vialek. Byly provedeny testy stability analytů za různých podmínek, v nichž byl použit různý materiál autosamplerových vialek (sklo x polypropylen), přídatek kyseliny octové do vzorku (a jeho různé množství), teplota, při které se vialky mezi jednotlivými měřeními skladovaly (teplota v lednici x teplota laboratoře), typ matrice (demineralizovaná voda x voda z vodovodu) či přídatek potenciálního stabilizačního činidla (thiosíran sodný). Měření probíhalo v duplikátech po dobu šesti až šestnácti dnů.

Zjistilo se, že i jen malý přídatek kyseliny octové (výsledná koncentrace 0,2 %) vede ke zlepšení odezvy většiny analytů a zároveň nedochází k takovému úbytku této odezvy v průběhu času. Dále byly testovány polypropylenové vialky, u kterých se předpokládalo, že by nemělo docházet k sorpci analytů na stěny vialky, jak k tomu pravděpodobně dochází v případě skleněných vialek. Tento předpoklad se potvrdil, tedy v polypropylenových vialkách byla stabilita analytů lepší. U některých analytů, např. bentazon, byl pozorován negativní matriční efekt při použití kohoutkové vody. Odezva bentazonu klesla přibližně 4 –krát. Tento efekt byl korigován pomocí odpovídajících interních standardů. Přídatek thiosíranu, který se používá k neutralizaci chloru přítomného v pitné vodě, neměl na odezvu či stabilitu analytů žádný významný vliv, totéž platí i pro teplotu skladování v lednici nebo v laboratoři po dobu jednoho týdne.

Optimalizované podmínky zahrnují použití polypropylenových vialek, vzorek okyselený pomocí kyseliny octové a použití interních standardů pro problematické analyty. Obrázek 1 znázorňuje časový průběh odezvy analytu v závislosti na použitých parametrech. Jako příklad je uveden chloridazon (kde PP = polypropylenová; KO = kyselina octová; demi voda = demineralizovaná voda; vod. voda = voda z vodovodu; $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ = thiosíran sodný) – viz níže.



Obrázek 1: Vliv skladování a přidavku konzervačního činidla na průběh odezvy analytu

Alternativa: pracovní charakteristiky finální metody byly ověřeny při validační studii. Meze stanovitelnosti (LOQ) byly určeny na základě směrodatné odchylky úseku kalibrační závislosti z dat opakovaného měření kalibrace ($n = 6$). Relativní směrodatné odchylky byly určeny za podmínek opakovatelnosti analýzou vzorků s umělým přídatkem analytů na hladině 100 ng/l ($n = 6$). Viz tabulka 2

Tabulka 2: Dosažené meze stanovitelnosti (LOQ) a opakovatelnost měření (RSD)

Látka	LOQ (ng/l)	RSD (%)	Látka	LOQ (ng/l)	RSD (%)
Acetochlor-ESA	30	8,0	Chloridazon-methyl-desphenyl	10	7,6
Acetochlor-OA	30	13	Chlorotoluron	10	13
Alachlor-ESA	30	5,0	Isoproturon	10	9,9
Atrazin	10	5,0	Metazachlor	15	6,6
Bentazon	10	8,8	Metazachlor-ESA	30	5,6
Desethylatrazin	10	24	Metazachlor-OA	30	24
Desethylterbuthylazin	10	23	Metolachlor-ESA	30	9,6
Hexazinon	10	5,1	Metolachlor-OA	30	7,1
Hydroxyatrazin	10	8,2	S-Metolachlor	10	8,2
Chloridazon	10	17	Terbuthylazin	10	21
Chloridazon-desphenyl	50	3,7			

VÝSLEDKY A DISKUSE

Výsledky měření byly sumarizovány do jednotlivých tabulek. Z relevantních metabolitů byl nejčastěji překročen limit 0,1 µg/l v případě acetochloru ESA. Z nerelevantních metabolitů bylo nejvíce překročení limitu 0,1 µg/l v případě metazachloru OA, poté následovaly alachlor-ESA, metazachlor ESA, metolachlor ESA, chloridazon-desphenyl, chloridazon-methyl-desphenyl a metolachlor OA (viz tabulka 3).

Tabulka 3: Rozdělení nálezů jednotlivých analytů ve vztahu k LOQ a limitní hodnotě 0,1 µg/l

Pořadí	Analyt	Počet vzorků – nálezy:			
		nižší než LOQ	větší než LOQ a menší než 0,1 µg/l	větší než 0,1 µg/l	větší než doporučená LH 1, 2, 5 resp. 6 µg/l (nerelev. metabolity)
1	Acetochlor ESA	144	23	10	-
2	Acetochlor OA	173	2	2	-
3	Alachlor ESA	93	45	39	1
4	Atrazin	165	14	1	-
5	Bentazone	168	8	1	-
6	Desethylatrazin	139	36	2	-
7	Desethylterbuthylazin	161	16	0	-
8	Hexazinon	170	7	0	-
9	Hydroxyatrazin	170	7	0	-
10	Chloridazon	169	8	0	-
11	Chloridazon-desphenyl	139	21	17	0
12	Chloridazon-methyl-desphenyl	132	35	10	0
13	Chlorotoluron	174	3	0	-
14	Isoproturon	176	1	0	-
15	Metazachlor	175	2	0	-
16	Metazachlor ESA	125	29	23	0
17	Metazachlor OA	103	19	55	1
18	Metolachlor ESA	119	39	19	0
19	Metolachlor OA	163	10	4	0
20	S-Metolachlor	176	1	0	-
21	Terbuthylazin	164	13	0	-

V tabulce 4 jsou uvedeny nálezy jednotlivých analytů podle místa odběru, u nichž byla zjištěna hodnota vyšší než limitní dle vyhlášky 252/2004Sb. V případě vzorku pitné vody byla zjištěna koncentrace nerelevantních metabolitů jako je alachlor ESA ve výši 1 600 µg/l. V jiném vzorku byl nalezen metazachlor OA ve výši 6 600 µg/l.

Tabulka 4: Nálezy jednotlivých analytů ve vztahu k limitní hodnotě 0,1 µg/l, popř. doporučené limitní hodnotě (DLH) u nerelevantních metabolitů

Pořadí	Analyt	Počet nálezů	
		vyšších než DLH u nerelevant. metab.	vyšších než 0,1 µg/l
1	Acetochlor ESA	-	10
2	Acetochlor OA	-	2
3	Alachlor ESA	1	39
4	Atrazin	-	1
6	Bentazon	-	1
5	Desethylatrazin	-	2
10	Chloridazon-desphenyl	0	17
11	Chloridazon-methyl-desphenyl	0	10
15	Metazachlor-ESA	0	23
16	Metazachlor-OA	1	55
18	Metolachlor ESA	0	19
19	Metolachlor OA	0	4

V tabulce 5 jsou uvedeny hodnoty mediánu, maximální hodnoty a počty stanovení s výsledkem nižším než LOQ. Z údajů plyne, že nejčastěji dochází k překročení limitu 0,1 µg/l v případě acetochloru OA.

Tabulka 5: Souhrn výsledků jednotlivých analytů (medián, maximum, počet stanovení pod LOQ)

Analyt	Medián z hodnot vyšších než LOQ (µg/l)	Maximum (µg/l)	Počet stanovení pod LOQ
Acetochlor ESA	0,057	0,4	146
Acetochlor OA	0,1035	0,18	176
Alachlor ESA	0,087	1,6	95
Atrazin	0,039	0,14	165
Bentazon	0,015	0,13	171
Desethylatrazin	0,035	0,51	141
Desethylterbuthylazin	0,037	0,073	164
Hexazinon	0,021	0,098	173
Hydroxyatrazin	0,020	0,037	173
Chloridazon-desphenyl	0,093	1,4	141
Chloridazon	0,018	0,067	172
Chloridazon-methyl-desphenyl	0,029	0,71	133
Chlortoluron	0,011	0,014	177
Isoproturon	0,069	0,069	179
Metazachlor	0,0155	0,020	178
Metazachlor ESA	0,088	2,6	129
Metazachlor OA	0,22	6,6	105
Metolachlor ESA	0,059	0,75	121
Metolachlor OA	0,051	0,15	166
S-Metolachlor	0,014	0,014	179
Terbuthylazin	0,022	0,039	167

V tabulce 6 jsou uvedeny lokalizace maximální hodnoty jednotlivých analytů dle krajů. Za pozornost stojí nálezy pesticidů jako je atrazin na Vysočině, který pravděpodobně reprezentuje starou zátěž spodních vod, bentazon v Olomouckém kraji a dále nálezy nerelevantních metabolitů alachlor ESA v plzeňském kraji, chloridazon-desphenyl a metazachlor ESA na Vysočině a metazachlor OA ve Středočeském kraji.

Tabulka 6: Místa nálezů maximálních hodnot dle krajů

Analyt	Maximum (µg/l)	Místo odběru (kraj)
Acetochlor ESA	0,4	Královéhradecký
Acetochlor OA	0,18	Zlínský
Alachlor ESA	1,6	Plzeňský
Atrazin	0,14	Vysočina
Bentazon	0,13	Olomoucký
Desethylatrazin	0,51	Praha
Desethylterbuthylazin	0,073	Praha
Hexazinon	0,098	Jihočeský
Hydroxyatrazin	0,037	Jihomoravský
Chloridazon-desphenyl	1,4	Vysočina
Chloridazon	0,067	Zlínský
Chloridazon-methyl-desphenyl	0,71	Královéhradecký
Chlortoluron	0,014	Středočeský
Isoproturon	0,069	Jihočeský
Metazachlor	0,020	Moravskoslezský
Metazachlor ESA	2,6	Vysočina
Metazachlor OA	6,6	Středočeský
Metolachlor ESA	0,75	Královéhradecký
Metolachlor OA	0,15	Středočeský
S-Metolachlor	0,014	Olomoucký
Terbuthylazin	0,039	Praha

ZÁVĚR

V rámci 1. fáze projektu byla otestována metoda LC-MS pro stanovení 21 pesticidů v jedné analýze využívající přímý nástřik vzorku do systému. Optimalizovaná metoda nevyžaduje žádnou předchozí předúpravu vzorků vody před vlastní analýzou. Naměřené meze stanovitelnosti ležely v intervalu od 10 do 30 ng/l pro jednotlivé analyty, což umožňuje stanovit tyto látky i na nižších hladinách než je stanovený hygienický limit. Podstatné je použití konzervace ve formě přídavku kyseliny octové do vzorku při odběru a použití polypropylenových vzorkovnic, které v kombinaci brání sorpci a rozkladu vybraných pesticidů a jejich metabolitů. Bez přídavku konzervačního činidla a při uchovávání ve skle dochází k významnému poklesu sledovaného portfolia pesticidů a jejich metabolitů (viz obr. 1).

Celkem bylo analyzováno 177 vzorků pitné vody z vodovodů různé velikosti, využívajících různé zdroje surové vody ve všech krajích ČR. Tato voda reprezentuje vodu dodávanou cca 48 % obyvatel ČR zásobovaných z veřejných vodovodů. Vzorky byly odebrány před začátkem aplikační sezóny přípravků na ochranu rostlin, v období od konce března do poloviny dubna 2017. Z celkového počtu 3 717 hodnot stanovení jednotlivých analytů se 181 hodnot nacházelo nad limitem 0,1 µg/l, což představuje zhruba 5 % všech naměřených výsledků. Při analýze byly zjištěny dva případy překročení limitu 0,1 µg/l v případě mateřských látek pesticidů (atrazin, bentazon) a dále dvě překročení doporučených limitních hodnot pro nerelevantní metabolity pesticidů (alachlor ESA a metazachlor OA). Analýzou dat stejných pesticidů a jejich metabolitů vložených do databáze IS PiVo a zahrnutých do roční zprávy o kvalitě pitné vody v ČR za rok 2016 [4] bylo zjištěno, že 4,4 % výsledků leží nad

hygienickým limitem – tento údaj znamená blízkou shodu s našimi výsledky (cca 5 % překročení limitní hodnoty).

V druhé fázi projektu budou analyzovány vzorky pitné vody ze stejných míst odebrané během aplikační sezóny. Budou porovnány výsledky obou etap a provedeno celkové shrnutí a zhodnocení výsledků.

LITERATURA

1. Metabolity chloridazonu v podzemní vodě na Dolním Rýnu- úroveň koncentrace, příčiny a omezení používání (podle zprávy z německého tisku). Sovak č. 2/2017, str. 24-29.
2. EPA Method 535 Rev. 1.1 - Measurement of Chloroacetanilide and Other Acetamide Herbicide Degradates in Drinking Water by Solid Phase Extraction and Liquid Chromatography/Tandem Mass Spectrometry (LC/MS/MS).
3. Schuhn B., Naegele E., Glauner T., Agilent Technologies, Inc. Waldbronn, Germany Application Note 5991-2405EN Detection of Trace-Level Herbicides in Drinking, Surface and Ground Water Using the Agilent 1200 Infinity Series Online SPE Solution.
4. Zpráva o kvalitě pitné vody v ČR za rok 2016. SZÚ Praha, 2017.

ANALYTICKÉ VÝZVY PŘI MONITORINGU PRIORITNÍCH LÁTEK A DALŠÍCH ORGANICKÝCH UKAZATELŮ V POVRCHOVÝCH VODÁCH

Martin Ferenčík

Povodí Labe, státní podnik, Váta Nejedlého 951, 500 03 Hradec Králové 3

E-mail: ferencikm@pla.cz

ÚVOD

Měření prioritních látek a jiných organických kontaminantů v povrchových vodách na stopových koncentracích představuje v mnoha případech velkou výzvu pro analytického chemika. Je to způsobeno několika faktory: mnohdy velice nízké požadované meze stanovitelnosti (desítky až setiny nanogramů na litr), nízké odezvy sledovaného analytu použitou analytickou metodou, komplexita reálných vzorků obsahujících mnohdy vysoké koncentrace přítomných organických látek přírodního původu (humínové látky z rašeliníšť, produkty rozkladu rostlinného a živočišného materiálu, vodního květu, atd.) nebo antropogenního původu (čištěné nebo nečištěné odpadní vody z průmyslu, komunálního původu, skládek). Matrice povrchové vody je proto značně variabilní a pohybuje se od téměř pitné vody v čistých horských bystřinách až po téměř nefeděnou odpadní vodu v málo vodných drobných vodních tocích pod lidskými sídly.

Rozsah požadovaných parametrů je definován Nařízením vlády 401/2015 Sb. ze dne 14.12.2015 [1] o ukazatelích a hodnotách přípustného znečištění povrchových vod a odpadních vod, náležitostech povolení k vypouštění odpadních vod do vod povrchových a do kanalizací a o citlivých oblastech, kterou je implementována Směrnice Evropského parlamentu a Rady 2013/39/EU [2] – prioritní látky a další znečišťující látky. V následující tabulce 1 jsou uvedeny některé nejproblematictější ukazatele.

Tabulka 1: Normy environmentální kvality pro útvary povrchových vod pro látky uvedené v příloze II Směrnice 2013/39/EU

Ukazatel	Jednotka	Norma environmentální kvality (NEK)	
		NEK-RP (NEK roční průměr)	NEK-NPK (nejvyšší přípustná konc.)
bis(2-ethylhexyl)ftalát (DEHP)	µg/l	1,3	nepoužije se
cybutryn (irgarol)	ng/l	2,5	16
cypermethrin	ng/l	0,08	0,6
dichlorvos	ng/l	0,6	0,7
dikofol	ng/l	1,3	nepoužije se
Heptachlor a heptachlorepoxyd	ng/l	0,0002	0,3
Hexabromcyklododekany (HBCDD)	ng/l	1,6	500
PFOS	ng/l	0,65	36000
benzo[a]pyren	ng/l	0,17	270
tributylstannan kationt (TBT)	ng/l	0,2	1,5

Směrnice Komise Evropského společenství 2009/90/ES ze dne 31.7.2009 [3] stanovuje technické specifikace chemické analýzy a monitorování stavu vod. Konkrétně v článku 4 odstavci 1 specifikuje minimální pracovní kritéria metod analýzy (mez detekce, mez stanovitelnosti, nejistota stanovení). Jsou to nejistota stanovení, která může být maximálně 50 % ($k=2$), a mez stanovitelnosti, definovaná například jako nejnižší bod na kalibrační křivce s výjimkou slepého stanovení s definovanou precizností a přesností, která má být maximálně 30 % příslušného NEK. Jestliže pro daný ukazatel neexistuje příslušná norma kvality životního prostředí nebo metoda analýzy, která splňuje minimální pracovní kritéria stanovená v článku 1, členské státy zajistí, aby monitorování bylo prováděno za použití nejlepších dostupných technik, **které nevyžadují nadměrné náklady**.

Pro výpočet průměrných hodnot ukazatelů se v případě hodnot pod mezí stanovitelnosti přičítá polovina meze stanovitelnosti. V případě, že se vypočtená průměrná hodnota výsledků měření nachází pod mezí stanovitelnosti, uvedená průměrná hodnota se označuje jako „menší než mezní hodnota kvantifikace“.

FAKTORY OVLIVŇUJÍCÍ DOSAŽENÍ NÍZKÝCH MEZÍ STANOVITELNOSTÍ

Hlavními faktory ovlivňujícími dosaženou nízkou mezí stanovitelnosti jsou:

- reprezentativní vzorkování, transport a uchování vzorku, čistota vzorkovnic, eliminace kontaminace vzorku při vzorkování, transportu a manipulaci v laboratoři.
- příprava vzorku (použitá extrakce – kapalina-kapalina, extrakce na pevné fázi (SPE), extrakce na mikrovlně (SPME), extrakce na magnetickém míchadélku se sorpční vrstvou (SBSE), stripování a záchytu na termodesorpční kolonce (Purge&Trap), atd., faktor zakoncentrování (velikost alikvotu vzorku nastříknutého na kolonu), čištění extraktu (eliminace matrice vzorku SPE přečištěním, použitím gelové chromatografie (GPC), acidobazické reextrakce pro odstranění látek s různými hodnotami acidobazické konstanty (pKa)), derivatizace analytů vhodným činidlem za vzniku stabilního derivátu poskytujícího lepší odezvy.
- optimalizace dávkování a chromatografické separace (velký objem nástřiku, úzké chromatografické píky, separace izomerů a kritických párů, šetrné podmínky pro termolabilní látky v plynové chromatografii, optimalizace složení mobilní fáze v LC-MS/MS pro maximální odezvy). Výběr měřicího modu. Pro některé halogenované málo polární látky je citlivější mód negativní chemické ionizace GC-NCI-MS než tandemová hmotnostní spektrometrie GC-MS/MS.
- použitá instrumentace, zejména selektivita a specifická použitá detektoru pro daný analyt a interference z matrice vzorku. Nejčastěji používané jsou hmotnostní detektory, jednoduché a trojitě kvadrupóly. Při výběru nové instrumentace je vhodné se řídit dosaženými instrumentovými detekčními limity (množství nastříknuté na kolonu) za podmínek opakovatelnosti, dále dlouhodobá opakovatelnost a robustnost (pokles odezvy při měření reálných vzorků).

DOSAŽANÉ VÝSLEDKY

Dosažené meze stanovitelnosti pro jednotlivé parametry jsou výsledkem celého procesu od vzorkování, přípravy vzorku, měření a vyhodnocení. U některých parametrů, např. bis-(2-ethylhexyl) ftalát (DEHP) je vzhledem k jeho častému výskytu a použití nutno ve zvýšené míře dbát na eliminaci ve slepých stanoveních (dekontaminace použitého nádobí a vzorkovnic, kvalita použitých rozpouštědel) a pro zvýšení spolehlivosti výsledků provádět odběr duplicitních vzorků a ty rutinně stanovovat. Pro zvýšení přesnosti měření se používá izotopově značený vnitřní standard, přidávaný před extrakcí. Při dodržení všech těchto opatření je možné stanovovat s mezí stanovitelnosti 0,4 µg/l.

U jiných termolabilních látek, např. hexabromcyklododekan (HBCDD), je nutné zvolit vhodnou délku a stacionární fázi kolony, aby nedošlo k rozkladu látky na koloně a v nástřiku. Podobných vlivů, které musí analytik řešit s problematickými látkami na stopových koncentracích je spousta a liší se podle charakteru látky a použité techniky.

ZÁVĚR

I při použití té nejmodernější techniky a složitých postupů není možné dosáhnout požadovaných mezí stanovitelnosti pro některé látky (např. cypermethrin, LOQ 0,003 ng/l) bez vynaložení velmi vysokých nákladů nutných na speciální postupy.

LITERATURA

- [1] Nařízení vlády 401/2015 Sb. ze dne 14.12.2015 [1] o ukazatelích a hodnotách přípustného znečištění povrchových vod a odpadních vod, náležitostech povolení k vypouštění odpadních vod do vod povrchových a do kanalizací a o citlivých oblastech. Sbírka zákonů ČR, ročník 2015, částka 166, s. 1-64.
- [2] Směrnice Evropského parlamentu a Rady 2013/39/EU ze dne 12. srpna 2013, kterou se mění směrnice 2000/60/ES a 2008/105/ES, pokud jde o prioritní látky v oblasti vodní politiky. Úřední věstník L 226, 24.8.2013, s. 1-17.
- [3] Směrnice Komise 2009/90/ES ze dne 31.7.2009, kterou se podle směrnice Evropského parlamentu a Rady 2000/60/ES stanoví technické specifikace chemické analýzy a monitorování stavu vod. Úřední věstník L 201, 1.8.2009, s. 36-38.

KOMUNÁLNÍ ODPADNÍ VODA JAKO DIAGNOSTICKÉ MEDIUM

Věra Očenášková

*Výzkumný ústav vodohospodářský T. G. Masaryka, veřejná výzkumná instituce,
Podbabská 2582/30, 160 00 Praha 6*

ÚVOD

Získat nové údaje o tom, co všechno se v životním prostředí vyskytuje, je ve své podstatě čím dál tím jednodušší. Instrumentální technika se bouřlivě vyvíjí, je stále citlivější a citlivější, obsluha přístrojů se zjednodušuje. V jednom analytickém běhu stanovujeme stovky sloučenin najednou, a to v nanogramových i subnanogramových množstvích. Stanovujeme látky známé (target analysis), hledáme další látky (non-target screening), abychom je následně již jako známé látky mohli dále sledovat. Takto získaná data většinou porovnáme s legislativou, s normami, vyhláškami, maximálními reziduálními limity, a zjistíme, zda analyzovaný vzorek vyhovuje či nevyhovuje požadovaným parametrům.

Na naměřená data můžeme ale pohlížet i jiným způsobem. Epidemiologický přístup k analýze komunálních odpadních vod (wastewater based epidemiology - WBE) je příkladem jiného využití naměřených dat. Základ WBE byl položen na přelomu let 1999 až 2000 vyslovením hypotézy, že ke komunální odpadní vodě lze přistupovat jako ke zředěnému vzorku moči. (Daughton, C. G. Ternes, T. A., 1999, 2001) a poprvé byla aplikována v povodí řeky Pád (Zuccato et al. 2005). Prvními látkami, které byly takto sledovány, byly nezákonné drogy, především kokain a jeho metabolity. Cílem bylo zjistit spotřebu nezákonných drog ve sledované populaci zpětnou kalkulací zjištěných koncentrací drog v komunálních odpadních vodách. Obecný princip nového přístupu k monitorování a zpřesňování odhadu prevalence a užívání drog v populaci metodou epidemiologie odpadních vod – sewage epidemiology byl popsán ve zvláštní zprávě Evropského monitorovacího centra pro drogy a drogové závislosti (EMCDDA) z roku 2008 (Frost, 2008).

Od dob svého vzniku se stala WBE plnohodnotnou, velmi rychle se rozvíjející disciplínou, která spojuje práci expertů z mnoha oborů. V celosvětovém měřítku je využívána především jako doplňková metoda k monitoringu spotřeby nezákonných drog, např. v Evropě Ort (Ort et al., 2014), Asii Khan (Khan et al., 2014) nebo Gao (Gao et al., 2014), Americe Subedi a Kannan (Subedi a Kannan, 2014, Austrálii Irvine (Irvin et al., 2011).

V moči, a tím i v komunálních odpadních vodách, se vyskytují i další látky (či jejich metabolity), kterým je lidská populace exponována a které jsou v těle metabolizovány, jako např. zákonné drogy a léčiva, kofein, nikotin, ethanol, potravinové a environmentální kontaminanty, ale i specifické biomarkery, které mohou přinášet informace o zdravotním stavu monitorovaného obyvatelstva. Kvantitativní měření těchto látek spolu se zpětnou kalkulací poskytne informaci např. o stravovacích návycích, zdravotním stavu, výskytu chorob, spotřebě alkoholu, léčiva a nikotinu nebo expozici potravinovým a environmentálním polutantům. Zároveň lze zjistit také trendy v užívání, či expozici, ať už krátkodobé nebo dlouhodobé.

Příklad možných biomarkerů využitelných pro monitoring zdravotního stavu populace prostřednictvím WBE: uvádějí Thomas a Reid, (2011). Možné biomarkery rozdělují do čtyř skupin. První skupina slouží k monitoringu životního stylu, druhá ke sledování stravovacích návyků, další k hodnocení zdravotního stavu populace a výskytu chorob, poslední na dopady stavu životního prostředí na člověka (expozice pesticidům, PAH, aflatoxinům) a upozorňují na obrovský potenciál epidemiologického přístupu k analýze komunálních odpadních vod, stejně jako Kasprzyk-Hordern (Kasprzyk-Hordern et al., 2014).

ALKOHOL, DROGY, LÉČIVA, NIKOTIN

Sledováním spotřeby alkoholu v Norsku prostřednictvím specifických biomarkerů ethyl sulfátu a ethyl glukuronidu v komunální odpadní vodě se zabývají Reid et al. (2011) a doporučují využití této metody ke sledování efektivity preventivních kampaní zaměřených na snížení spotřeby alkoholu.

Venkatesan a Halden navrhuji využít čistírny odpadních vod jako „observatoř“ pro předpověď zdravotního a environmentálního rizika způsobeného antropogenními chemickými látkami (Venkatesan a Halden, 2014)

Venhuis s kolegy sledovali spotřebu sildenafilu, léku na erektní disfunkci, ve třech nizozemských městech. Výsledky porovnali s množstvím předepisovaného farmaka. Z porovnání obou údajů usuzují, že cca 60 % sildenafilu bylo pořízeno na černém trhu. (Venhuis et al., 2014).

K monitoringu spotřeby nikotinu v České a Slovenské republice využili epidemiologický přístup k analýze odpadních vod Maculák et al. (2015). Z výsledků týdenního monitoringu celkem v sedmi městech byla zpětnou kalkulací využívající specifický korekční faktor vypočtena spotřeba cigaret v České, resp. Slovenské republice a výsledky byly porovnány s oficiálními statistikami o spotřebě cigaret. Shoda mezi výsledky byla velmi dobrá. Obdobným postupem monitorovali spotřebu nikotinu (a cigaret) v osmi italských městech Castiglioni et al. (2016). Oba způsoby zjištění spotřeby cigaret se vhodně doplňují, epidemiologický přístup umožňuje sledovat

trendy ve spotřebě v téměř reálném čase a účinnost opatření směřujících ke snížení spotřeby tabáku. V Belgii (město Lier) monitorovali spotřebu nikotinu a alkoholu pomocí epidemiologického přístupu van Vel et al. (2016). Baz-Lomba et al. (2016) porovnávali množství nelegálních drog, alkoholu, nikotinu a kofeinu v odpadních vodách s údaji zjištěnými jiným způsobem (prodej, zabavené drogy, spotřeba). Pro léčiva a kokain byla prokázána dobrá shoda výsledků, u ostatních látek je třeba ve výzkumu pokračovat.

První mezinárodní studii srovnávající spotřebu alkoholu zjištěnou prostřednictvím epidemiologického přístupu ke komunálním odpadním vodám v celkem 20 městech Evropy, Austrálie a Kanady prezentovali Ryu et al. (2017). Opět bylo prokázáno, že epidemiologický přístup k analýze odpadních vod je významným doplňujícím nástrojem pro sledování spotřeby alkoholu na komunální úrovni.

PESTICIDY

Nový přístup k biomonitoringu prezentují Rousis et al. (2016, 2017a). V komunální odpadní vodě z několika italských měst sledovali přítomnost humánních metabolitů alkylfosfátů, pyrethroidů, chlorpyrifosu a chlorpyrifos—methyly. Výsledky dokumentují vysokou expozici populace pesticidními látkám běžně používaným k ochraně zemědělských plodin, průmyslovým a domácím účelům. V rámci Evropy sledoval Routis se spoluautory specifické biomarkery triazinů, organofosfátů a pyrethroidů v osmi evropských městech a státech. Nejvyšší hodnoty byly zjištěny pro organofosfáty, nejnižší pro triaziny. V některých městech byla populace vystavena především působení pyrethroidů, v dalších převládaly organofosfáty. Výsledky byly v dobré korelaci s národními statistikami o prodeji pesticidních látek a dokumentují vhodnost využití tohoto přístupu ke sledování expozice populace pesticidními látkám (Routis et al., 2017b).

FTALÁTY

Další skupinou látek, kterou je možno tímto způsobem sledovat, jsou ftaláty. Možné využití sledování metabolitů ftalátů v komunální odpadní vodě pro časoprostorové studie expozice populace těmto sloučeninám a identifikaci více ohrožených oblastí předpokládají Gonzáles- Mariño et al. (2017).

ZÁVĚR

Tento příspěvek uvádí jen příklady možností epidemiologického přístupu k odpadním vodám. Současný stav a budoucí perspektivy využití měření biomarkerů v odpadních vodách jako nového zdroje epidemiologických informací publikuje v podrobném souhrnném článku skupina batatelů, které se této problematice věnují dlouhodobě (Gracia-Lor et al. 2016). Jak již bylo řečeno, epidemiologický přístup k analýze odpadních vod je velmi rychle se rozvíjející multidisciplinární obor, který otvírá mnoho dalších možností ke sledování životního stylu a zdraví populace. Je třeba ještě další výzkum, než bude možno WBE adekvátně aplikovat. Bylo by vhodné i v České republice této problematice věnovat více pozornosti.

POUŽITÁ LITERATURA

- BAZ-LOMBA, Jose Antonio, Stefania SALVATORE, Emma GRACIA-LOR, et al. (2016). Comparison of pharmaceutical, illicit drug, alcohol, nicotine and caffeine levels in wastewater with sale, seizure and consumption data for 8 European cities. *BMC Public Health*. 16(1), -. DOI: 10.1186/s12889-016-3686-5. ISSN 1471-2458.
Dostupné také z: <http://bmcpublichealth.biomedcentral.com/articles/10.1186/s12889-016-3686-5>
- CASTIGLIONI, Sara, Ivan SENTA, Andrea BORSOTTI, Enrico DAVOLI a Ettore ZUCCATO. (2014). A novel approach for monitoring tobacco use in local communities by wastewater analysis. *Tobacco Control*, 24(1), 38-42. DOI: 10.1136/tobaccocontrol-2014-051553. ISSN 0964-4563.
Dostupné také z: <http://tobaccocontrol.bmj.com/lookup/doi/10.1136/tobaccocontrol-2014-051553>
- DAUGHTON, C. D. a T. A. TERNES. (1999). Pharmaceutical and personal care products in the environment: Agent of subtle Change? *Environ. Health perspect.*, (107), 907-938.
- DAUGHTON, C.G. (2001). Illicit drugs: contaminants in the environment and utility in forensic epidemiology. *Rev. Environ. contam. toxicology.*, (210), 59 -110.
- EID, Malcolm J., Katherine H. LANGFORD, Jørg MØRLAND a Kevin V. THOMAS. (2011). Analysis and Interpretation of Specific Ethanol Metabolites, Ethyl Sulfate, and Ethyl Glucuronide in Sewage Effluent for the Quantitative Measurement of Regional Alcohol Consumption. *Alcoholism: Clinical and Experimental Research*, no-no. DOI: 10.1111/j.1530-0277.2011.01505.x. ISSN 01456008. Dostupné také z: <http://doi.wiley.com/10.1111/j.1530-0277.2011.01505.x>
- FROST, Norbert. (2008). Assessing illicit drugs in wastewater: potential and limitations of a new monitoring approach. Luxembourg: Office for Official Publications of the European Communities, 100 p. EMCDDA insights series, 9. ISBN 92-916-8317-5.

- GAO, Jianfa, Jake O'BRIEN, Foon Yin LAI, Alexander L.N. VAN NUIJS, Jun HE, Jochen F. MUELLER, Jingsha XU a Phong K. THAI. (2015). Could wastewater analysis be a useful tool for China? — A review. *Journal of Environmental Sciences.*, 27, 70-79. DOI: 10.1016/j.jes.2014.09.025. ISSN 10010742. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1001074214002381>
- GONZÁLEZ-MARIÑO, Iria, Rosario RODIL, Iván BARRIO, Rafael CELA a José Benito QUINTANA. (2017). Wastewater-Based Epidemiology as a New Tool for Estimating Population Exposure to Phthalate Plasticizers. *Environmental Science.*, 51(7), 3902-3910. DOI: 10.1021/acs.est.6b05612. ISSN 0013-936x. Dostupné také z: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/acs.est.6b05612>
- GRACIA-LOR, Emma, Sara CASTIGLIONI, Richard BADE, et al. (2017). Measuring biomarkers in wastewater as a new source of epidemiological information: Current state and future perspectives. *Environment International.*, 99, 131-150. DOI: 10.1016/j.envint.2016.12.016. ISSN 01604120. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0160412016306936>
- IRVINE, Rodney J., Chris KOSTAKIS, Peter D. FELGATE, Emily J. JAEHNE, Chang CHEN a Jason M. WHITE. (2011). Population drug use in Australia: A wastewater analysis. *Forensic Science International.* 210(1-3): 69-73. DOI: 10.1016/j.forsciint.2011.01.037. ISSN 03790738. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0379073811000521>
- KHAN, Usman, Alexander L.N. VAN NUIJS, Jing LI, et al. (2014). Application of a sewage-based approach to assess the use of ten illicit drugs in four Chinese megacities. *Science of The Total Environment.*, 487, 710-721. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2014.01.043. ISSN 00489697. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0048969714000527>
- LOPES, Alvaro, Nuno SILVA, M.R. BRONZE, João FERREIRA a José MORAIS. (2014). Analysis of cocaine and nicotine metabolites in wastewater by liquid chromatography–tandem mass spectrometry. Cross abuse index patterns on a major community. *Science of The Total Environment.*, 487, 673-680. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2013.10.042. ISSN 00489697. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0048969713011868>
- MACKULAK, Tomáš, Lucia BIROŠOVÁ, Roman GRABIC, Jaroslav ŠKUBÁK a Igor BODÍK. (2015). National monitoring of nicotine use in Czech and Slovak Republic based on wastewater analysis. *Environmental Science and Pollution Research.*, 22(18), 14000-14006. DOI: 10.1007/s11356-015-4648-7. ISSN 0944-1344. Dostupné také z: <http://link.springer.com/10.1007/s11356-015-4648-7>
- KASPRZYK-HORDERN, Barbara, Lubertus BIJLSMA, Sara CASTIGLIONI, Adrian COVACI, Pim deVOOGT, Erik EMKE, Félix HERNANDEZ, Christoph ORT, Malcolm REID, Alexander van NUIJS, and Kevin. V. THOMAS. (2014). Wastewater-based epidemiology for public health monitoring. *Water and Sewerage Journal*, 4, pp. 25-26.
- MASTROIANNI, Nicola, Miren LOPEZ DE ALDA a Damia BARCELO. (2014). Analysis of ethyl sulfate in raw wastewater for estimation of alcohol consumption and its correlation with drugs of abuse in the city of Barcelona. *Journal of Chromatography A.*, 1360, 93-99. DOI: 10.1016/j.chroma.2014.07.051. ISSN 00219673. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0021967314011443>
- METCALFE, Chris, Kathryn TINDALE, Hongxia LI, Angela RODAYAN a Viviane YARGEAU. (2010). Illicit drugs in Canadian municipal wastewater and estimates of community drug use. *Environmental Pollution.*, 158(10), 3179-3185. DOI: 10.1016/j.envpol.2010.07.002. ISSN 02697491. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0269749110002812>
- ORT, Christoph, Alexander L. N. VAN NUIJS, Jean-Daniel BERSSET, Lubertus BIJLSMA, Sara CASTIGLIONI, Adrian COVACI, Pim DE VOOGT, Erik EMKE, Despo FATTA-KASSINOS, et al. (2014). Spatial differences and temporal changes in illicit drug use in Europe quantified by wastewater analysis. *Addiction.* 109(8): 1338-1352. DOI: 10.1111/add.12570. ISSN 09652140. Dostupné také z: <http://doi.wiley.com/10.1111/add.12570>
- PETRIE, Bruce, Jane YODAN, Ruth BARDEN a Barbara KASPRZYK-HORDERN. (2016). New Framework To Diagnose the Direct Disposal of Prescribed Drugs in Wastewater – A Case Study of the Antidepressant Fluoxetine. *Environmental Science.*, 50(7), 3781-3789. DOI: 10.1021/acs.est.6b00291. ISSN 0013-936x. Dostupné také z: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/acs.est.6b00291>
- ROUSIS, Nikolaos I., Ettore ZUCCATO a Sara CASTIGLIONI. (2016). Monitoring population exposure to pesticides based on liquid chromatography-tandem mass spectrometry measurement of their urinary metabolites in urban wastewater: A novel biomonitoring approach. *Science of The Total Environment.*, 571, 1349-1357. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2016.07.036. ISSN 00489697. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0048969716314814>

- ROUSIS, Nikolaos I., Ettore ZUCCATO a Sara CASTIGLIONI. (2017a). Wastewater-based epidemiology to assess human exposure to pyrethroid pesticides. *Environment International.*, 99, 213-220. DOI: 10.1016/j.envint.2016.11.020. ISSN 01604120. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0160412016303993>
- ROUSIS, Nikolaos I., Emma GRACIA-LOR, Ettore ZUCCATO, et al. (2017b). Wastewater-based epidemiology to assess pan-European pesticide exposure. *Water Research.*, 121, 270-279. DOI: 10.1016/j.watres.2017.05.044. ISSN 00431354. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0043135417304086>
- RYU, Yeonsuk, Damià BARCELÓ, Leon P. BARRON, et al. (2016). Comparative measurement and quantitative risk assessment of alcohol consumption through wastewater-based epidemiology: An international study in 20 cities. *Science of The Total Environment.*, 565, 977-983. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2016.04.138. ISSN 00489697. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0048969716308312>
- SUBEDI, Bikram a Kurunthachalam KANNAN. (2014). Mass Loading and Removal of Select Illicit Drugs in Two Wastewater Treatment Plants in New York State and Estimation of Illicit Drug Usage in Communities through Wastewater Analysis. *Environmental Science.* 48(12): 6661-6670. DOI: 10.1021/es501709a. ISSN 0013-936x. Dostupné také z: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/es501709a>
- THOMAS, Kevin V. a Malcolm J. REID. (2011). What Else Can the Analysis of Sewage for Urinary Biomarkers Reveal About Communities? *Environmental Science.*, 45(18), 7611-7612. DOI: 10.1021/es202522d. ISSN 0013-936x. Dostupné také z: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/es202522d>
- VAN WEL, J.H.P., E. GRACIA-LOR, A.L.N. VAN NUIJS, et al. (2016). Investigation of agreement between wastewater-based epidemiology and survey data on alcohol and nicotine use in a community. *Drug and Alcohol Dependence.*, 162, 170-175. DOI: 10.1016/j.drugalcdep.2016.03.002. ISSN 03768716. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S037687161600137X>
- VENHUIS, B. J., P. DE VOOGT, E. EMKE, A. CAUSANILLES a P. H. J. KEIZERS. (2014). Success of rogue online pharmacies: sewage study of sildenafil in the Netherlands. *BMJ.*, 349(jul01 9), g4317-g4317. DOI: 10.1136/bmj.g4317. ISSN 1756-1833. Dostupné také z: <http://www.bmj.com/cgi/doi/10.1136/bmj.g4317>
- VENKATESAN, Arjun K. a Rolf U. HALDEN. (2014). Wastewater Treatment Plants as Chemical Observatories to Forecast Ecological and Human Health Risks of Manmade Chemicals. *Scientific Reports.* 2014-1-16, 4, DOI: 10.1038/srep03731. ISSN 2045-2322. Dostupné také z: <http://www.nature.com/doi/10.1038/srep03731>
- ZUCCATO, Ettore, Chiara CHIABRANDO, Sara CASTIGLIONI, (2005). Davide CALAMARI, Renzo BAGNATI, Silvia SCHIAREA a Roberto FANELLI. Cocaine in surface waters: a new evidence-based tool to monitor. *Environmental Health: A Global Access Science Source.*, 4(1), 14-. DOI: 10.1186/1476-069X-4-14. ISSN 1476069x. Dostupné také z: <http://www.ehjournal.net/content/4/1/14>

SEKCE POSTEROVÁ

SUCHO A KVALITA POVRCHOVÝCH VOD

Jakub Dobiáš, Luboš Zelený

*Povodí Vltavy, státní podnik, Vodohospodářská laboratoř Plzeň
Denisovo nábřeží 14, 304 20 Plzeň*

ABSTRACT

The paper deal with the effect of drought at selected locations in the Vltava river basin management. We evaluate especially surface waters and reservoirs. The values from long term period as well as values from monitoring of drought (launched in July 2015) are used in the results. The study is focused mainly on the nutrients (phosphorus and nitrate nitrogen) and basic physicochemical parameters in water, but also some specific organic pollutants are mentioned.

ÚVOD

Příspěvek se zabývá vlivem sucha na vybraných sledovaných profilech ve správě Povodí Vltavy. Hodnotí zejména vliv sucha na jakost povrchových tekoucích vod a nádrží.

METODIKA

Zdrojem dat jsou dlouhodobé časové řady a výsledky z mimořádného monitoringu sucha, který byl vyhlášen 10. července 2015. Zvláštní důraz je kladen na základní živiny, tj. fosfor a dusík, sledovány byly ovšem i základní fyzikálně chemické ukazatele, bakteriální znečištění, koncentrace chlorofylu-*a* a specifické organické polutanty. Při hodnocení byly naměřené hodnoty porovnávány s výsledky standardního dlouhodobého monitoringu a hodnotami požadovanými legislativou.

Monitoring sucha byl v dílčích povodích zaměřen na 36 profilů povrchových vod a 20 vodních nádrží, rybníků a jejich povodí s četností jednou za 7 až 14 dní. Sledování probíhalo současně se standardním monitoringem povrchových vod. Mimořádný monitoring sucha byl výrazně omezen 20. října a zcela ukončen 1. prosince 2015.

VÝSLEDKY

Značné snížení průtoků v letních měsících v tekoucích povrchových vodách způsobilo předvídatelné trendy v kvalitě vod. U většiny vodních toků došlo ke zvýšení teploty vody a koncentrování rozpuštěných látek, tím se oproti běžným hodnotám z let 2013-2014 zvýšila i konduktivita (např. levostranný přítok Vltavy: Berounka).

U řady vodních toků došlo ke zhoršení kyslíkových poměrů, jednou z příčin byly relativně stále emise z bodových zdrojů, které na hydrologii nejsou tolik závislé. Dokladuje to i zvýšení koncentrací amoniakálního dusíku a celkového fosforu prakticky na všech profilech (např. Sázava). Naopak nedošlo k výraznějšímu úbytku kyslíku v úseku Dolní Vltavy a to díky nadlejšování průtoků z Vltavské kaskády.

Zvýšení koncentrací živin ve vodách mělo na některých profilech za následek velký rozvoj autotrofních organismů (řas a sinic). Vysoké hodnoty chlorofylu-*a* tak byly často nad dlouhodobým průměrem. Naopak ukazatele organického znečištění (CHSK_{Cr}, a BSK_{Cr}, a FKOLI) překročily dlouhodobé průměry pouze mírně nebo ojediněle, což mohlo být částečně způsobeno samočisticími procesy (za spotřeby kyslíku).

K navýšení koncentrací ve vodách došlo během sucha i u specifických organických látek. Především pod bodovými zdroji koncentrace některých látek vlivem menšího naředění stouply (např. EDTA, látka přidávaná jako příměs do čisticích prostředků). Také u různých léčiv byl během sucha zaznamenán nárůst koncentrací oproti běžným hodnotám. (např. ibuprofen, diclofenac, hydrochlorthiazide aj.).

Naopak klesly koncentrace některých pesticidů v povrchových vodách, jelikož nedocházelo k jejich vyplavování ze zemědělské půdy. Původní forma pesticidů se navíc pravděpodobně metabolizovala již v půdě, ve vodách tak byly v menší míře nalézány až metabolické produkty mateřských pesticidů.

Hodnocení jakosti vody ve vybraných nádržích v období sucha bylo provedeno ve srovnání s předchozími roky (2013-2014). Jakost vody v nádržích úzce souvisí s kvalitou vody na jejich přítocích a teoretické době zdržení vody v nádrži. Během sucha se sice zvyšuje znečištění z bodových zdrojů na přítocích, zároveň se ale také zvyšuje TRT a samočisticí procesy v nádrži. Menší objem vody a teplé počasí během léta způsobily většinou změnu stratifikačních poměrů a sezónní dynamiky fytoplanktonu v některých nádržích došlo k masivnímu výskytu vodních sinic a snížení průhlednosti. Výraznější kyslíkové deficity u dna pak v některých nádržích způsobily uvolňování sloučenin železa, manganu a fosforu ze sedimentu, což negativně ovlivnilo i toky pod vodními nádržemi (např. VN Lipno).

ZÁVĚR

V průběhu sucha v r. 2015 došlo v omezené míře ke zhoršení jakosti povrchové vody. U některých vodních nádrží (především s kratší TRT) došlo vlivem sucha ke změnám stratifikačních poměrů. To způsobilo změnu kyslíkových poměrů, teploty vody a pH, následné uvolnění živin ze sedimentů vedlo k rozvoji řas a sinic (např. VN Žlutice). Jednou z hlavních předností intenzivního mimořádného monitoringu bylo odhalení rychlých změn koncentrací, které nám daly přesnější představu o tom, co se při extrémní změně hydrologických podmínek odehrává v povrchových vodách.

Pozitivní vliv na kvalitu vody v povodí Dolní Vltavy mělo nadlepšování průtoků, retence živin a nerozpuštěných látek Vltavskou kaskádou. Tato skutečnost je třeba brát na vědomí při úvahách o její funkci.

PESTICIDY A LÉČIVA V RŮZNÝCH SLOŽKÁCH ŽIVOTNÍHO PROSTŘEDÍ A MOŽNOSTI JEJICH ELIMINACE

Tat'ána Halešová¹, Radka Pešoutová², Luboš Stříteský², Vladimír Habr³

¹ ALS Czech Republic s.r.o., Na Harfě 336/9, 190 00 Praha 9, e-mail: tatana.halesova@alsglobal.com

² Aqua Procon s.r.o., Palackého třída 12, 612 00 Brno

³ Brněnské vodárny a kanalizace, a.s., Hybešova 254/16, 657 33 Brno

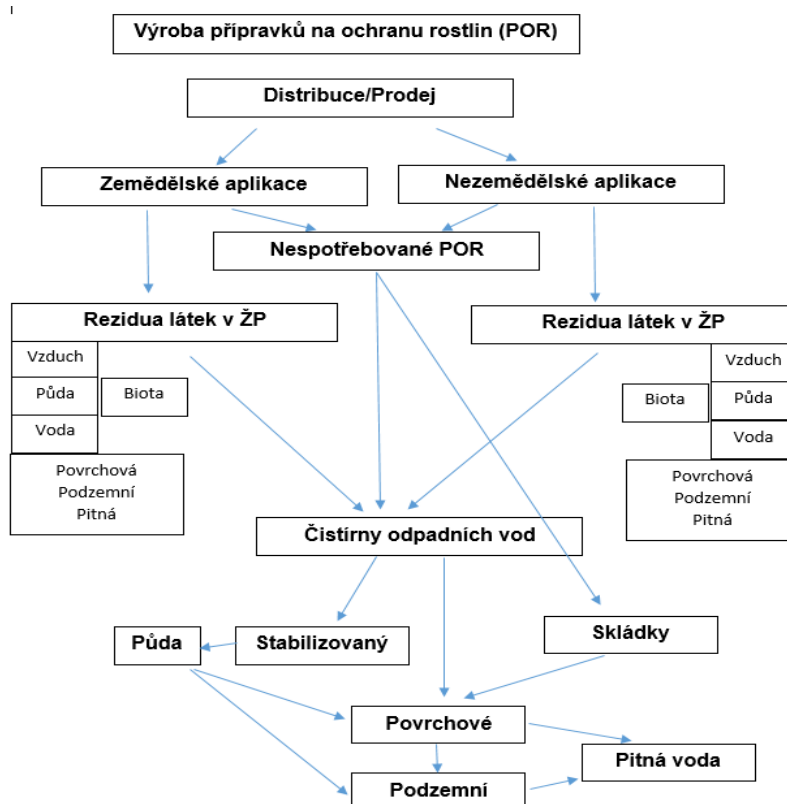
ABSTRAKT

V životním prostředí se hromadí rozmanité chemické látky, které mohou mít při dlouhodobé expozici negativní dopady na životní prostředí, zdraví člověka či jiné necílové organismy. Mezi takové látky patří pesticidy a farmaka. Rezidua těchto látek se postupně dostávají do různých složek životního prostředí (ŽP) a následně mohou vstupovat do potravinového řetězce. Proto je důležité začít včas tyto látky v ŽP monitorovat a hledat možnosti jak jejich výskyt eliminovat.

Sledování pesticidů, léčiv a vybraných průmyslových nečistot v komunálních odpadních vodách je součástí již řešeného projektu LIFE2Water, jenž reaguje na potřeby zlepšování kvality vypouštěných komunálních odpadních vod.

ÚVOD

Konvenční metody čištění odpadních vod se v bodových zdrojích znečištění zaměřují na odstranění organických látek a na snížení koncentrací dusíku a fosforu na míru přijatelnou pro ekosystém daného toku. Zatížení toků mikrobiálním znečištěním a dalšími negativně působícími chemickými látkami jako například léčivy a pesticidy zůstává vysoké. Tyto chemické látky, popř. vybrané metabolity se prostřednictvím odpadních vod dostávají na čistírny odpadních vod (ČOV), zde však nejsou některé z nich dostatečně zachycovány a/nebo rozkládány a přecházejí tak prostřednictvím výstupů z ČOV (biologicky vyčištěná odpadní voda, stabilizovaný čistírenský kal) do vodních toků a není tak ani vyloučena kontaminace podzemních a pitných vod viz obr. 1.



Obr. 1 Popis transportu pesticidních látek v životním prostředí

Reakcí na potřeby zlepšování kvality vypouštěných komunálních odpadních vod je projekt LIFE2Water spolufinancovaný z komunitárního programu LIFE+. Jeho cílem je uplatnění a poloprovozní ověření inovativních technologií na dočištění komunálních odpadních vod. V průběhu řešení je sledována účinnost odstranění znečištění (mikrobiální znečištění a znečištění vybranými chemickými látkami) a provozní parametry s důrazem na snížení spotřeby elektrické energie a dalších vstupů na vlastní proces dočištění. V závěru projektu bude vytvořen soubor postupů k výběru vhodné technologie pro terciární dočištění komunálních odpadních vod využitelný provozovateli a projektanty čistíren odpadních vod pro volbu vhodné technologie dočištění. Koordinujícím příjemcem projektu je projektová a inženýrská firma AQUA PROCON s.r.o. Přidruženými příjemci projektu jsou Brněnské vodárny a kanalizace, a.s. a analytická laboratoř ALS Czech Republic, s.r.o.

PILOTNÍ JEDNOTKY

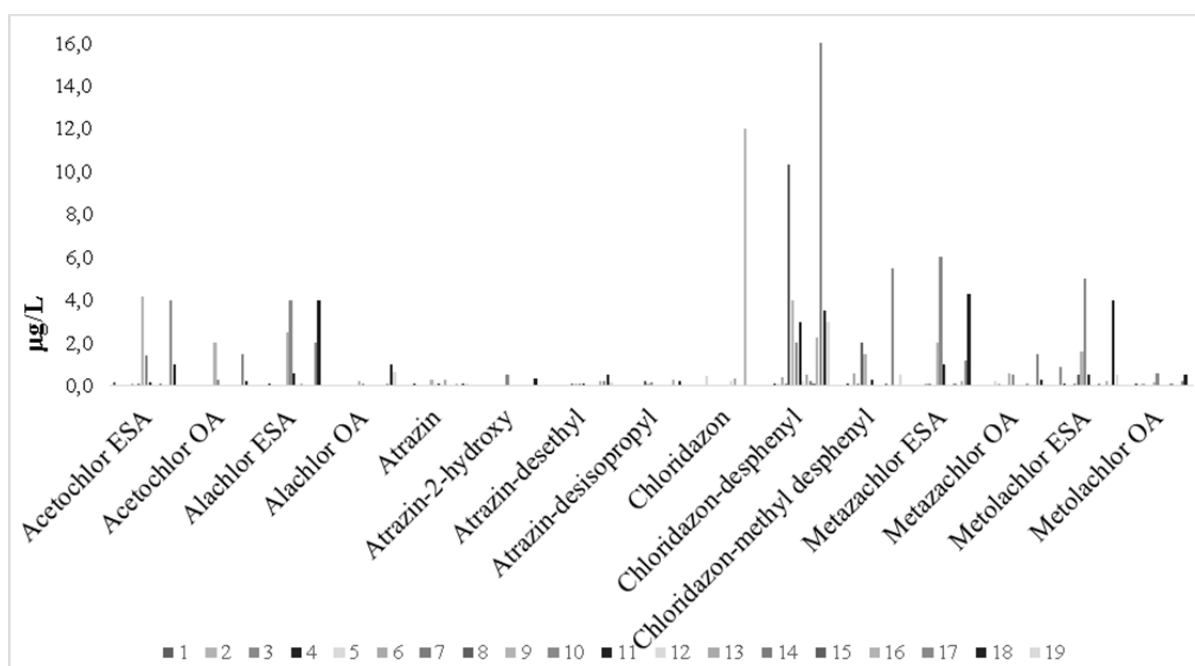
Pro terciální dočištění odpadních vod byly navrženy a zkonstruovány tři pilotní jednotky. Mikrosítová filtrace s UV zářením a dávkováním H_2O_2 (MS-UV-P), využívá ultrafialové záření k fotochemickému rozkladu organických polutantů a inaktivaci mikroorganismů. Účinnost UV záření je podpořena přidavkem peroxidu vodíku, případně kyseliny peroctové a předřazenou mikrosítovou filtrací. Druhá pilotní jednotka (O-UZ-P), která kombinuje ozonizaci s akustickou kavitací (sonolýzou). Při sonolýze ozonu dochází působením ultrazvuku ke zrychlenému rozkladu ozonu na hydroxylové radikály a ve srovnání se samotnou ozonizací nebo se samotnou sonolýzou se dosahuje rychlejšího rozkladu mnoha znečišťujících látek. Dodatečně je umožněno dávkování H_2O_2 za účelem srovnání kombinace H_2O_2 a ozonu se sonolýzou ozonu. Poslední testovanou pilotní jednotkou je ultrafiltrace s adsorpcí na aktivní uhlí (UF-AU) (1).

SLEDOVANÉ ZNEČIŠTĚNÍ

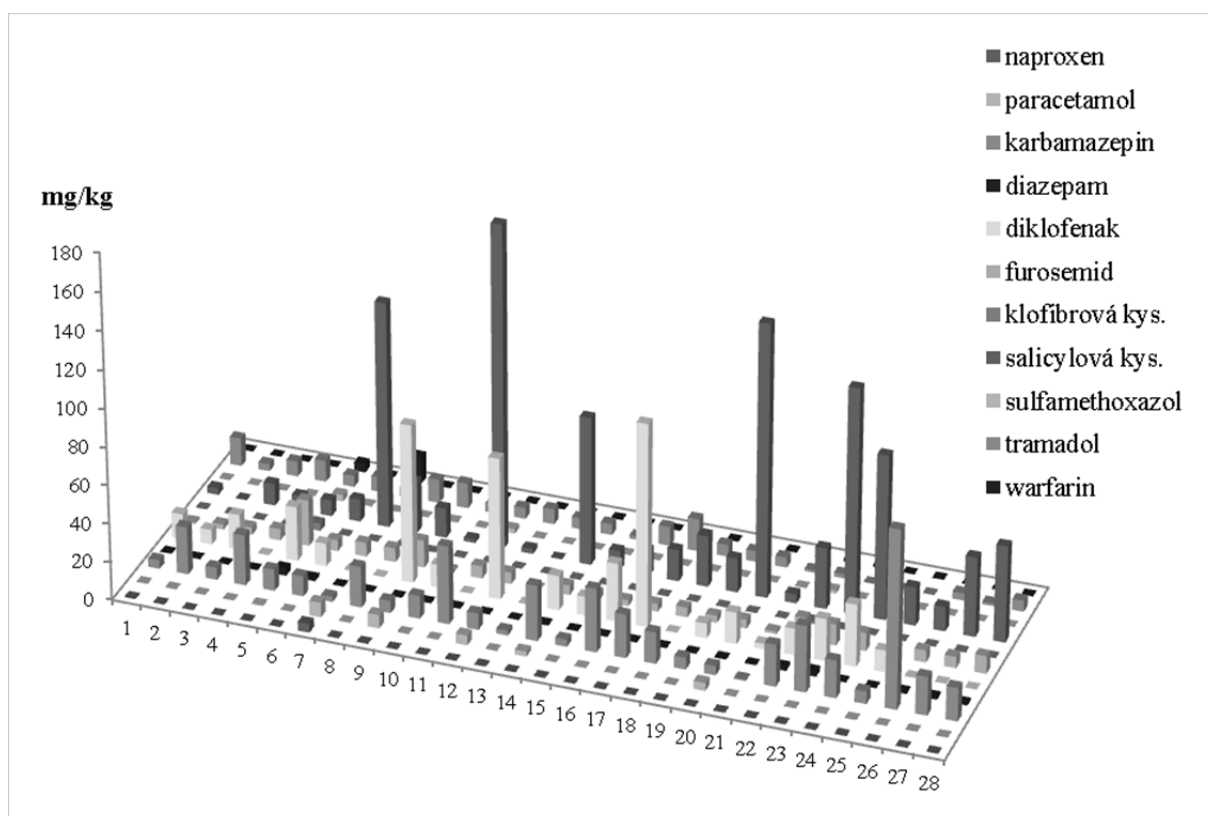
Pesticidy jsou aplikovány k tlumení a hubení rostlinných a živočišných škůdců, k ochraně rostlin, skladových zásob, zvířat a člověka. Používají se v zemědělství, v hojné míře také v lesnictví, v potravinářských závodech ale také ve zdravotnictví či veterinářství. Celosvětová roční spotřeba pesticidů je v rozmezí 2 - 2,5 milionů tun. V České republice (ČR) se každoročně spotřebuje přibližně 5000 tun pesticidů. Celosvětově je registrováno více než 800 účinných látek pesticidů různých fyzikálně – chemických vlastností, v ČR se v současné době používá přibližně 450 druhů účinných látek (2). Kromě samotných účinných látek je nutné brát v potaz fakt, že účinné látky se v ŽP rozkládají za vzniku metabolitů pesticidů, jenž mohou mít stejné nebo horší toxické vlastnosti jako původní látka. Rozsah sledovaných pesticidních látek nebyl do roku 2014 příliš řešen a sledovaly se spíše látky, které se ve složkách ŽP nevyskytovaly. S novelou vyhlášky č. 252/2004 Sb. vyhláškou č. 83/2014 Sb. došlo ke změně a kromě sledování pesticidů s pravděpodobným výskytem v dané lokalitě se začaly sledovat i vybrané metabolity.

Léčiva jsou látky sloužící k ochraně před chorobami, léčení nebo zmírnění projevů chorob. V současné době dochází k rozsáhlému užívání, často i nadužívání, což se následně projevuje jejich výskytem v životním prostředí. V ČR se každoročně spotřebuje kolem 50 000 léčivých přípravků a přibližně 1000 druhů účinných látek léčiv. Jedním z hlavních zdrojů kontaminace jsou osídlené městské oblasti a nemocnice Nejčastějšími používanými účinnými látkami jsou ibuprofen, paracetamol, diklofenak, diazepam, naproxen, sulfamethoxazol, karbamazepin či warfarin (3,4). Jde o látky, které mají biologickou účinnost již při velmi nízkých koncentracích, byly prokázány negativní účinky při koncentracích 10-100 ng/L (5). Přestože pro léčiva není zatím platná legislativa, některá z nich byla doporučena mezi prioritně sledované látky v Rámcové směrnici EU pro vodní politiku (2000/60/EC) kdy cílem je dosažení dobrého ekologického stavu vod se zřetelem na množství a kvalitu.

V grafech 1 a 2 jsou uvedeny příklady pozitivních nálezů chemického znečištění (pesticidů a léčiv) na území ČR.



Graf 1: Výsledky monitoringu pesticidů v podzemních vodách odebraných na území ČR



Graf 2: Výsledky monitoringu léčiv v čistírenském kalu odebíraném na různých místech ČR

POUŽITÉ ANALYTICKÉ METODY

K vlastnímu testování pilotních jednotek byla využívána biologicky vyčištěná odpadní voda odebíraná ze zásobní nádrže pro přípravu technologické vody. 24 hod. slévané vzorky byly odebírány na vstupu do pilotní jednotky a na výstupu z pilotní jednotky pomocí automatických vzorkovačů. Vzorky odpadní vody byly odebírány v kampaních, jednotlivé kampaně se odvíjely podle počasí, změn osídlení města a změn nastavení pilotních jednotek. Vzorkovače byly na všech odběrných místech připojeny k procesu teflonovým potrubím, vzorkování bylo realizováno do sterilních skleněných nádob a následně bylo se vzorky manipulováno zvláštním postupem tak, aby bylo zamezeno kontaminaci vzorku z hlediska mikrobiologického a také z hlediska kontaminace sledovanými látkami.

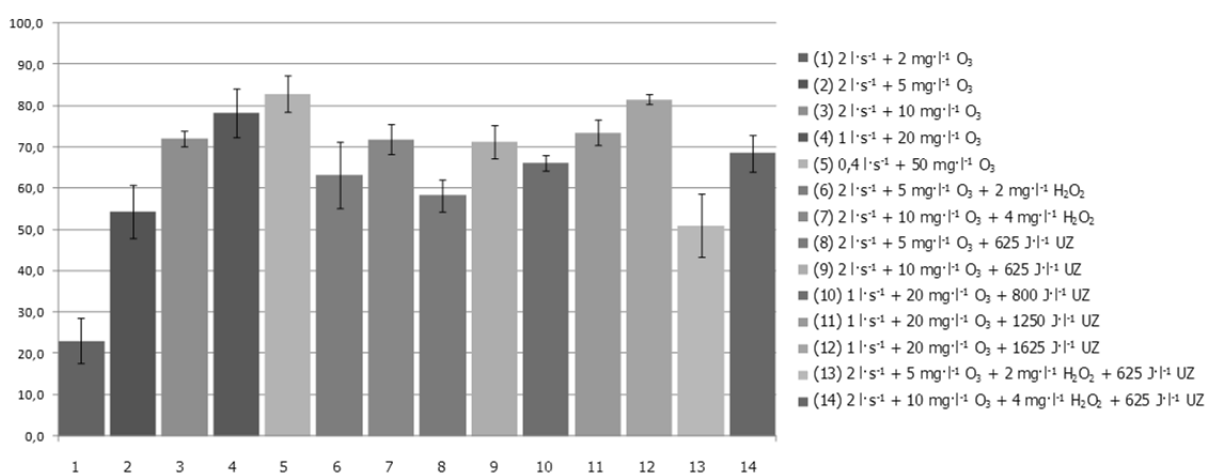
Mezi sledované chemické látky bylo zahrnuto sledování 26 pesticidních látek a vybraných metabolitů a 23 léčiv. Rozsah sledovaných látek pro projekt LIFE2Water byl navržen na základě analýzy rizik výskytu pesticidů a léčiv v dané lokalitě, byly také zohledněny fyzikálně chemické vlastnosti látek. Koncentrace těchto látek ve vzorcích ŽP jsou většinou velmi nízké (v rozmezí ng/L až µg/L), proto je nutné vzorky před analýzou zakonzentrovat a použít dostatečně citlivou instrumentaci. Ke stanovení těchto látek se používá nejmodernější multireziduální instrumentace UPLC – MS, která umožňuje současné stanovení velkého množství analytů v jednom nástřiku a díky citlivosti hmotnostního spektrometru dosáhnout velmi nízkých detekčních limitů pesticidy, léčiva 1 - 10 ng/L ve vodách, 0,5 - 5 µg/kg v pevných maticích.

ODSTRANĚNÍ SLEDOVANÉHO ZNEČIŠTĚNÍ

Každá pilotní jednotka byla v provozu 12 měsíců a vzorky byly odebírány jak na vstupu na pilotní jednotku (biologicky vyčištěná odpadní voda) tak na výstupu z pilotní jednotky. Porovnáním koncentrací sledovaných analytů byla zjištěna míra odstranění. Během testování jednotek byly opakovaně testovány různé provozní stavy (změny průtoku vody pilotní jednotkou, dávky UV záření, ozonu a dalších chemikálií) s cílem ověřit účinnosti odstranění vybraného znečištění a nároky na provoz a obsluhy za různých provozních podmínek. Ukázalo se, že využití mikrosíťové filtrace s UV zářením a dávkováním H_2O_2 (MS-UV-P) nemá význam na odstranění chemického znečištění typu léčiva a pesticidní látky.

Účinnosti odstranění pro jednotlivé provozní stavy pro pilotní jednotku O-UZ-P jsou v grafech 3-4 uváděny jako průměry.

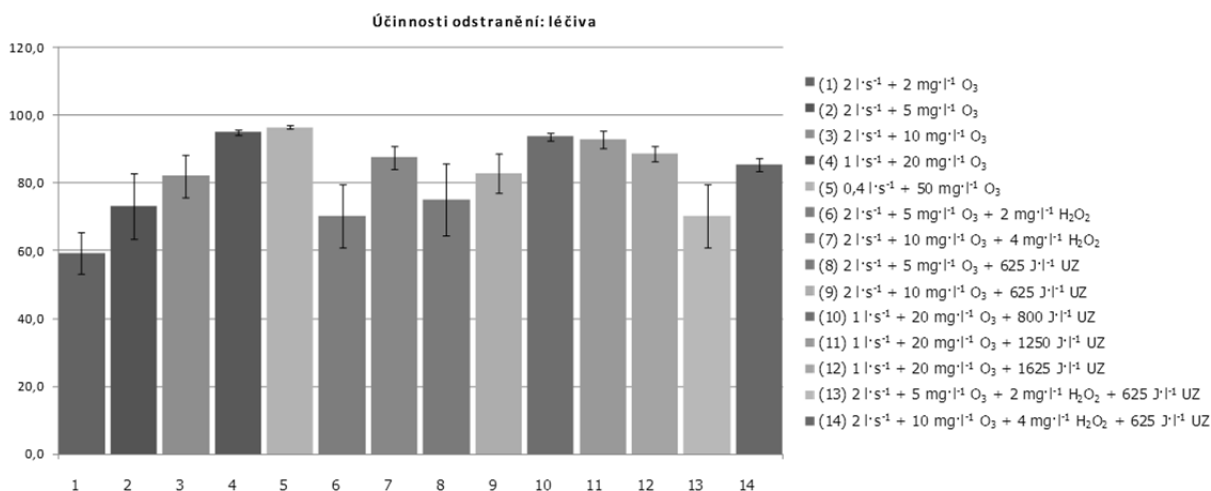
Účinnost odstranění účinných látek pesticidů včetně jejich metabolitů (graf 3) roste se zvyšující se dávkou ozonu od 23,0 % do 82,8 % (dávky ozonu od $2 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1} \text{ O}_3$ do $50 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1} \text{ O}_3$). Přídavek peroxidu vodíku nemá výrazný pozitivní vliv na účinnosti odstranění samotných účinných látek pesticidů, avšak má malý pozitivní vliv na účinnosti odstranění pesticidů včetně jejich metabolitů. Např. při dávce $5 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1} \text{ O}_3$ a $2 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1} \text{ H}_2\text{O}_2$ bylo dosaženo účinnosti odstranění pesticidů a jejich metabolitů 63,1 %, kdežto při samotné ozonizaci pouze 54,4 %. U sonolýzy ozonu to platí obdobně, např. při dávce $5 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1} \text{ O}_3$ a $1250 \text{ J} \cdot \text{l}^{-1} \text{ UZ}$ bylo dosaženo účinnosti odstranění pesticidů a jejich metabolitů 58,3 %, kdežto při samotné ozonizaci pouze 54,4 %.



Graf 3: Účinnosti odstranění sledovaných pesticidů a jejich metabolitů na pilotní jednotce O-UZ-P při různých provozních stavech

Účinnosti odstranění jednotlivých léčiv jsou závislé na odolnosti daného léčiva. Např. diklofenak a karbamazepin byly ve všech provozních stavech mimo nejnižší dávky ozonu ($2 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1} \text{ O}_3$) odstraněny v míře

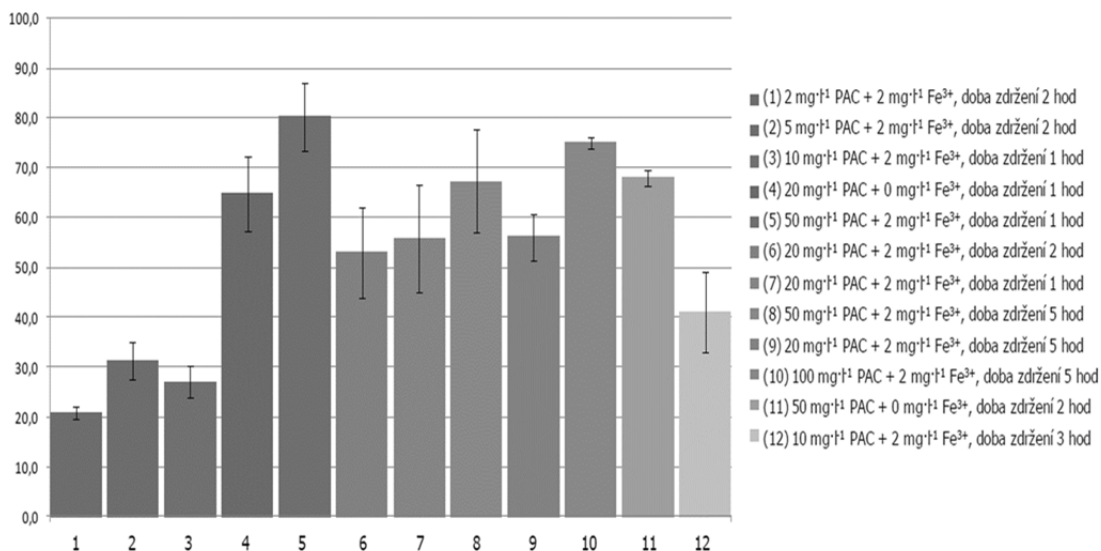
větší než 96,9 %. Účinnosti odstranění sumy sledovaných léčiv (graf 4) jsou výrazně nižší ve srovnání s účinnostmi odstranění samotného diklofenaku nebo karbamazepinu. Nejvíce se na tom podílí rentgenové kontrastní látky (iohexol, iomeprol, iopamidol a iopromid), které jsou těžko rozložitelné a na vstupu do pilotní jednotky tvoří průměrně cca 36 % hm., ze všech sledovaných léčiv. V případě samotné ozonizace jsou účinnosti odstranění léčiv od 59,4 % do 96,5 % pro dávky ozonu od $2 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1} \text{ O}_3$ do $50 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1} \text{ O}_3$. Sonolýza ozonu, ani kombinace ozonu s peroxidem vodíku nemají na účinnosti celkových léčiv výrazný pozitivní vliv.



Graf 4: Účinnosti odstranění sledovaných léčiv na pilotní jednotce O-UZ-P při různých provozních stavech

Účinnosti odstranění pro jednotlivé provozní stavy pro pilotní jednotku UF-AU jsou v grafech 5-6 uváděny jako průměry.

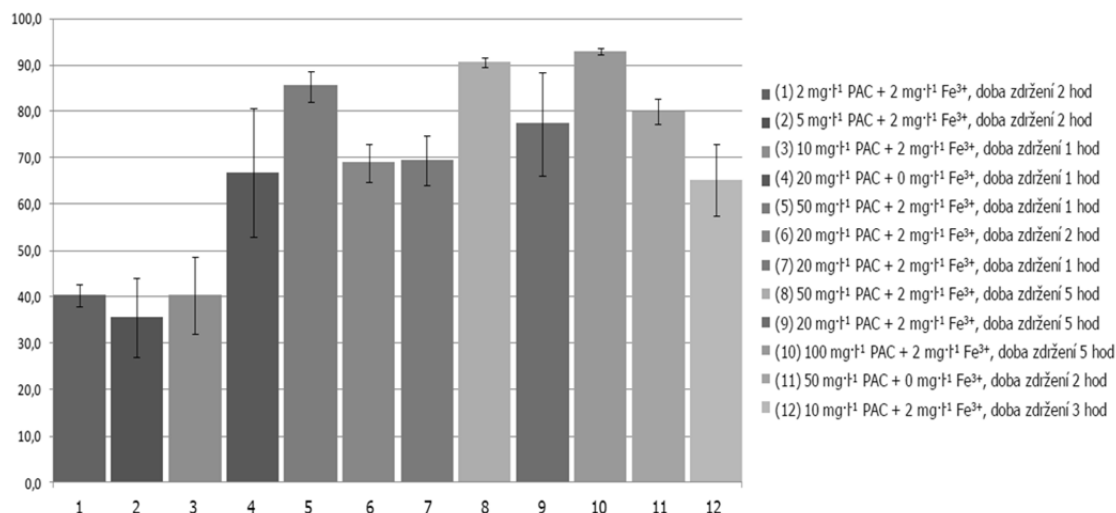
Účinnosti odstranění účinných látek pesticidů včetně jejich metabolitů (graf 5) se zvyšuje s dávkou aktivního uhlí od 21 % (provozní stav „ $2 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1} \text{ PAC} + 2 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1} \text{ Fe}^{3+}$, doba zdržení 2 hod“) do 80 % (provozní stav „ $50 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1} \text{ PAC} + 2 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1} \text{ Fe}^{3+}$, doba zdržení 1 hod“). Dávkování chloridu železitého ani hydraulická doba zdržení nad 1 hodinu neměly významný vliv na účinnosti odstranění.



Graf 5: Účinnosti odstranění sledovaných pesticidů a jejich metabolitů na pilotní jednotce UF-AU při různých provozních stavech

Účinnosti odstranění sumy sledovaných léčiv (graf 6) se pohybují mezi 36 % (provozní stav „ $5 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1} \text{ PAC} + 2 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1} \text{ Fe}^{3+}$, doba zdržení 2 hod“) do 92,9 % (provozní stav „ $100 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1} \text{ PAC} + 2 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1} \text{ Fe}^{3+}$, doba zdržení 5 hod“). Nejvíce sorbovatelnými látkami jsou RTG kontrastní látky (především iomeprol), tramadol a sulfametaxazol. Dávkování chloridu železitého nemělo významný vliv na účinnosti odstranění. Prodloužením

hydraulické doby zdržení z 1 hod na 5 hod (provozní stavy „50 mg·l⁻¹ PAC + 2 mg·l⁻¹ Fe³⁺, doba zdržení 1 hod“ a „50 mg·l⁻¹ PAC + 2 mg·l⁻¹ Fe³⁺, doba zdržení 5 hod“) se zvýšila účinnost odstranění sumy léčiv z 85,4 % na 90,7 %.



Graf 6: Účinnosti odstranění sledovaných léčiv na pilotní jednotce UF-AU při různých provozních stavech

ZÁVĚR

Pesticidy a léčiva jsou v současné době hojně využívány, život bez nich si prakticky nedovedeme představit. Tyto látky jsou velmi často nadužívány a konvenční čistírny odpadních vod je nejsou schopny při běžném procesu čištění odstraňovat. Dlouhodobější monitoring ukazuje, že jsou vzhledem k jejich vysoké produkci významným zdrojem kontaminace životního prostředí, kde se látky mohou dále kumulovat. Diskutovanou možností jak eliminovat šíření a výskyt těchto látek v životním prostředí je zařadit na ČOV efektivní terciální stupeň dočištění odpadních vod.

Více informací a další výsledky testování jsou k dispozici na webových stránkách projektu www.life2water.cz.

LITERATURA

- [1] www.life2water.cz
- [2] <http://eagri.cz/public/web/ukzuz/portal>
- [3] www.sukl.cz
- [4] KOŽÍŠEK F., SOSNOVCOVÁ J. (2011): Zpráva o kvalitě pitné vody v ČR za rok 2011
- [5] SEILER J.P. (2002): Pharmacodynamic activity of drugs and ecotoxicology – can the two be connected, *Toxicol Lett* 131: 105-115.

BIOTRANSFORMACE VYBRANÝCH ANTIBIOTIK

Ivan Karpíšek, Hana Kujalová, Vladimír Sýkora

*VŠCHT Praha, Fakulta technologie ochrany prostředí,
Ústav technologie vody a prostředí, Technická 5, 166 28, Praha 6 – Dejvice*

ÚVOD

Antibiotika jsou léčivé látky, které usmrcují nebo inhibují růst bakterií, a po analgetikách jsou nejčastěji využívanými léčivy. Tato práce se blíže zabývá biologickou rozložitelností sulfamethoxazolu a trimetoprimu. Sulfamethoxazol je léčivá látka patřící do skupiny sulfonamidových antibiotik. Obvykle se předepisuje v kombinaci s trimetoprimem, jelikož jejich směs má širší spektrum účinku na patogenní mikroorganismy. Kombinované léčivo se prodává pod obchodním názvem Kotrimoxazol (sulfamethoxazol : trimetoprim, 1:5), který se obvykle používá na léčbu zánětu močových cest a horních cest dýchacích. [1–7]

Sulfonamidy jsou jedny z nejčastěji detekovaných léčivých látek ve vodách. V životním prostředí se vyskytují v $\text{ng} \cdot \text{L}^{-1}$ až $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, stejně jako další residua farmaceutického průmyslu. Hlavním zdrojem těchto mikropolutantů jsou komunální odpadní vody, skrze které se dostávají do povrchových vod i do půdy. Sulfonamidy vzhledem k jejich poměrně vysoké polaritě, nízké tendenci sorbovat se na půdy a stabilitě mají tendenci pronikat až do podzemních vod. [6, 7]

Stabilita léčiv a jejich metabolitů v životním prostředí závisí na mnoha faktorech. Nejdůležitějším je přítomnost a aktivita mikroorganismů se schopností rozkládat danou látku, dále fyzikálně-chemické vlastnosti farmaka a environmentální faktory (světlo, teplota, pH, roční období aj.). Mezi významné abiotické degradační procesy patří fotodegradace a hydrolyza. Biodegradace může probíhat metabolickými a kometabolickými drahami. Metabolická dráha ukazuje na využití dané chemikálie jako zdroj energie, uhlíku a jiných nutrientů, zatímco kometabolizace je spojena s náhodným rozkladem vlivem enzymu nebo kofaktoru, který je vytvářen během metabolismu jiného substrátu. V některých případech opakovaná expozice těchto látek vodním a půdním mikroorganismům může posílit jejich biodegradační aktivitu a tím urychlit nebo umožnit biologický rozklad. I když většinu léčiv je možné odstranit přirozenou cestou z prostředí, uchovávají si pseudo-persistentní charakter, protože je do životního prostředí neustále vypouštíme. [8, 9]

Sulfonamidy mají vysokou odolnost proti degradaci. Sulfamethoxazol může být potenciálně využit jako zdroj uhlíku a dusíku. V přítomnosti snadno biologicky rozložitelného substrátu však k jeho degradaci v podstatě nedochází. Za jeho biologický rozklad jsou pravděpodobně odpovědné amoniak oxidující bakterie, jelikož při jejich inhibici allylthiomocovinou nebyl sledován žádný úbytek sulfamethoxazolu. V literatuře [10] se uvádí, že ve vhodných podmínkách se sulfamethoxazol rozloží během 16 dnů při počáteční koncentraci $200 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. Z práce není zřejmé, zda došlo k úplné mineralizaci, nebo pouze k jeho transformaci. Sulfonamidy se v organismu metabolizují na N^1 -glukuronidsulfonamid, N^4 -hydroxysulfonamid a N^4 -acetylsulfonamid. Všechny tyto metabolity se mohou měnit zpět na původní formu. Stejně sloučeniny mohou vznikat i při degradaci této látky v životním prostředí. Další metabolit, který byl v životním prostředí detekován, byl 4-nitrosulfamethoxazol, který se v anoxických podmínkách zpět redukuje na sulfamethoxazol, čímž se podílí na elektronové výměně během nitrifikačních procesů. Dále může dojít k odštěpení aminové skupiny za vzniku desaminosulfamethoxazolu. [6, 10, 11]

Během degradace trimetoprimu bylo detekováno 5 následujících metabolických meziproduktů:

- 2,4-diamin-5-(3,4,5-trimetoxybenzoyl)pyrimidin,
- 2,4-dihydroxy-5-(3,4,5-trimetoxybenzoyl)pyrimidin,
- 4-amino-2-hydroxy-5-(3,4,5-trimetoxybenzoyl)pyrimidin,
- 2-Amino-4-hydroxy-5-(3,4,5-trimetoxybenzoyl)pyrimidin,
- 2-amino-4-hydroxy-5-(4-hydroxy-3,5-dimetoxybenzoyl)pyrimidin.

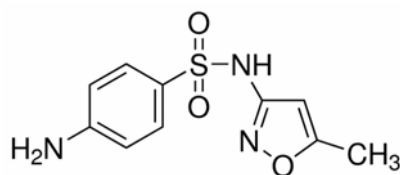
Methylový uhlík, který spojuje aromatické kruhy v trimetoprimu, byl oxidován pouze při expozici světelnému záření za tvorby ketonu. Biodegradace trimetoprimu na čistírně odpadních vod závisí, stejně jako u ostatních polutantů, na systému dané čistírny odpadních vod. V membránovém bioreaktoru byl odstraněn z 90 % po 60 až 80 dnech, avšak v přítomnosti aktivních nitrifikačních bakterií byl ve vsádkovém reaktoru odstraněn již po 3 dnech. [12–13]

S výskytem antibiotik v životním prostředí se pojí jeden z největších problémů moderní společnosti – antibiotická resistance. Omezený počet známých mechanismů, jakým antibiotika účinkují, způsobuje relativně snadný vznik odolnosti. Známe dva způsoby vzniku resistance, a to mutace a plazmidová resistance. Při mutaci dochází k usmrcení citlivých mikroorganismů a selekci buněk s náhodnou mutací DNA, které jsou k antibiotiku necitlivé.

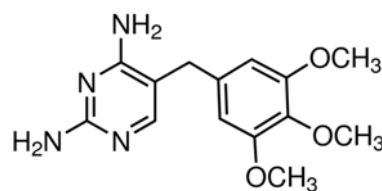
Plazmidová resistance je kódovaná v tzv. mobilních genetických elementech, které poskytují danému mikroorganismu evoluční výhodu. Buňky disponují mechanismy, které zajišťují přenos plazmidu do další generace (vertikální přenos). Zároveň je možné, aby se plazmidy šířily i z buňky do buňky, jelikož se vyskytují volně v cytoplasmě (horizontální přenos), a to dokonce i mezi bakteriemi z různých skupin. Jeden plazmid obvykle kóduje odolnost proti více antibiotikům najednou a buňka může vlastnit i více mobilních genetických elementů zároveň, což umožňuje tvorbu multiresistentních kmenů. Vliv plošného výskytu stopových koncentrací antibiotik v životním prostředí na tvorbu resistantních bakteriálních kmenů není objasněn, ale předpokládá se, že tvorbu odolnosti podporuje. Nasvědčuje tomu zvýšený výskyt resistantních mikroorganismů za odtoky z čistíren odpadních vod. Další problém spojený s výskytem antibiotik v životním prostředí je vliv na nespecifické mikroorganismy a ovlivnění mikrobiální diversity a s ní spojený negativní vliv na samočistící procesy a účinnost biologických čistíren odpadních vod. [1, 3, 7, 15–18]

TESTOVANÉ LÁTKY

Byla sledována biologická rozložitelnost 2 vybraných antibiotik: sulfamethoxazolu a trimetoprimu. Tyto látky byly vybrány na základě toho, že se jedná o často využívaná léčiva, která jsou hojně detekována ve vodách.



Sulfamethoxazol



Trimetoprim

Obr. 1: Struktura sulfamethoxazolu a trimetoprimu [1]

METODIKA PRÁCE

Biologická rozložitelnost byla posuzována pomocí standardizovaných testů dle následujících norem: ČSN ISO 10707 – Metoda stanovení biochemické spotřeby kyslíku v uzavřených lahvičkách (BSK test). ČSN ISO 14593 – Metoda stanovení anorganického uhlíku v těsně uzavřených lahvičkách (CO₂ headspace test). ČSN EN ISO 9888 – Zahnova-Wellensova statická zkouška (ZW test). Principem zkoušek je, že testovaná látka je jediným zdrojem organického uhlíku a energie pro smíšenou kulturu mikroorganismů. Při úplné degradaci zkoušené sloučeniny vzniká oxid uhličitý a voda. [20–22]

BSK test je navržen tak, aby počáteční koncentrace testované látky odpovídala teoretické spotřebě kyslíku 7 mg·L⁻¹. Jako inokulum se používá voda s dostatečnou mikrobiální aktivitou. V našem případě bylo dávkováno 2 ml·L⁻¹ odtoku z čistírny odpadních vod. V případě testu inhibice bylo množství organických látek upraveno na 3,5 mg·L⁻¹ TSK, jelikož koncentrace kyslíku v BSK lahvičce nesmí během testu klesnout pod 2 mg·L⁻¹. U HS testu byla zkoušená sloučenina dávkována tak, aby počáteční koncentrace celkového organického uhlíku byla 20 mg·L⁻¹ a v případě testu pro kontrolu inhibice 40 mg·L⁻¹. Inokulum je zde aktivovaný kal, který se odměřuje tak, aby konečná koncentrace sušiny v modelu byla 4 mg·L⁻¹. U ZW testu je v porovnání s výše uvedenými testy nejvyšší koncentrace zkoušené látky i inokula. Testovaná látka byla dávkována tak, aby počáteční koncentrace celkového organického uhlíku byla 50 mg·L⁻¹ a u testů inhibice bylo navíc přidáno ještě 50 mg·L⁻¹ (vyjádřeno v TOC) benzoanu sodného. Jako inokulum se přidává aktivovaný kal tak, aby koncentrace sušiny v modelu byla 200 mg·L⁻¹. Jako inokulum byl kal a odtok z ÚČOV Praha.

Během testů bylo postupováno s následujícími odchylkami od norem. Při přípravě minerálního média byl chlorid amonný dávkován ve formě samostatného roztoku. U CO₂ headspace testu probíhala inkubace v reagenčních lahvičkách o objemu 250 ml namísto 160 ml a byl zachován předepsaný poměr mezi kapalnou a plynou fází. Pro přeměnu oxidu uhličitého na uhličitany byl používán úměrně menší objem roztoku hydroxidu sodného o koncentraci 15 mol·L⁻¹ místo 7 mol·L⁻¹ z důvodu omezení rozpustnosti oxidu uhličitého v roztoku a tím snížení koncentrace TIC slepého stanovení. Pro udržení rovnováhy mezi kapalnou a plynou fází během testu byly využity magnetické míchačky namísto laboratorních třepáček. Při výpočtu stupně biologického rozkladu v čase *t* byla vždy od hodnoty TIC v čase *t* u zkoušené látky a slepého pokusu odečtena koncentrace TIC v čase 0 kvůli korekci výpočtu na skutečnou počáteční koncentraci. [20–23]

U každého testu byly sledovány modely pro slepý pokus, kontrolu aktivity inokula na standardní látku benzoan sodný, testovanou látku a test inhibice, který obsahoval zkoumanou sloučeninu a benzoan sodný v poměru celkového organického uhlíku 1 : 1.

Průběh biodegradace testované látky a slepý pokus byly stanoveny ve dvou nezávislých testech. U BSK a HS testu byly pro každý bod stanoveny alespoň dvě reagenční lahvičky a vyhodnoceny dle podmínek předepsaných normou. Biologický rozklad sulfamethoxazolu při podmínkách ZW testu byl sledován zatím bez opakování.

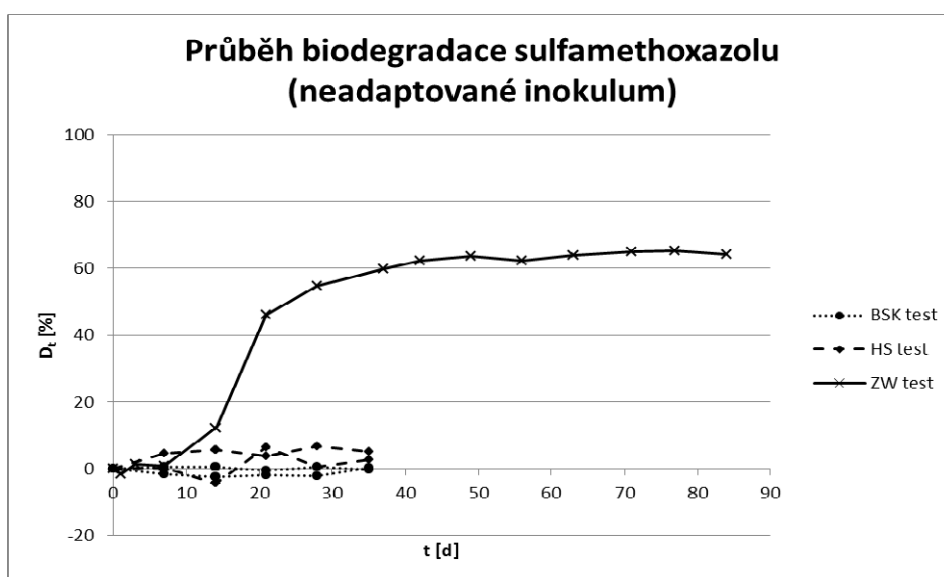
Stanovená hodnota parametru TIC a TOC byla vypočtena jako průměr z 3 nezávislých stanovení. Sulfamethoxazol byl dále testován s adaptovaným inokulem ze semikontinuálního laboratorního modelu se zdržením aktivovaného kalu 20 dní, s denním přítokem 0,5 L, s denním přítokem TOC testované látky $1,3 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$, glukózy $130 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$, peptonu $270 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$, dále chloridu amonného $60 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$ a pro udržení stabilního pH byl dávkován fosforečnanový tlumivý roztok.

VÝSLEDKY A DISKUSE

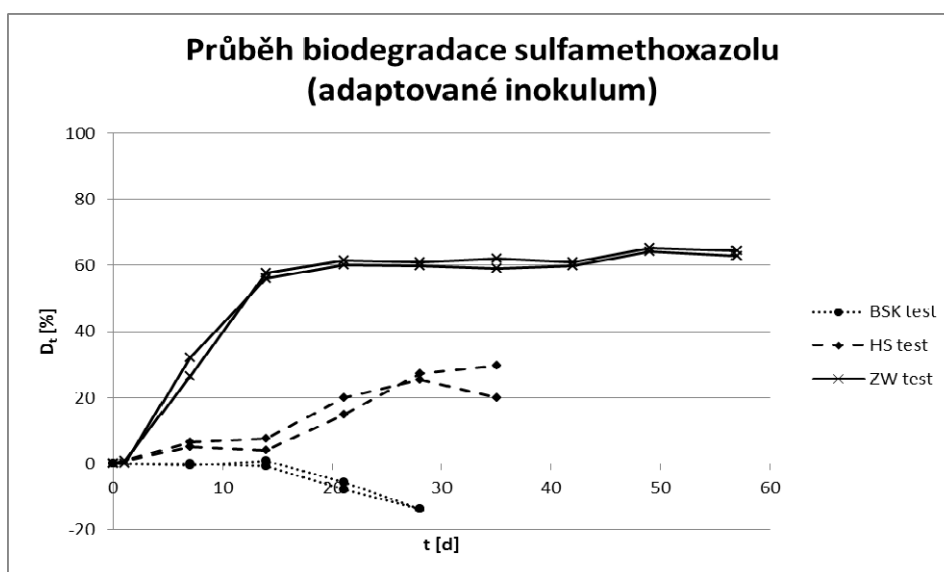
Provedené zkoušky splňovaly všechny podmínky pro platnost testu.

Sulfamethoxazol podléhal biologickému rozkladu pouze při podmínkách ZW testu, kdy 28. den zkoušky dosáhl stupně degradace 60 %. Průběh biodegradace sulfamethoxazolu na neadaptované inokulum projevoval 7denní lagovou fází a biologický rozklad probíhal 3 týdny.

Adaptace inokula na sulfamethoxazol měla pozitivní vliv, jak lze vidět na obrázcích 1 a 2. Při podmínkách ZW testu s adaptovaným kalem bylo dosaženo stejné hodnoty maximálního stupně degradace, ale biologický rozklad probíhal bez lagové fáze 14 dní. Během HS testu došlo k částečnému rozkladu přibližně z 25 %, oproti testu s neadaptovaným inokulem. Při podmínkách BSK testu sulfamethoxazol pravděpodobně působil inhibičně na mikrobiální aktivitu adaptovaných mikroorganismů v laboratorním modelu, což se projeвило poklesem respirace během rozkladu testované látky.

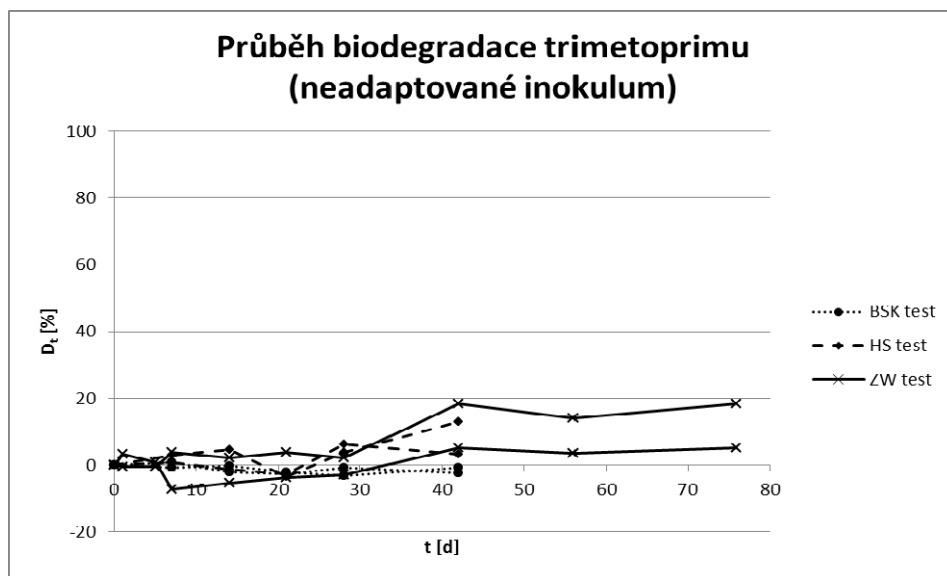


Obr. 1: Průběh biodegradace sulfamethoxazolu během BSK, HS a ZW testu vlivem neadaptovaného inokula



Obr. 2: Průběh biodegradace sulfamethoxazolu během BSK, HS a ZW testu vlivem adaptovaného inokula

Průběh biodegradace trimetoprimu při podmínkách jednotlivých testů je znázorněn na obrázku 3. Během žádného z použitých testů se trimetoprim do 28. dne zkoušky viditelně nerozkládal. Po 28. dni ZW a HS testu mírně vzrostl stupeň rozkladu přibližně na 10 %.



Obr. 3: Průběh biodegradace trimetoprimu během BSK, HS a ZW testu vlivem neadaptovaného inokula

ZÁVĚR

Sulfamethoxazol i trimetoprim jsou látky velice odolné proti biodegradaci ve vodním prostředí. Trimetoprim ani během ZW testu s neadaptovaným aktivovaným kalem nepodléhal významnému rozkladu, a to ani po více jak 2 měsících. Sulfamethoxazol se oproti trimetoprimu biologicky rozkládal lépe. Při podmínkách ZW testu se rozložil po 28 dnech přibližně z 60 %, vznikající metabolity biodegradace jsou však již v prostředí proti biodegradaci odolné. Pozitivní vliv na rozklad sulfamethoxazolu měla adaptace mikroorganismů, která však pouze zrychlila nástup fáze biodegradace, ale nezvýšila její účinnost.

PODĚKOVÁNÍ

Financováno z účelové podpory na specifický vysokoškolský výzkum (MŠMT č. 20-SVV/2017)

LITERATURA

- [1] Lincová, D.; Farghali, H., Základní a aplikovaná farmakologie. Galén: 2007.
- [2] Koolman Jan, R. K. H., Barevný atlas biochemie - Překlad 4. vydání. Grada: 2012.
- [3] Kümmerer, K., Significance of antibiotics in the environment. Journal of Antimicrobial Chemotherapy, 2003, 52, 3.
- [4] Alexy, R.; Kumpel, T.; Kümmerer, K., Assessment of degradation of 18 antibiotics in the Closed Bottle Test. Chemosphere, 2004, 57 (6), 505-512.
- [5] Státní ústav pro kontrolu léčiv. <http://www.sukl.cz/rok-2016-1> (accessed January 26, 2017).
- [6] Kassotaki, E.; Buttiglieri, G.; Ferrando-Climent, L.; Rodriguez-Roda, I.; Pijuan, M., Enhanced sulfamethoxazole degradation through ammonia oxidizing bacteria co-metabolism and fate of transformation products. Water research, 2016, 94, 111-119.
- [7] Brar, S. K., Hazardous Materials: Types, Risks, and Control. Nova Science Publishers: 2011.
- [8] Ducey, S. B.; Sapkota, A., Presence of Pharmaceuticals and Personal Care Products in the Environment – A Concern for Human Health? 2010, 1048, 345-365.
- [9] Barra Caracciolo, A.; Topp, E.; Grenni, P., Pharmaceuticals in the environment: Biodegradation and effects on natural microbial communities. A review. Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis, 2015, 106, 25-36.
- [10] Drillia, P.; Dokianakis, S. N.; Fountoulakis, M. S.; Kornaros, M.; Stamatelatou, K.; Lyberatos, G., On the occasional biodegradation of pharmaceuticals in the activated sludge process: The example of the antibiotic sulfamethoxazole. Journal of hazardous materials, 2005, 122 (3), 259-265.

-
- [11] García-Galán, M. J.; Silvia Díaz-Cruz, M.; Barceló, D., Identification and determination of metabolites and degradation products of sulfonamide antibiotics. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 2008, 27 (11), 1008-1022.
- [12] Bergh, J. J.; Breytenbach, J. C.; Wessels, P. L., Degradation of trimethoprim. *Journal of Pharmaceutical Sciences*, 1989, 78 (4), 348-350.
- [13] Göbel, A.; McArdell, C. S.; Joss, A.; Siegrist, H.; Giger, W., Fate of sulfonamides, macrolides, and trimethoprim in different wastewater treatment technologies. *Science of The Total Environment*, 2007, 372 (2-3), 361-371.
- [14] Pérez, S.; Eichhorn, P.; Aga, D. S., Evaluating the biodegradability of sulfamethazine, sulfamethoxazole, sulfathiazole, and trimethoprim at different stages of sewage treatment. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2005, 24 (6), 1361-1367.
- [15] Micinski, J.; Pogorzelska, J.; Slyamowa, A.; Kobzhassarov, T.; Bermagambetova, N.; Dzik, S.; Kowalski, P. M.; Zaborowska-Sapeta, K.; Kowalski, I. M., HAZARDS TO HUMANS AND ANIMALS ASSOCIATED WITH ANTIBIOTIC MISUSE. *J. Elem.*, 2015, 20 (4), 1077-1086.
- [16] Keen, P. L.; Montforts, M. H. M. M., *Antimicrobial Resistance in the Environment*. 2011.
- [17] Madigan, M. T., *Brock Biology of Microorganisms*. Benjamin Cummings: 2012.
- [18] Snyder, L.; Champness, W., *Molecular Genetics of Bacteria*. ASM Press: 2007.
- [19] Sigma-Aldrich. <http://www.sigmaaldrich.com/czech-republic.html> (accessed June 28, 2017).
- [20] ČSN ISO 14593. Jakost vod - Hodnocení úplné aerobní biologické rozložitelnosti organických látek ve vodním prostředí - Metoda stanovení anorganického uhlíku v těsně uzavřených lahvičkách (CO₂ headspace metoda). 2005.
- [21] ČSN ISO 10707. Jakost vod - Hodnocení úplné aerobní biologické rozložitelnosti organických látek ve vodním prostředí - Metoda stanovení biochemické spotřeby kyslíku (v uzavřených lahvičkách). 1999.
- [22] ČSN EN ISO 9888. Jakost vod - Hodnocení aerobní biologické rozložitelnosti organických látek ve vodním prostředí - Statická zkouška (Zahn-Wellensova metoda). 2000.
- [23] Macharová, H.; Sýkora, V., Ověření metody CO₂ headspace pro hodnocení úplné biologické rozložitelnosti. Seminář o tensidoch a detergentoch, Bojnice (SK), 2007.

EURACHEM: A FOCUS FOR ANALYTICAL CHEMISTRY IN EUROPE

David Milde

*Katedra analytické chemie, Přírodovědecká fakulta, Univerzita Palackého v Olomouci,
17. listopadu 12, 771 46 Olomouc, e-mail: david.milde@upol.cz*

EURACHEM EXECUTIVE COMMITTEE

David Milde,^a Vicki Barwick,^b Ricardo J. N. Bettencourt da Silva,^c Brian Brookman,^b Ewa Bulska,^d Stephen L. Ellison,^b Joanna Znaleziona-Hadrová,^e Bertil Magnusson,^f Marina Patriarca,^g Michael H. Ramsey,^h Lorens Sibbesen,ⁱ Eugenia Eftimie Totu,^j Kyriacos Tsimillis,^k Isabelle Vercruysse,^l Wolfhard Wegscheider,^m

^aPalacky University in Olomouc, Faculty of Science, Department of Analytical Chemistry, 17. listopadu 12, Olomouc, Czech Republic Email: david.milde@upol.cz

^bLGC, UK; ^cUniversity of Lisbon, Portugal; ^dUniversity of Warsaw, Poland; ^eEurachem Secretariat, Olomouc, Czech Republic, ^fSP Technical Research Institute of Sweden; ^gIstituto Superiore di Sanità, Italy; ^hSussex University, UK; ⁱLAB Quality International, Denmark; ^jUniversity "Politehnica" of Bucharest, Romania; ^kPancyprrian Union of Chemists, Cyprus; ^lBELAB, Belgium; ^mMontanuniversität Leoben, Leoben, Austria

ABSTRACT

Eurachem (www.eurachem.org) is a network of organisations within Europe designed to a) establish a system for the international traceability of chemical measurements and b) promote good quality practices in analytical sciences. Currently represented in 32 European countries, Eurachem aims to provide a forum for analytical scientists, laboratory staff and those interested in using the results of analytical measurements to discuss common problems and develop informed and considered approaches to both technical and policy issues. Eurachem members and stakeholders meet once a year at the Eurachem General Assembly. An Executive Committee and several topical Working Groups pursue the organisation's stated goals throughout the year, often in cooperation with other organisations. Participation is open and channelled through national representatives. Eurachem's main output is authoritative guidance documents, promoted through dedicated events which are also designed to provide opportunities for collecting feedback. Beside the guides, Eurachem publishes information leaflets, i.e. short briefing documents on specific topics usually intended to inform a wide audience, including laboratory staff, managers and laboratory customers. This poster aims to summarise current Eurachem activities, inform readers about the available guidance and attract active participation.

REJSTŘÍK AUTORŮ

B		
Balcarová L.	39	
Baudišová D.	3	
Č		
Čapková J.	41	
D		
Dobiáš J.	85	
Dolének P.	55	
F		
Ferenčík M.	77	
Fremrová L.	21	
H		
Habr V.	87	
Hájek P.	55	
Halešová T.	87	
Hušková R.	9	
J		
Jankovská M.	39	
Jeligová H.	3, 69	
K		
Karpišek I.	93	
Kelbich P.	9	
Klokočnicková E.	67	
Klokočnicková Z.	39	
Kotal F.	69	
Kožíšek F.	3, 69	
Král S.	55	
Kučera J.	41	
Kujalová H.	93	
M		
Medek J.	17, 55	
Milde D.	25, 99	
Moulisová A.	69	
N		
Němcová V.	31	
Němečková L.	69	
Nižnanská A.	47	
Nováková Z.	9, 33	
O		
Očenášková V.	79	
P		
Pešoutová R.	87	
Petránová A.	41	
Pummann P.	3	
S		
Strnadová N.	33	
Stříteský L.	87	
Sýkora V.	93	
T		
Tláskalová B.	9	
V		
Vavrouš A.	69	
Vilímeček J.	47	
Z		
Zelený L.	61, 85	

INZERCE



**VYSOKÁ ŠKOLA
CHEMICKO-TECHNOLOGICKÁ
V PRAZE**



**ÚSTAV TECHNOLOGIE
VODY A PROSTŘEDÍ**

Ústav technologie vody a prostředí na VŠCHT Praha patří k předním vysokoškolským pracovištím v oboru technologie vody, vodního hospodářství obcí i průmyslu a ochrany vod nejen v České republice, ale i v Evropské unii. Vědeckovýzkumná činnost ústavu je již od jeho založení zaměřena na problematiku:

- anaerobního čištění odpadních vod,
- aerobního čištění odpadních vod,
- průmyslových odpadních vod,
- hydrobiologie a mikrobiologie,
- úpravy vody,
- hydrochemie a analytiky vody.

Kromě výuky zajišťujeme poradenství a kursy v těchto oblastech:

- čištění městských i průmyslových odpadních vod,
- biologická rozložitelnost organických látek,
- zpracování kalů,
- mikrobiologické hodnocení vod a kalů,
- analytika vody,
- úprava pitných a užitkových vod.

www.vscht.cz/tvp

C S l a b s p o l . s r o .



**Poskytovatel zkoušení způsobilosti č. 7003
akreditovaný ČIA podle normy ČSN EN ISO/IEC 17043**

Držitel OSVĚDČENÍ O AKREDITACI č. 697 / 2016

**CSlab spol. s r.o.
Bavorská 856 / 14, Praha 5, PSČ: 155 00
Telefon / fax: 224 453 124
Mobil: 777 970 693**

**E-mail: cslab@cslab.cz
<http://www.cslab.cz>**



Česká asociace pro vodu CzWA (Czech Water Association)

CzWA sdružuje odborníky, společnosti a instituce s hlavním cílem dosažení efektivního a udržitelného rozvoje v celé oblasti vodního hospodářství a ochrany vodního prostředí. Předmětem činnosti CzWA je zejména:

- výměna poznatků a zkušeností jak mezi členy, tak i s odborníky mimo členskou základnu;
- odborná výchova vlastních členů i odborníků nečlenů;
- přenos odborných poznatků ze zahraničí do ČR;
- vydávání odborných publikací a dalších materiálů v tištěné i el. podobě;
- organizace seminářů, kolokvií, školení, konferencí, výstav a odborných exkurzí;
- aktivní účast při normotvorné a metodické činnosti;
- reprezentace členů CzWA v českých a zahraničních sdruženích stejného či obdobného odborného zaměření a aktivní spolupráce s těmito sdruženími;
- spolupráce s orgány veřejné a státní správy;
- podpora požadavků svých členů, jenž jsou v souladu s etickým kodexem CzWA;
- poskytování expertních, poradenských a konzultačních služeb.

MERCK

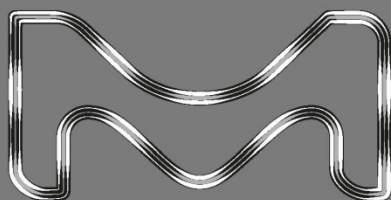
Just prove it!

Spectroquant® Prove

Pro analýzu vod

nová řada spektrofotometrů Prove
s osvědčenými testy Spectroquant®

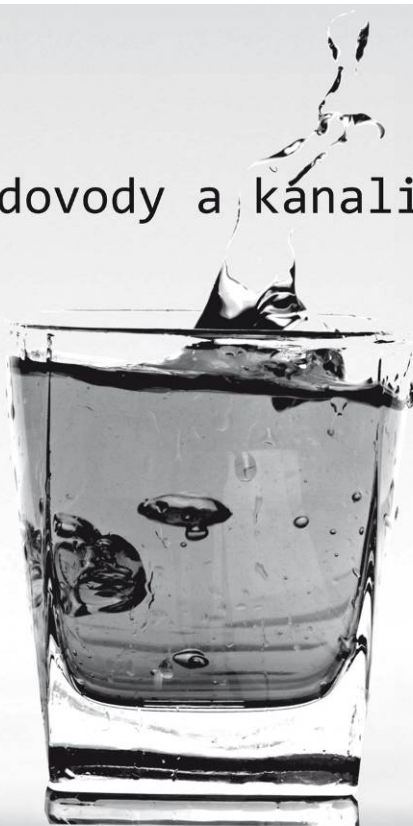
- Ovládání, které si oblíbíte.
- Spolehlivost, kterou očekáváte.
- Jistota, kterou potřebujete.



www.merckmillipore.com



Pražské vodovody a kanalizace, a.s.



Chraňme si přírodu,
ať můžeme pít zdravou vodu.

Do kanalizace nepatří



Olej
z fritézy



Barvy, laky



Léky



Výrobky
neohleduplné
k ŽP



Pesticidy

Znečišťují životní prostředí a mohou ohrozit zdroje vody.

Pražské vodovody a kanalizace, a.s.
Zákaznické centrum • Dykova 3 • Praha 3
E-mail: info@pvk.cz • www.pvk.cz
Call centrum PVK: 840 111 112

 **VEOLIA**
VODA



SEVEROČESKÉ VODOVODY A KANALIZACE, a. s.

Přítkovská 1689, 415 50 Teplice

infolinka: 840 111 111

info@scvk.cz, www.scvk.cz

člen skupiny Veolia Voda

VÝROBA A DODÁVKA PITNÉ VODY, ODKANALIZOVÁNÍ A ČIŠTĚNÍ ODPADNÍCH VOD

PROVOZ VODOVODŮ A KANALIZACÍ

- dovoz pitné vody cisternou,
- zajištění vodovodních a kanalizačních přípojek na klíč,
- poradenská činnost v oblasti provozování kanalizací a čistíren odpadních vod,
- likvidace odpadních vod a vybraných druhů odpadů (kaly, tuky, odpad z kuchyní, apod.),
- tlakové čištění kanalizačních stok do průměru 1 200 mm a přípojek včetně vnitřních kanalizačních rozvodů od průměru 40 mm,
- revize kanalizačních stok, přípojek a rozvodů TV kamerou a provedení zkoušek vodotěsnosti stok a nádrží,
- vyvážení septiků,
- práce elektro – strojní údržby (opravy, drobné investiční akce na klíč, revize VTZ – elektro, plyn),
- provádění staveb vodovodů a kanalizací,
- zajištění montážních prací vodárenských technologií,
- vyhledávání skrytých úniků vody a havárií na vodovodním potrubí,
- trasování podzemních vodovodních sítí,
- měření průtoku vody příložitelným ultrazvukovým průtokoměrem.

PROJEKTOVÁ A INŽENÝRSKÁ ČINNOST

- zpracování investičních záměrů, technicko ekonomických studií, expertíz a posudků v oblasti vodovodů, kanalizací, úpraven vod, čištění odpadních vod, hydrogeologie a inženýrské geologie,
- projektování všech stupňů projektových dokumentací vodohospodářských staveb,
- inženýrské služby spojené s přípravou a realizací staveb vodovodů, kanalizací, čistíren odpadních vod, úpraven vod a ostatních vodohospodářských staveb včetně stavebního dozoru a kolaudace staveb,
- služby pro zajištění a čerpání dotací, organizování veřejně obchodních soutěží.

ÚTVAR LABORATOŘÍ PITNÝCH A ODPADNÍCH VOD

- poskytuje služby zákazníkům při odběru a rozbořech pitných, povrchových a odpadních vod včetně čistírenských kalů,
- zajišťuje poradenství v oblasti technologie úpravy a čištění vod.

PRŮMYSLOVÝ OUTSOURCING

- zajištění provozování vodního hospodářství včetně provozu ÚV a ČOV.
Reference: Spolchemie, a.s., DEVRO s.r.o., Jilemnice, VÚAB Roztoky, SITA CZ, a. s.
Glaverbel Czech, a. s., Baltaxia

CERTIFIKACE

QMS – ČSN EN ISO 9001:2009,
EMS – ČSN EN ISO 14001:2005,
BOZP – ČSN OHSAS 18001:2008.



Eurachem-ČR

www.eurachem.cz

KVALIMETRIE – řada příruček pro laboratoře

13. Odhad nejistot chemických a mikrobiologických měření. Metodická příručka. Kolektiv autorů (2003)	300 Kč
15. Použití informací o nejistotě k posuzování shody. Pokyn EURACHEM/CITAC. Nejistota měření vyplývající z odběru vzorků. Příručka EURACHEM/CITAC /EUROLAB/Nordtest/UK RSC Analytical Methods Committee. (Překlady anglických vydání) (2008)	300 Kč
17. Mezilaboratorní porovnávání a zkoušení způsobilosti. Pomůcka k zajišťování kvality v chemických, biochemických a klinických laboratořích. M. Suchánek, M. Budina, E. Klokočnicková, J. Kratochvíla; kapitolu 3 přeložil Zbyněk Plzák (2010)	400 Kč
18. Názvosloví analytického měření: Úvod k 3. vydání Mezinárodního metrologického slovníku Jak vyhovět požadavkům ISO 17025 na verifikaci metod (Překlady anglických vydání) (2013)	300 Kč
19. Stanovení nejistoty analytického měření (překlad 3. anglického doplněného vydání z r. 2012). (2014)	260 Kč
20. Vhodnost analytických metod pro daný účel (překlad 2. anglického přepracovaného vydání z r. 2014). (2015)	400 Kč
21. Používání referenčních materiálů v chemické analýze. B. Friedecký, J. Kratochvíla, E. Klokočnicková, J. Kučera, Z. Plzák, M. Suchánek, V. Sychra, J. Tichý. Nastavení a používání cílové nejistoty v chemických měřeních. Pokyn Eurachem/CITAC (překlad anglického vydání) (2016)	380 Kč

Uvedené publikace objednávejte na adrese sekretariat@eurachem.cz nebo zašlete objednávku poštou na adresu:

Eurachem-ČR
Univerzita Jana Evangelisty Purkyně
Fakulta životního prostředí
Králova Výšina 3132/7
400 96 Ústí nad Labem

Příručky doručujeme poštou, k ceně se připočítávají odbytové náklady ve výši 200,- Kč v ČR a 850,- Kč při zasílání do zahraničí.

Na objednávce uveďte sídlo sdružení: Eurachem-ČR, Univerzita Jana Evangelisty Purkyně, Pasteurova 3544/1, 400 01 Ústí nad Labem

EURACHEM-ČR poskytuje slevy v těchto případech:

1. Sleva 33,3 % z ceny jakéhokoliv titulu KVALIMETRIE studentům bakalářského, magisterského a doktorandského studia za podmínky, že se koupě uskuteční na základě hromadné objednávky univerzity či vysoké školy s výslovným uvedením, že publikace jsou určeny studentům jako studijní materiály.
2. Sleva 33,3 % z ceny při koupi deseti a více výtisků jednoho titulu KVALIMETRIE.

ANALYTICKÁ LABORATOŘ



Podbabská 30

Praha 6 160 00

Pekárenská 81

České Budějovice 370 04

www.moni.cz

**Komplexní laboratorní služby v oblasti
ekologie a ochrany životního prostředí:**

Přístrojové vybavení a analýzy, které nabízíme:

- GCMS (PAU, PCB, OCP, CLF, triaziny, TOL, C10-C40)
- FTIR (NEL)
- AAS (těžké kovy - kyveta a plamen)
- AMA (stanovení Hg)
- Testy ekotoxicity (tabulka 10.2, tabulka 10.4, vyloučení nebezpečné vlastnosti HP14)
- CN, fenoly, tenzidy (aniontové, neionogenní, kationtové)



V našich technických plynech je perla:
touha po kvalitě.



Acetylen
Kyslík
Dusík
Argon
Oxid uhličitý
Vodík
Speciální plyny
Medicínální plyny
Svařovací technologie,
materiály a pomůcky

Sídlo společnosti:
SIAD Czech spol. s r.o.
435 22 Braňany u Mostu, č.p. 193

Tel.: 476 765 000
Fax: 476 129 286
www.siad.cz - siad@siad.cz

Regionální kanceláře:
Praha
Tel.: 235 097 520
Fax: 235 097 525

Olomouc
Tel.: 587 433 224
Fax: 587 433 224

Ostrava
Tel.: 596 624 837
Fax: 596 624 837

Rajhradice
Tel.: 516 102 011
Fax: 547 232 996

Hradec Králové
Tel.: 495 716 141
Fax: 495 408 733

Uherské Hradiště
Tel.: 572 545 037
Fax: 572 545 037

Plzeň
Tel.: 377 460 187
Fax: 377 460 187

Děčín
Tel.: 412 530 206
Fax: 412 530 206

Jihlava
Tel.: 567 301 534
Fax: 567 301 534

České Budějovice
Tel.: 383 321 121
Fax: 383 321 121

Ústí nad Orlicí
Tel.: 465 557 185
Fax: 465 557 185