



**Ústav technologie vody a prostředí, VŠCHT Praha  
CSlab spol. s r.o.**

**Odborná skupina pro analýzy a měření CzWA**

**Sborník 5. konference**

# **HYDROANALYTIKA 2013**

**HRADEC KRÁLOVÉ, 17. - 18. 9. 2013**

**Generální partner**



**Partneři konference**



**Královéhradecká provozní, a.s.**

**editoři**

**Vladimír Sýkora, Hana Kujalová**

**ISBN 978-80-904986-1-7**

## **Programový a organizační výbor**

Prof. Ing. Pavel Pitter, DrSc.

Mgr. Alena Čapková

Doc. Ing. Vladimír Sýkora, CSc.

Ing. Alena Nižnanská

Ing. Hana Kujalová, Ph.D.

RNDr. Pavel Kořínek, Ph.D.

Ing. Jan Vilímeč

Ing. Zuzana Cejpková, CSc.

Ing. Eva Břízová, CSc.

**© CSlab spol. s r.o., 2013**

---

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.





<b>SEKCE PLENÁRNÍ .....</b>	<b>1</b>
<b>NORMY PRO ANALÝZU VODY VYDANÉ V ROCE 2013 .....</b>	<b>3</b>
Fremrová L.	
<b>NĚKTERÉ TERMINOLOGICKÉ PROBLÉMY V HYDROCHEMII A HYDROANALYTICE.....</b>	<b>9</b>
Pitter P., Sýkora V.	
<b>„BÝT ČI NEBÝT AKREDITOVÁN? TO JE OTÁZKA...“.....</b>	<b>13</b>
Klokočnicková E.	
<b>ZKUŠENOSTI Z ŘÍZENÍ VÝKONNOSTI A KONCENTRACE KAPACIT V ANALYTICKÝCH LABORATOŘÍCH.....</b>	<b>15</b>
Buchta, P.	
<b>SLEDOVÁNÍ PODMÍNĚNÝCH PATOGENŮ VE VYBRANÝCH POVRCHOVÝCH VODÁCH A HODNOCENÍ JEJICH RIZIKA PŘI KOUPÁNÍ.....</b>	<b>23</b>
Kožíšek F., Šašek J., Baudišová D., Benáková A., Jahnová I., Pumann P.	
<b>VYHLÁŠKA 238/2011 SB., O STANOVENÍ HYGIENICKÝCH POŽADAVKŮ NA KOUPALIŠTĚ, SAUNY A HYGIENICKÉ LIMITY PÍSKU V PÍSKOVIŠTÍCH VENKOVNÍCH HRACÍCH PLOCH OČIMA HYGIENIKA .....</b>	<b>31</b>
Kovandová M.	
<b>TERÉNNÍ EXPERIMENT SPOLEČNÉHO ODBĚRU VZORKŮ LABE VALY 2011 JAKO PŘÍKLAD ZABEZPEČENÍ KVALITY ODBĚRŮ A ANALÝZ V RÁMCI MEZINÁRODNÍHO PROGRAMU MĚŘENÍ LABE.....</b>	<b>37</b>
Medek J., Dolének P., Hájek P., Král S.	
<b>ZKOUŠENÍ ZPŮSOBILOSTI – VZORKOVÁNÍ SEDIMENTŮ .....</b>	<b>43</b>
Nižnanská A., Bryndová V., Kořínek P.	
<b>VYUŽITÍ MOBILNÍ APLIKACE PŘI ODBĚRECH VZORKŮ.....</b>	<b>51</b>
Boháčková Z.	
<b>STUDIUM STABILITY UKAZATELŮ ZÁKLADNÍHO CHEMICKÉHO ROZBORU ODPADNÍCH VOD.....</b>	<b>53</b>
Vilímeček J.	
<b>POROVNÁNÍ STANOVENÍ VYBRANÝCH IONTŮ METODOU CFA A DISKRÉTNÍ SPEKTROFOTOMETRIÍ.....</b>	<b>59</b>
Bednárek J., Kolajová Š., Marhefková L.	
<b>SENZORICKÁ ANALÝZA VZORKŮ PITNÝCH VOD DLE TNV 75 7340 A ČSN EN 1622 .....</b>	<b>65</b>
Palasová J., Outratová L.	
<b>STANOVENÍ FOREM KOVŮ METODOU HPLC-ICP MS - PRVNÍ POZNATKY .....</b>	<b>75</b>
Hrdličková E., Smolíková H.	
<b>DLOUHODOBÝ MONITORING ZNEČIŠTĚNÍ V POVODÍ VODÁRENSKÉ NÁDRŽE ŠVIHOV.....</b>	<b>79</b>
Černá L., Strnadová N., Pečenka M.	
<b>VYBRANÉ CHEMICKÉ PARAMETRY BAZÉNOVÉ VODY A JEJICH VÝZNAM NA SLEDOVÁNÍ JEJÍ KVALITY .....</b>	<b>87</b>
Krýsl S., Gálová P., Křížová I.	
<b>DROGY A JEJICH METABOLITY V ODPADNÍCH VODÁCH.....</b>	<b>93</b>
Očenášková V., Tušil P., Pospíchalová D., Svobodová A., Kvíčalová M.	
<b>METODA STANOVENÍ NELEGÁLNÍCH DROG A JEJICH METABOLITŮ V ODPADNÍCH VODÁCH.....</b>	<b>101</b>
Pospíchalová D., Očenášková V., Doubravová P., Svobodová A.	

<b>KVALITATIVNÍ STANOVENÍ VYBRANÝCH LÉČIVÝCH LÁTEK, NĚKTERÝCH HUMÁNNÍCH METABOLITŮ A NÁHRADNÍCH SLADIDEL.....</b>	<b>109</b>
Smrčková Š., Bindzar J., Kordík A.	

## **SEKCE POSTEROVÁ..... 113**

<b>ANALYTICKÉ STANOVENÍ SULFIDŮ A JEJICH OXIDAČNÍCH PRODUKTŮ .....</b>	<b>115</b>
Pokorná D., Rýdl P., Záborská J.	

<b>MONITORING VOD – TERÉNNÍ VÝUKA STUDENTŮ VŠCHT PRAHA .....</b>	<b>121</b>
Šmejkalová P., Pícha A.	

<b>HODNOCENÍ KVALITY VODY NA VYBRANÝCH HORNÍCH TOCÍCH ŘEK V KRNAP .....</b>	<b>125</b>
Hladíková Z., Strnadová N., Anderle J.	

<b>STANOVENÍ HYDROXYLAMINU 8-QUINOLINOLEM V SYSTÉMECH BIOLOGICKÉHO ČIŠTĚNÍ ODPADNÍCH VOD.....</b>	<b>131</b>
Kelbich P., Johanidesová I., Procházková L.	

<b>STANOVENÍ ZÁKLADNÍCH SKUPINOVÝCH CHARAKTERISTIK VYBRANÝCH SLADIVÝCH LÁTEK .....</b>	<b>139</b>
Fuka L., Sýkora V., Pecl R., Prokešová I., Kujalová H.	

## **REJSTŘÍK AUTORŮ..... 141**

## **INZERCE..... 145**

<b>VŠCHT Praha, Ústav technologie vody a prostředí .....</b>	<b>147</b>
<b>CSlab spol. s r.o.....</b>	<b>149</b>
<b>Česká asociace pro vodu CzWA .....</b>	<b>151</b>
<b>MERCK spol. s r.o.....</b>	<b>153</b>
<b>Pražské vodovody a kanalizace, a.s.....</b>	<b>155</b>
<b>Laboratoř MORAVA s.r.o.....</b>	<b>157</b>
<b>SIAD Czech spol. s r.o. ....</b>	<b>159</b>

# **SEKCE PLENÁRNÍ**



## NORMY PRO ANALÝZU VODY VYDANÉ V ROCE 2013

Lenka Fremrová

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

V tomto příspěvku je uveden přehled norem pro analýzu vody vydaných v roce 2013.

Do soustavy českých technických norem byla zavedena překladem řada evropských a mezinárodních 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). Přehled příslušných norem ČSN je uveden dále.

### **ČSN EN ISO 5667-3 (75 7051) Kvalita vod – Odběr vzorků – Část 3: Konzervace vzorků vod a manipulace s nimi** (revize ČSN EN ISO 5667-3 z května 2013, která nahradila ČSN EN ISO 5667-3:2004)

Tato část normy určuje obecné požadavky na odběr, konzervaci, dopravu a uchovávání všech typů vzorků vod, včetně vzorků pro biologické rozborů. Není použitelná pro odběr vzorků vod určených pro mikrobiologické analýzy, který je specifikován v ČSN EN ISO 19458 Jakost vod – Odběr vzorků pro mikrobiologickou analýzu, ani pro zkoušky ekotoxicity a biologické zkoušky, ani pro pasivní odběr vzorků, který je předmětem ČSN EN ISO 5667-23 Jakost vod – Odběr vzorků – Část 23: Návod pro pasivní odběr vzorků v povrchových vodách. ČSN EN ISO 5667-3 je zvláště vhodná v případě, kdy prostý nebo směsný vzorek nemůže být analyzován na místě odběru a musí být dopraven do laboratoře.

Při revizi byla norma technicky revidována. Do normy byly doplněny způsoby konzervace vzorků pro stanovení dalších ukazatelů, například pro těkavé organické látky (VOC), pro extrahovatelné organicky vázané halogeny (EOX) a pro některé druhy pesticidů. Teplota prostředí okolo vzorků v chladičím zařízení při dopravě má být  $(5 \pm 3)$  °C. Teplota při uchovávání vzorků v laboratoři musí být  $(3 \pm 2)$  °C. Pokud se vzorky konzervují zmrazením, musí být teplota udržována pod  $-18$  °C, není-li specifikováno jinak. Příprava vzorkovnic byla přesunuta do informativní přílohy B. Do bibliografie byly doplněny citace několika validačních studií. Norma bude vydána v září 2013.

### **ČSN EN ISO 11206 (75 7411) Kvalita vod – Stanovení rozpuštěných bromičnanů – Metoda chromatografie iontů (IC) a post-kolonové reakce (PCR)**

Tato norma specifikuje metodu stanovení rozpuštěných bromičnanů ve vodě (např. v pitné vodě, v minerální vodě, v surové vodě, v povrchové vodě, v částečně vyčištěné odpadní vodě nebo ve vodě v plaveckých bazénech). Po vhodné úpravě vzorku (např. zředění) je možné stanovit rozpuštěné bromičnany v koncentracích  $\geq 0,5$  µg/l.

Pracovní rozsah je omezen iontově-výměnnou kapacitou dělicí kolony. Může být nutné zředění vzorku na koncentraci uvnitř pracovního rozsahu bromičnanů. Norma bude vydána v říjnu 2013.

### **ČSN EN ISO 14403-1 (75 7413) Kvalita vod – Stanovení celkových kyanidů a volných kyanidů průtokovou analýzou (FIA a CFA) – Část 1: Metoda průtokové injekční analýzy (FIA)**

Tato část ČSN EN ISO 14403 určuje metody stanovení kyanidů v různých druzích vod (např. v podzemní, pitné a povrchové vodě, v průsakových a odpadních vodách) v koncentracích od 2 µg/l do 500 µg/l, vyjádřeno jako kyanidové ionty v neředěném vzorku. Rozsah použití lze přizpůsobit změnou pracovních podmínek, např. ředěním původního vzorku nebo použitím jiného objemu nástřiku.

V této části ISO 14403 je popsán vhodný rozsah hmotnostních koncentrací od 20 µg/l do 200 µg/l. Norma byla vydána v únoru 2013.

### **ČSN EN ISO 14403-2 (75 7413) Kvalita vod – Stanovení celkových kyanidů a volných kyanidů průtokovou analýzou (FIA a CFA) – Část 2: Metoda kontinuální průtokové analýzy (CFA)** (revize ČSN EN ISO 14403:1996)

Tato část ČSN EN ISO 14403 určuje metody stanovení kyanidů v různých druzích vod (např. v podzemní, pitné a povrchové vodě, v průsakových a odpadních vodách) v koncentracích od 2 µg/l do 500 µg/l, vyjádřeno jako kyanidové ionty v neředěném vzorku. Rozsah použití lze přizpůsobit změnou pracovních podmínek, např. ředěním původního vzorku nebo použitím průtokové kvety s odlišnou optickou délkou.

V této metodě je popsán vhodný rozsah hmotnostních koncentrací od 10 µg/l do 100 µg/l. Norma byla vydána v únoru 2013.

**ČSN EN ISO 5814 (75 7463) Kvalita vod – Stanovení rozpuštěného kyslíku – Elektrochemická metoda s membránovou sondou** (revize ČSN EN 25814:1995)

Norma byla technicky revidována. Hlavní změnou proti předchozí normě je specifikování kalibrace s použitím vzduchu nasyceného vodní parou a vypuštění kalibrace s použitím vody nasycené vzduchem. Do normy byly doplněny výsledky mezilaboratorní validační zkoušky.

Tato norma specifikuje elektrochemickou metodu stanovení rozpuštěného kyslíku ve vodě pomocí elektrochemického článku, který je oddělen od vzorku membránou propustnou pro plyny. Podle druhu použité sondy je možné měřit buď koncentraci kyslíku v miligramech na litr, nebo procento nasycení (% rozpuštěného kyslíku), nebo obojí. Metoda umožňuje měřit kyslík ve vodě od 1 % do 100 % nasycení. Většina přístrojů však umožňuje měřit hodnoty větší než 100 %, tzv. přesycení (Přesycení je možné, pokud je parciální tlak kyslíku vyšší než ve vzduchu. Zejména v případech silného růstu řas je možné přesycení až do 200 % a vyšší).

Metoda umožňuje měřit kyslík ve vodě s nasycením vyšším než 100 %, pokud jsou provedeny zvláštní úpravy, aby se zabránilo úniku kyslíku během manipulace se vzorky a měření.

Metoda je vhodná pro terénní měření a pro kontinuální monitoring rozpuštěného kyslíku i pro měření v laboratoři. Přednostně se používá pro velmi zbarvené a zakalené vody, a také pro analýzu vod, u nichž není vhodná Winklerova odměrná metoda vzhledem k obsahu železa a látek, které vážou jod, což může rušit při jodometrické metodě specifikované v ČSN EN 25813 Jakost vod – Stanovení rozpuštěného kyslíku – Jodometrická metoda.

Metoda je vhodná pro pitné, přírodní, odpadní a slané vody. Pokud se používá pro slané vody, musí se pracovat s korekcí na salinitu. Norma byla vydána v květnu 2013.

**ČSN EN 16161 (75 7573) Kvalita vod – Návod pro použití absorpčních metod *in vivo* pro odhad koncentrace chlorofylu-a ve vzorcích mořských a sladkých vod**

Tato norma poskytuje návod pro použití absorpčních metod *in vivo* pro kvantifikaci koncentrace chlorofylu-a v mořských a sladkých vodách.

Fotometrická absorpční metoda *in vivo* je založena na:

- 1) aditivní povaze absorpce jednotlivých složek v suspenzi;
- 2) použití znalostí o absorpčních charakteristikách chlorofylu-a v oblasti vlnových délek okolo 675 nm;
- 3) absenci dalších složek, interferujících se spektrálními charakteristikami chlorofylu-a v této oblasti;
- 4) použití měřicí kyvety (nebo jiné nádoby na vzorek) dostatečné délky a spektrofotometru s dostatečnou funkčností, který umožní identifikovat absorpční charakteristiku chlorofylu-a na požadovaných koncentračních úrovních;
- 5) dostupnosti vhodného algoritmu pro identifikaci a kvantifikaci typické absorpční charakteristiky chlorofylu-a při měření spektrální absorpce.

V informativní příloze jsou uvedeny příklady validace metody porovnáním *in vivo* metody a extrakční metody podle ČSN ISO 10260 Jakost vod – Měření biochemických ukazatelů – Spektrofotometrické stanovení koncentrace chlorofylu-a. Norma byla vydána v lednu 2013.

**ČSN ISO 27108 (75 7579) Kvalita vod – Stanovení vybraných herbicidů a biocidů – Metoda mikroextrakce tuhou fází (SPME) a plynové chromatografie s hmotnostně spektrometrickou detekcí (GC-MS)**

Tato norma specifikuje metodu stanovení rozpuštěných vybraných herbicidů a biocidů v pitné, podzemní a povrchové vodě metodou mikroextrakce tuhou fází (SPME) a plynové chromatografie s hmotnostně spektrometrickou detekcí (GC-MS). Mez stanovitelnosti závisí na matici, na specifické látce, která má být analyzována, a na citlivosti hmotnostního spektrometru. Pro většinu herbicidů a biocidů, pro které se tato norma používá, je to nejméně 0,05 µg/l. V mezilaboratorní zkoušce byly získány validační údaje pro koncentrační rozsah 0,05 µg/l až 0,3 µg/l.

Tato metoda může být používána pro další látky, které nejsou explicitně uvedeny v této normě, nebo pro jiné typy vod. Pro tyto zvláštní případy je však nutné metodu validovat.

Stanovení podle této normy se provádí s malým množstvím vzorku (např. s objemy vzorku 8 ml až 16 ml). Norma byla vydána v březnu 2013.

**ČSN P ISO/TS 28581 (75 7592) Kvalita vod – Stanovení vybraných nepolárních látek – Metoda plynové chromatografie s hmotnostně spektrometrickou detekcí (GC-MS)**

Tato technická specifikace určuje metodu stanovení polycyklických uhlovodíků a reziduí pesticidů v pitné a podzemní vodě v hmotnostních koncentracích vyšších než 0,005 µg/l a v povrchové a odpadní vodě

v hmotnostních koncentracích vyšších než 0,01 µg/l (pro každou jednotlivou sloučeninu) metodou plynové chromatografie s hmotnostně spektrometrickou detekcí (GC-MS). Tato metoda se může používat také pro jiné nepolární látky, než jsou polycyklické aromatické uhlovodíky (PAH) a rezidua pesticidů. Použitelnost této metody pro tyto látky je však nutné ověřit. Tato technická specifikace může být používána pro vzorky obsahující až 150 mg/l nerozpuštěných látek. ČSN P ISO/TS 28581 bude vydána v září 2013.

#### **ČSN EN 16164 (75 7013) Kvalita vod – Návod pro navrhování a výběr určovacích klíčů**

Tato norma definuje obecné principy pro navrhování určovacích klíčů, aby bylo zajištěno správné používání nomenklatorických pravidel a reprodukovatelné a dohledatelné určování. Tyto principy také umožňují vybrat nejlepší dostupný klíč. Norma byla vydána v srpnu 2013.

#### **ČSN EN 16101 (75 7019) Kvalita vod – Návod pro mezilaboratorní porovnávání pro ekologická hodnocení**

Tato norma poskytuje návod pro mezilaboratorní porovnání zaměřený speciálně na biologické metody. Návrh metod a postupů uvedený v této normě má zajistit, že výsledky terénních sledování a laboratorních analýz jsou porovnatelné v určených mezích. Tento návod umožňuje, aby účastníci mezilaboratorního porovnání demonstrovali svoji způsobilost. Poskytuje také mechanismus pro zlepšování kvality. Norma byla vydána v dubnu 2013.

#### **ČSN EN ISO 10870 (75 7703) Kvalita vod – Návod pro výběr metod a zařízení pro odběr vzorků sladkovodního makrozoobentosu** (revize ČSN EN 27828:1996, ČSN EN 28265:1996 a ČSN EN ISO 9391:1996)

Tato norma specifikuje kritéria pro výběr metod odběru vzorků a zařízení, používaných pro hodnocení populací sladkovodního makrozoobentosu (v řekách, kanálech, jezerech a vodních nádržích). Metody a zařízení uvedené v této normě jsou vhodné pro odběr vzorků všech hlavních složek bentických společenstev. Nejsou vhodné pro odběr vzorků meiofauny.

Pro hodnocení populačních parametrů sladkovodního makrozoobentosu, jako je taxonomické složení, abundance a diverzita, je potřebné vhodné vybavení pro odběr vzorků. Výběr vhodného vzorkovače závisí na cílech studie, na typu vod a na studované populaci makrozoobentosu.

Metody uvedené v této normě jsou vhodné pro řadu účelů, například pro hodnocení ekologického stavu, detekci změn v programech situačního, provozního a průzkumného monitoringu, identifikaci environmentálního zatížení, hodnocení akutních a chronických stresorů. Návod pro analýzu výsledků ze sledování makrozoobentosu je uveden v ČSN EN ISO 8689-1 Jakost vod – Biologická klasifikace vodních toků – Část 1: Pokyny pro interpretaci údajů o biologickém stavu toků na základě sledování makrozoobentosu a ČSN EN ISO 8689-2 Jakost vod – Biologická klasifikace vodních toků – Část 2: Pokyny pro prezentaci údajů o biologickém stavu toků na základě sledování makrozoobentosu.

Při doporučení vhodných metod a zařízení pro odběr vzorků z různých habitatů byla hodnocena tři hlavní kritéria:

- funkčnost v tekoucích nebo stojatých sladkých vodách;
- funkčnost v mělkých nebo hlubokých sladkých vodách;
- schopnost poskytovat výsledky, které jsou kvalitativní, kvantitativní nebo semikvantitativní.

V normě jsou popsána tato zařízení: ruční síťka, Surberův vzorkovač, krabicový vzorkovač, válcový vzorkovač, vlečná síť (dredž), Birge-Ekmanův drapák, Ponarův drapák, Van Veenův drapák, polypový drapák, pneumatický vzorkovač, jádrové a trubkové vzorkovače a kolonizační vzorkovače. Norma byla vydána v lednu 2013.

#### **ČSN EN ISO 6341 (75 7751) Kvalita vod – Zkouška inhibice pohyblivosti *Daphnia magna* Straus (*Cladocera*, *Crustacea*) – Zkouška akutní toxicity** (revize ČSN EN ISO 6341:1997)

Tato norma určuje metodu stanovení akutní toxicity pro *Daphnia magna* Straus (*Cladocera*, *Crustacea*).

Metoda je použitelná pro:

- chemické látky, které jsou rozpustné za podmínek zkoušky, nebo mohou být udržovány jako stálé suspenze či disperze za podmínek zkoušky;
- průmyslové nebo městské odpadní vody;
- čištěné nebo nečištěné odpadní vody;
- vodné extrakty a výluhy;
- sladké vody (povrchové a podzemní vody);

- výluhy sladkovodních sedimentů;
- pórovou vodu sladkovodních sedimentů.

Norma byla vydána v květnu 2013.

**ČSN EN ISO 7827 (75 7775) Kvalita vod – Hodnocení snadné a úplné aerobní biologické rozložitelnosti organických látek ve vodním prostředí – Metoda stanovení rozpuštěného organického uhlíku (DOC)** (revize ČSN EN ISO 7827:1997)

Tato norma specifikuje metodu hodnocení snadné a úplné biologické rozložitelnosti organických látek při dané koncentraci aerobními mikroorganismy. V této souvislosti také norma podává specifické definice termínů „snadný“ a „úplný“.

Metoda se používá pro organické látky, které:

- a) jsou rozpustné v koncentracích odpovídajících podmínkám zkoušky [rozpuštěný organický uhlík (DOC) od 10 mg/l do 40 mg/l];
- b) jsou netěkavé nebo mají zanedbatelnou tenzi par za podmínek zkoušky;
- c) jsou nevýznamně adsorbovatelné na skle a aktivovaném kalu;
- d) nepůsobí inhibičně na zkušební mikroorganismy v koncentracích zvolených pro zkoušku.

Metoda není vhodná pro odpadní vody, protože obvykle obsahují významné množství nerozpustného organického uhlíku, který není zahrnut do stanovení DOC. Norma byla vydána v červenci 2013.

**TNI CEN ISO/TR 15462 (75 7782) Kvalita vod – Výběr zkoušek biologické rozložitelnosti**

Tato technická zpráva uvádí přehled zkoušek biologické rozložitelnosti ve vodním prostředí normalizovaných organizací ISO a poskytuje doporučení pro jejich používání. V příloze A jsou zahrnuty směrnice OECD pro zkoušky biologické rozložitelnosti ve vodním prostředí, protože tyto metody jsou někdy identické s normami ISO nebo je vhodně doplňují. V této technické zprávě jsou navíc zahrnuty zkoušky inhibice pro bakterie a směsná bakteriální inokula, protože možná toxicita pro inokulum je důležitou informací pro výběr a provádění zkoušek biologické rozložitelnosti. Je velmi užitečné, když je toxicita pro bakterie stanovena před začátkem zkoušení biologické rozložitelnosti s použitím stejného inokula, které má být použito při plánované zkoušce biologické rozložitelnosti. TNI CEN ISO/TR 15462 byla vydána v dubnu 2013.

Členové technické normalizační komise TNK 104 „Kvalita vod“ připravili technickou normalizační informaci **TNI 75 7521 Kvalita vod – Stanovení chemické spotřeby kyslíku (CHSK<sub>Cr</sub>) – Metoda ve zkumavkách.**

Účelem této technické normalizační informace je vypracování dodatků ke zkumavkové metodě, které doplňují informace pro uživatele a zpřesňují některé postupy uvedené v ČSN ISO 15705 Jakost vod – Stanovení chemické spotřeby kyslíku (CHSK<sub>Cr</sub>) – Metoda ve zkumavkách.

Tato technická normalizační informace:

- uvádí nižší obsah rtuti v reakční směsi při stanovení CHSK<sub>Cr</sub> a upravenou přípravu roztoku síranu rtuťnatého;
- uvádí vyšší stabilitu hodnoty CHSK<sub>Cr</sub> konzervovaných vzorků, zásobních a kalibračních roztoků;
- zabývá se používáním různých vlnových délek při měření absorbance a uvádí možnost ředění vzorku před tímto měřením;
- doplňuje informace o úpravě vzorku protřepáním a homogenizací s odkazem na ČSN 75 7315;
- doplňuje a přehledně uvádí známé rušivé vlivy a možnosti jejich snížení;
- obsahuje informaci o vhodnosti metody pro stanovení těkavých organických látek;
- na rozdíl od ČSN ISO 15705 není TNI zaměřena na předem připravené (komerční) zkumavky, ale využívá praktických zkušeností získaných při stanovení CHSK<sub>Cr</sub> podle TNV 75 7520 Jakost vod – Stanovení chemické spotřeby kyslíku dichromanem (CHSK<sub>Cr</sub>) (přídavek činidel do vzorku brání usazování síranu rtuťnatého na dně zkumavky).

TNI 75 7521 byla vydána v únoru 2013.



Členové technické normalizační komise TNK 104 připravili **revizi pěti norem**. Stručný obsah revidovaných norem ČSN je uveden dále.

#### **ČSN 75 7342 Kvalita vod – Stanovení teploty** ((revize ČSN 75 7342:1999)

Podle této normy se stanovuje teplota všech druhů vod, která je vyšší než 0 °C, a teplota vzduchu jako významná veličina ovlivňující teplotu vody.

Účely měření teploty vody a vzduchu jsou např.:

- a) zjištění hodnoty teploty jako ukazatele kvality vody (při odběru vzorku);
- b) monitorování podmínek ve vodních ekosystémech;
- c) kontrola dosažení konstantní teploty (indikace stabilního stavu) při odběru vzorků pitné a podzemní vody;
- d) kontrola dodržení předepsané teploty během dopravy a skladování vzorků;
- e) kontrola dodržení referenční teploty 20 °C při měření objemu;
- f) zjištění teploty nebo kontrola dodržení referenční teploty (25 ±0,5) °C při stanovení výrazně teplotně závislých ukazatelů kvality vody.

Předmětem této normy je pouze měření teploty. Norma nestanovuje požadavky na dodržení předepsané teploty, viz b) nebo referenční teploty, viz e) a f). Požadavky na dodržení teploty/intervalu teplot uvádí jiné normy a publikace, které jsou na příslušných místech této normy citovány.

V porovnání s předchozím vydáním normy byly provedeny tyto změny:

- doplnění dalších termínů z oblasti měření teploty;
- doplnění nových přístrojů používaných v současnosti;
- aktualizace odkazů na normy pro odběr vzorků;
- celková úprava a zpřesnění textu normy.

Norma byla vydána v červenci 2013.

#### **ČSN 75 7358 Kvalita vod – Výpočet celkové mineralizace** (revize ČSN 75 7358:1998)

Reálnou koncentraci rozpuštěných anorganických látek ve vodě nejpřesněji vystihuje celková mineralizace, která se vypočítá z výsledků chemického rozboru dané vody. Tato norma určuje metodu pro stanovení hmotnostní nebo látkové koncentrace sumy všech významných rozpuštěných tuhých anorganických látek výpočtem z výsledků stanovení hodnot jednotlivých ukazatelů. Zkouška je použitelná pro všechny druhy vod.

V porovnání s předchozím vydáním normy byly provedeny tyto změny:

- aktualizace seznamu norem, které se týkají stanovení vybraných komponent;
- upřesnění a rozšíření definic vztahujících se k normě;
- doplnění kapitoly 5 Přístroje a pomůcky;
- celková úprava a zpřesnění textu normy.

Norma byla vydána v květnu 2013.

#### **ČSN 75 7360 Kvalita vod – Stanovení absorbance – Přímé měření absorpce ultrafialového záření vlnové délky 254 nm** (revize ČSN 75 7360:1992)

Tato norma určuje metodu stanovení hodnoty absorbance ultrafialového záření vlnové délky 254 nm ve všech typech vod.

Rozsah stanovitelných hodnot je dán optickou délkou použité kyvety. Při použití kyvety s optickou délkou 1 cm je možno stanovit hodnoty absorbance od 0,01. Při měření vody s nízkou hodnotou absorbance se doporučuje použít kyvetu s optickou délkou 5 cm, popřípadě 10 cm, která umožní precizně změřit hodnoty od 0,005.

V porovnání s předchozím vydáním normy byly provedeny tyto změny:

- upřesnění postupu zkoušky;
- doplnění postupů řízení kvality;
- aktualizace odkazů na platné ČSN;
- zařazení informativní přílohy A Statistické charakteristiky.

Norma byla vydána v červnu 2013.

#### **ČSN 75 7600 Kvalita vod – Stanovení radionuklidů – Obecná ustanovení** (revize ČSN 75 7600:2003)

Tato norma určuje obecná ustanovení platná pro běžná stanovení celkových objemových aktivit, objemových aktivit jednotlivých radionuklidů a hmotnostních aktivit jednotlivých radionuklidů ve vodách, v pevných látkách a biomase v hydrosféře.

V porovnání s předchozím vydáním normy byly provedeny tyto změny:

- upřesnění definic vztahujících se k normě;
- aktualizace a sjednocení veličin a jednotek používaných v radiologických normách;
- aktualizace odkazů na citované a související normy a předpisy;
- vypuštění ustanovení o koncentracích radioaktivních prvků ve vodách;
- doplnění informativní přílohy A Nejistoty radiometrických měření.

Norma byla vydána v červnu 2013.

#### **ČSN 75 7712 Kvalita vod – Biologický rozbor – Stanovení biosestonu** (revize ČSN 75 7712:2005)

Tato norma platí pro stanovení biosestonu ve vodách metodami stanovení drobného biosestonu (mikroskopického obrazu) a stanovení většího biosestonu. Stanovení je kvalitativní (taxonomickou) a kvantitativní (či jen semikvantitativní) analýzou biosestonu povrchových, pitných, podzemních a odpadních vod.

Norma byla aktualizována v návaznosti na vydané ČSN EN. Byl zpřesněn postup zkoušky v kapitole „Stanovení drobného biosestonu“ a byla doplněna nová informativní příloha, obsahující příklady vyjadřování počtů u některých problematických organismů. Kapitoly „Stanovení reosestonu“ a „Stanovení vloček plovoucích bakterií a hub“ byly vypuštěny, protože se v praxi již nepoužívaly. Norma byla vydána v únoru 2013.

#### **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](http://www.unmz.cz), ikona „ČSN online“). Na stránkách ÚNMZ je dostupný také Věstník Úřadu pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví. Ve věstníku jsou zveřejňovány informace o vydaných i připravovaných normách.

**Informace o normách vodního hospodářství** jsou dostupné v Centru technické normalizace ve Sweco Hydroprojekt a.s. na telefonních číslech 261 102 437 a 261 102 435, popřípadě na e-mailové adrese: [lenka.fremrova@sweco.cz](mailto:lenka.fremrova@sweco.cz). Informace o normách naleznete také na internetu na adrese: [www.sweco.cz](http://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. Aktualizovaný seznam obsahuje i zahájené normalizační úkoly a poskytuje tak komplexní informace o vydaných i připravovaných technických normách.

# NĚKTERÉ TERMINOLOGICKÉ PROBLÉMY V HYDROCHEMII A HYDROANALYTICE

Pavel Pitter, Vladimír Sýkora

*Ústav technologie vody a prostředí  
Vysoká škola chemicko-technologická v Praze  
Technická 5. 166 28 Praha 6  
e-mail: Pavel.Pitter@vscht.cz*

Pokud se týká **názvosloví organických látek** je k dispozici několik příruček, které podrobně seznamují se změnami a pravidly, které po roce 2000 se postupně prosazovaly v odborné chemické literatuře. V tomto směru lze citovat publikace [1,2,3]. Velmi stručný přehled zásadních změn určený pro pracovníky v hydrochemii a hydroanalytice byl publikován v lit. [4]. Lze konstatovat, že většina nových pravidel názvosloví organické chemie byla již ve středoškolské a vysokoškolské literatuře akceptována a postupně proniká do provozní praxe. Je však nutné upozornit na některé nedostatky.

Při některých překladech podkladů EU týkajících se tenzidů a detergentů došlo k chybnému **překladu termínu „alkylfosfonates“** názvoslovím z anorganické chemie s termínem „fosforitany“, což není správné. Správný překlad je „alkylfosfonáty“, protože jde o organické sloučeniny s vazbou P-C, nikoli P-O, např. R-C-PO(OH)<sub>2</sub>. Vazba P-C na rozdíl od vazby P-O- nepodléhá hydrolyze, což je bohužel příčinou její chemické a biochemické stability. Tato nomenklatura byla mezinárodně přijata a běžně ji používají výrobci těchto sloučenin. Alkylfosfonáty se v pracích prostředcích používají jako stabilizátory peroxidového bělení v koncentracích pod 1 %. Správný název je v Regulation (EU) No 648/2012 z.d. 14.3.2012 „phosphonates“. Nesprávný název „fosforitany“ je v českém překladu Nařízení Evropského parlamentu a Rady EU č. 259/2012 z.d. 13.3.2012

Druhou oblastí, kde se v praxi ještě někdy váhá, je **nomenklatura organoprvkových sloučenin**, protože zde došlo k výraznější změně.

Jedním ze způsobů který, jak se zdá dominuje, jsou substituční názvy organoprvkových sloučenin, které se skládají z názvu substituentů uváděných jako předpona a z názvu základního hydridu příslušného prvku. Mezi základní hydridy, které lze pro tento způsob použít patří např. SiH<sub>4</sub> silan, SnH<sub>4</sub> stannan, PbH<sub>4</sub> plumban, PH<sub>3</sub> fosfan, AsH<sub>3</sub> arsan, SbH<sub>3</sub> stiban atp. Jako příklad lze uvést:

(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SiH<sub>2</sub> dimethylsilan, (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>SnH<sub>2</sub> difenylstannan, (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>Pb tetraethylplumban, (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>AsCl chlor-(difenyl)arsan. Tento způsob se preferuje u sloučenin prvků skupiny 14 a 15 periodické soustavy prvků (N, P, Si, As, Sn aj.).

Podle druhého způsobu se názvy substituentů uvádějí v abecedním pořadí před latinský název prvku, za nímž mohou následovat formou přípony názvy aniontových ligandů opět v abecedním pořadí. Přítomnost atomů vodíku připojených k atomu prvku musí být vždy vyznačena předponou hydrido-. Např. z organické chemie dobře známé Grignardovo činidlo methylmagnesiumjodid CH<sub>3</sub>MgI, nebo (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Hg dimethylhydrargyrium (dříve dimethylrtuť), CH<sub>3</sub>HgCl methylhydrargyriumchlorid (dříve methylmerkurichlorid). To se týká organoprvkových sloučenin prvků 1, 2 a 3 periodické soustavy prvků. Je aplikováno i v učebnicích chemie pro střední školy [6,16].

Lze jen uvítat, že toto názvosloví bylo již v některých případech převzato i do legislativy ČR. Např. mezi imisní standardy ukazatelů přípustného znečištění povrchových vod (Nařízení vlády č. 229/2007 Sb.) byly již zařazeny mezi ukazatele tributylstannan a trifenylstannan.

Je zajímavé, že v anorganické chemii přechod na nové chemické názvosloví proběhnul před několika desetiletími v podstatě bez problémů, takže v současné době už v podstatě nikdo nehovoří o kysličnicích nebo siričicích, které byly nahrazeny oxidy a sulfidy. To se týká i televize a jiných veřejných sdělovacích prostředků. Lze říci, že pravidla anorganického chemického názvosloví jsou na veřejnosti v podstatě dodržována.

To, že odborná a laická veřejnost dosud v některých případech není zcela důsledná je mimo jiné způsobena také tím, že v odborné literatuře se starší názvoslovné termíny uvádějí často současně s novými v závorce, čímž ovšem čtenář je **vědomě desorientován v tom smyslu, že i druhý název uvedený v závorce je zcela ekvivalentní**. Sem patří např. název látková koncentrace (molární koncentrace). Přitom termín molární koncentrace v mol/l nemůže být molární veličinou, protože molární veličiny jsou vztaženy na 1 mol látky (molární objem m<sup>3</sup>/mol, molární hmotnost g/mol, všechny termodynamické veličiny v kJ/mol apod).

Čili hlavní zásadou pro uplatňování nového anorganického a organického názvosloví je důsledné dodržování těchto zásad v základních středoškolských učebnicích chemie **s vynecháním starších názvů tak, aby tyto vymizely ze zorného pole a paměti čtenářů**. Pokud se týká vysokoškolských učebnic chemie není tento problém tak významný, protože obsah různých skript základní chemie je již důsledně psán v duchu nového chemického názvosloví [5,6].

Pokud se týká legislativy v ČR je situace poměrně jednoduchá, protože v různých oborech se většinou důsledně vychází ze zákona o chemických látkách v posledních verzích, kde je uveden podrobný přehled většiny nebezpečných chemických látek a přípravků se správnou nomenklaturou, kterou zajišťoval pro ministerstvo předseda názvoslovné komise pro organickou chemii.

**Samostatnou diskuzi vyžadují názvy oxidační číslo, vaznost, vazebné číslo a mocenství.**

**Hned zpočátku je nutné zdůraznit, že termín „mocenství“ se již v současné době v chemii nepoužívá.** Odklon od názvu „mocenství“ je již staršího data a probíhal od 80 let minulého století [7,8]. Ani v současných učebnicích chemie pro střední školy již mocenství není.

Názvosloví anorganických sloučenin je založeno na **oxidačních číslech prvků ve sloučeninách**. Definice vychází z elektronegativity [5]. **V souladu s mezinárodními zvyklostmi se oxidační čísla značí římskými číslicemi**, která se píšou buď za symbol prvku jako horní index, např. Fe<sup>II</sup>, N<sup>III</sup> nebo do závorčky za symbol prvku, např. Fe(II), N(-III). Oxidační číslo (OXČ) prvku může nabývat kladných hodnot v rozmezí od I až do VIII, záporných hodnot v rozmezí od -I až do -IV nebo hodnoty nula (0). Pro určování hodnot OXČ atomů platí následující pravidla:

- OXČ atomu prvku v základním stavu je nulové.
- OXČ atomu v jednoatomovém iontu se rovná náboji iontu.
- OXČ halogenů je -I.
- Oxidační číslo kyslíku je -II.
- Oxidační číslo vodíku ve sloučeninách je téměř vždy rovno +I.
- Algebraický součet všech OXČ je u neutrálních molekul roven nule, u iontů je roven náboji iontu.

Poměrně novým termínem je **vaznost**. Vaznost prvku vyjadřuje **vazebné číslo** udávající kolik **kovalentních vazeb** (nikoli iontových !) vytváří atom určitého prvku s jinými atomy. Je dáno počtem sdílených elektronových párů, které daný atom poutají k ostatním atomům. Např. v molekule vody H-O-H jsou atomy kyslíku dvojnásobné a v molekule methanu CH<sub>4</sub> jsou atomy uhlíku čtyřnásobné. Vaznost atomu Na<sup>+</sup> a Cl<sup>-</sup> v iontové molekule NaCl je rovna nule (žádný elektronový pár není). Vaznost má význam především v organické chemii.

V další části přednášky bychom se rádi ještě jednou vrátili k termínům **celkový a veškerý**, které byly sice podrobně diskutovány již dříve [9], ale přesto se v praxi vyskytují dosud sporné případy. Podle výkladového slovníku jazyka českého slovo „veškerý“ znamená jsooucí všeho druhu, úplně všechen, bez výjimky, beze zbytku (např. veškerý čas, veškerý sortiment). Avšak analytické stanovení, které je schopno stanovit veškerou koncentraci dané složky v podstatě není k dispozici, protože výsledky jsou dány předepsanými podmínkami a vždy existuje řada rušivých vlivů. Proto analyticky lze stanovit jen celkovou koncentraci dané složky. Tomuto termínu je nejbližší anglický ekvivalent „total concentration“ se značkou „T“.

Bohužel dosud se v řadě případů hovoří ještě o „veškeré“ koncentraci, jako je tomu např. ve vyhlášce č. 98/2011 Sb. týkající se způsobu hodnocení stavu povrchových vod (chrom veškerý, mangan veškerý, železo veškeré a vedle toho se správně hovoří o celkovém organickém uhlíku, celkovém dusíku, celkovém fosforu). Obvykle se používá index „c“ (P<sub>c</sub>, N<sub>c</sub>), nebo také index „T“ (z anglického „total“).

Hovoříme-li např. o **celkovém fosforu** rozumíme tím orthofosforečnanový fosfor, polyfosforečnanový fosfor, organicky vázaný fosfor atp., hovoříme-li o **celkovém dusíku** rozumíme tím amoniakální dusík, dusitanový dusík, dusičnanový dusík, organicky vázaný dusík atp. A to se týká i jiných prvků vyskytujících se ve vodách. Jakousi záhadnou anomálií je chlor. Podle uvedené zvyklosti bychom měli považovat za **celkový chlor** chloridy, chlornany, kyselinu chlornou, chloritany, oxid chloričitý atp. Tedy všechny formy chloru, které mohou být za daných podmínek přítomné ve vodě.

Avšak v praxi a i legislativě, když se hovoří o chloru, má se na mysli převážně jen **molekulární chlor Cl<sub>2</sub>, který se však ve vodných roztocích ihned hydrolyzuje a přechází na směs chlornanu a kyseliny chlorné**. Molekulární chlor Cl<sub>2</sub> může ve vodném roztoku převažovat jen v silně kyselém prostředí, asi při hodnotách pH pod 2. Proto molekulární chlor Cl<sub>2</sub> ve vodách v podstatě nepřichází ve výraznějších koncentracích v úvahu. Je to vždy směs HClO a ClO<sup>-</sup>. **Proto byl v hydrochemii, hydroanalytice a vodárenské úpravě zaveden již v roce 1965 termín „aktivní chlor“, čímž se obvykle rozumějí jen formy chloru oxidující jodidy na jod nebo reagující s o-tolidinem (kyselina chlorná, chlornany, molekulární chlor, chloraminy, chloritany, oxid chloričitý) [14].** V anglo-americké literatuře se v tomto smyslu obvykle hovoří o „available chlorine“ (dostupném chloru), avšak někdy se používá také termín (active chlorine).

Bohužel toto logické rozdělení není v české literatuře důsledně dodržováno. Často se místo správných termínů „**volný aktivní chlor**“ (zpravidla převážně kyselina chlorná a chlornany), **vázaný aktivní chlor** (v chloraminech) a **celkový aktivní chlor** (volný plus vázaný) slovo „aktivní“ neoprávněně vynechává, což však není správné, protože pak by do celkového chloru patřily také chloridy. Bohužel ze současných norem ČSN ISO 7393-1,

ČSN ISO 7393-2 a ČSN ISO 7393-3 z roku 1995, týkajících se stanovení volného a celkového chloru, to jednoznačně nevyplývá. **Naštěstí alespoň ve zmíněné úvodní ČSN ISO 7393-1 se v národní poznámce konstatuje, že za celkový chlor se pro účely této normy považuje celkový aktivní chlor**, takže alespoň tak byly tím oprávněně akceptovány zdůvodněné požadavky „Jednotných metod“ z roku 1965 [14]. V této souvislosti je z terminologického hlediska zapotřebí odlišovat molekulární chlor ( $\text{Cl}_2$ ) od chloru elementárního (atomárního) ( $\text{Cl}$ ). **Slovo „aktivní“ bývá ve vodohospodářské praxi v případech údajů o volném, vázaném nebo celkovém chloru neoprávněně vynecháváno**, např. v hygienických požadavcích na koupaliště a sauny, v metodickém pokynu MŽP k nařízení vlády č. 61/2003 Sb., ve vyhlášce o vodovodech a kanalizacích, ve vyhlášce týkající se pitné a teplé vody aj.

Výpočtem lze prokázat, že **10 mg/l  $\text{Cl}_2$  = 10 mg/l Cl**. Předpokládejme, že v 1 litru vody jsou 4 milimoly  $\text{Cl}_2$ , tedy 4 mmol/l, což odpovídá hmotnostně  $4 \times 70 = 280$  mg/l  $\text{Cl}_2$ . Jestliže ve stejném objemu dojde k disproportionaci molekul  $\text{Cl}_2$  na atomy Cl, bude v 1 litru roztoku přítomno 8 mmol Cl, tj. hmotnostně  $8 \times 35 = 280$  mg/l Cl. Tedy hmotnostní koncentrace je stejná. Je to něco obdobného, jako když se před mnoha lety uvažovalo o vyjadřování chemické spotřeby kyslíku buď v mg/l CHSK jako  $\text{O}_2$  nebo v mg/l CHSK jako O. V obou případech je numerická hodnota stejná.

Vyjadřování aktivního chloru jako  $\text{HClO}$  (jak jsme v některé naší legislativě zjistili), které se k nám dostalo z EU, je v podstatě nevhodné, protože je stanovena vždy směs  $\text{HClO}$  a  $\text{ClO}^-$ . Stejně je nevhodné vyjadřování koncentrací aktivního chloru jako  $\text{Cl}_2$ . Dá se i z renomované odborné literatury uvést příklady, kde výsledky při aplikaci analytických metod pro stanovení aktivního chloru (available chlorine) jsou uváděny v mg/l Cl, nikoli v mg/l  $\text{Cl}_2$  [10,11,12,13]. Číselně je to stejná hodnota a nezkrsluje to představu o tom, co je vlastně ve vodě přítomno a co je převažující formou. To se týká nejenom výsledků chemické analýzy vody, ale i vyjadřování obsahu aktivního chloru v prodejních výrobcích chlornanu sodného používaných jako bělicí nebo dezinfekční činidla [12].

Na závěr bychom se zmínili o další anomálii v hydroanalytice, která doprovází **vyjadřování koncentrace anorganických rozpuštěných látek** v různých druzích vod. Pro tento základní ukazatel jakosti různých druhů vod se v ČR a ve světě používá sedm různých názvů, jejichž výklad je však ve většině případů totožný: **salinita, solnost, slanost, rozpuštěné látky sušené při 105 °C (RL 105), rozpuštěné látky sušené při 180 °C (RL 180), rozpuštěné látky žíhané při 550 °C (RL 550), rozpuštěné anorganické soli (RAS), elektrická vodivost ( $\kappa$ ) a celková mineralizace [ $\Sigma(\rho)$ ,  $\Sigma(c)$ ] [15].**

Zdá se, že nejméně rušivých vlivů přichází v úvahu při experimentálním zjišťování koncentrace rozpuštěných anorganických látek podle **elektrické vodivosti**, pokud vzorek vody neobsahuje větší koncentrace disociujících organických látek a není silně kyselý nebo alkalický (obvykle se uvažuje o hodnotách pH menších než 5 a větších než 9). Nevýhodou je, že anorganické neelektrolyty se nestanoví. Dále je nutné brát v úvahu, že přepočítání mS/m na hmotnostní nebo látkové koncentrace anorganických rozpuštěných solí závisí na molárních vodivostech jednotlivých iontů, které se pro ionty s nábojovými čísly  $\pm 1$  a  $\pm 2$  značně liší. Zvláště vysoké hodnoty molárních vodivostí vykazují vodíkové a hydroxidové ionty vzhledem ke své mimořádně vysoké pohyblivosti. To znamená, že u vod kyselých a alkalických s hodnotami pH asi pod 5 a nad 9 nelze z vodivosti spolehlivě odhadnout skutečnou koncentraci anorganických látek, která bude podceňena.

Stanovení elektrické vodivosti jako míry anorganických rozpuštěných látek se v současné době preferuje např. při hodnocení pitné a teplé vody, balených vod, povrchových vod, v energetice aj.

Nárok na přežití má stanovení RAS (ČSN 75 7347) pro hodnocení odpadních vod, i když získané výsledky podhodnocují obsah anorganických látek, protože u odpadních vod s vysokou koncentrací disociujících organických látek může vodivost poskytovat nesprávné údaje.

Z hlediska výkladu **odpovídá nejvíce skutečnosti stanovení s názvem „celková mineralizace“**. Zjišťuje se **výpočtem** z analyticky zjištěného celkového anorganického složení vzorku vody (ČSN 75 7358). ČSN 75 7358 byla v roce 2013 novelizována. Předností je, že koncentrace makrokomponent se počítají ve formách, které byly analyticky stanoveny a skutečně ve vodách převládají jako makrokomponenty (hydrogenuhličitan, sírany, chloridy, dusičnany, vápník, hořčík, sodík, draslík). Za makrokomponenty se považují anorganické složky, jejichž koncentrace ve vzorku vody převyšuje 1 % celkové mineralizace. Tento údaj by měl být rozhodující. Ve výše uvedených stanoveních může být interpretace výsledků zatížena větší nebo menší chybou v závislosti na složení posuzované vody a použité analytické metodě. **Názvy salinita, solnost a slanost nelze pro daný ukazatel považovat za vhodné**. Podrobnosti jsou uvedeny v lit. [15].

## PODĚKOVÁNÍ

Tento příspěvek byl zpracován s podporou projektu VZ MSM 6046137308.

## LITERATURA

- [1] Fikr J., Kahovec J.: Názvosloví organické chemie. Vyd. 3., Rubico, Olomouc (2002).
- [2] Paleta O.: Novela názvosloví organické chemie – přehled změn. Chem. Listy 95, 650 (2001).
- [3] IUPAC: Průvodce názvoslovím organických sloučenin podle IUPAC. Doporučení 1993. Academia, Praha 2000.
- [4] Pitter P.: Změny v názvosloví organické chemie. Vodní hospodářství 53, 8 (2003).
- [5] Flemr V., Holečková E.: Úlohy z názvosloví a chemických výpočtů v anorganické chemii. Skriptum VŠCHT, Praha, 2001.
- [6] Blažek J. a kol. : Přehled chemického názvosloví. SPN, Praha 2004.
- [7] Remy H.: Anorganická chemie I. SNTL, Praha 1971.
- [8] Klikorka J., Hájek B., Votinský J.: Obecná a anorganická chemie. SNTL, Praha 1985.
- [9] Pitter P.: SOVAK 17, 336 (2008).
- [10] Kodera F. a kol.: Anal.Chim. Acta 537, 293 (2005).
- [11] Chaurasia A., Verma K.K.: Fresenius J.: Anal. Chem. 351, 335 (1995).
- [12] ASTM Int., D 2022-89, Reapproved 2003): Standard Test Methods of Sampling and Chemical Analysis of Chlorine-Containing Bleaches
- [13] US EPA : Methods and Guidance for Analysis of Water. Chlorine, Total, Residual (metody 330-1 až 330-5).
- [14] Hofmann P. a kol.: Jednotné metody chemického rozboru vod. SNTL, Praha 1965.
- [15] Pitter P., Sýkora V.: Vodní hospodářství 63, 24 (2013).
- [16] Fikr J.: Jak porozumíme chemickým vzorcům a rovnicím. Barrister-Principal, Brno 2010.

## „BÝT ČI NEBÝT AKREDITOVÁN? TO JE OTÁZKA...“

Eva Klokočnicková

Český institut pro akreditaci, o.p.s.

*„Být, či nebýt? To je to, oč jde! Je důstojnější trpělivě snášet kopance, rány, facky osudu, nebo se vrhnout proti moři útrap a rázem všechno skončit? „ (Hamletův monolog v překladu Jiřího Joska)*

Akreditace laboratoří je českým národním akreditačním orgánem (ČIA) poskytována již více než dvacet let. Hlavním cílem od začátku bylo zvýšení důvěryhodnosti dat poskytovaných zkušebními laboratořemi. Vzhledem k tomu, že počátkem devadesátých let začaly vedle státních a státem kontrolovaných laboratoří vznikat soukromé subjekty poskytující zkušební činnost, bylo více méně nutností zavést i systém akreditace laboratoří dle tehdy používané normy ČSN EN 45001 „Všeobecná kritéria pro činnost zkušebních laboratoří“. Tato norma byla nahrazena v roce 2001 normou ČSN EN ISO/IEC 17025 „Posuzování shody – Všeobecné požadavky na způsobilost zkušebních a kalibračních laboratoří“. Význam akreditace laboratoří značně stoupl v roce 2004, kdy se Česká republika stala členem Evropské Unie.

První akreditované laboratoře mají již celou řadu Osvědčení o akreditaci a v archivu celou řadu verzí příruček kvality. Zamysleme se krátce nad tím, zda akreditace přináší očekávaný užitek a s jakými úskalími se akreditované laboratoře potýkají.

Akreditace je oficiální potvrzení způsobilosti laboratoře provádět určitý typ zkoušek. (Oficiální definice: **Akreditace** je osvědčování vnitrostátním akreditačním orgánem toho, že subjekt posuzování shody splňuje požadavky pro provádění konkrétních činností posuzování shody, které stanoví harmonizované normy, a pokud je to relevantní, také veškeré další požadavky, včetně těch, které jsou stanoveny v příslušných odvětvových předpisech. (NAŘÍZENÍ EVROPSKÉHO PARLAMENTU A RADY (ES) č. 765/2008))

10. května roku 2013 vstoupil v účinnost nový zákon č. 100/2013 Sb., kterým se mění zákon č. 22/1997 Sb., o technických požadavcích na výrobky. Tento zákon přinesl kromě jiného i změnu právní úpravy akreditace. Ustanovení, která se týkají akreditace subjektů posuzování shody ve smyslu nařízení Evropského parlamentu a Rady (ES) č. 765/2008 (nařízení ES), přinesla změnu v přístupu k akreditaci v souladu s dikcí zmíněného nařízení ES. Řízení není jako dosud jen o vydání Osvědčení o akreditaci, ale o udělení akreditace, resp. následně o změně jejího rozsahu. Udělením akreditace se deklaruje jednak odborná způsobilost subjektu v dané oblasti, nově se na ně váže i oprávnění vystupovat jako akreditovaný subjekt posuzování shody v rozsahu udělené akreditace. Osvědčení o akreditaci se považuje za veřejnou listinu, tedy za doklad o udělení akreditace a jejím rozsahu. Nově lze vydávat i cizojazyčná osvědčení. Český institut pro akreditaci, o.p.s. na svém webu zveřejnil informace a dokumenty, které se vážou k této změně, zejména Metodický pokyn MPA 00-01-13 Základní pravidla akreditačního procesu.

Na [www.cai.cz](http://www.cai.cz) je také v českém jazyce uveřejněn dokument „Balíček opatření pro bezpečnost výrobků a dozor nad trhem“ – Zpráva komise Evropskému parlamentu, Radě a Evropskému hospodářskému a sociálnímu výboru o provádění nařízení Evropského parlamentu a Rady (ES) č. 765/2008 ze dne 9. července 2008, kterým se stanoví požadavky na akreditaci a dozor nad trhem týkající se uvádění výrobků na trh a kterým se zrušuje nařízení (EHS) č. 339/93.

Nařízení (ES) č. 765/2008 poprvé zavádí právní rámec pro akreditaci. Vztahuje se na odvětví, kde je posuzování shody dobrovolné, i na odvětví, kde je posuzování shody vyžadováno právními předpisy. Jeho účelem je posílit akreditaci jako poslední stupeň kontroly v systému posuzování shody, posílit důvěru ve výsledky posuzování shody a zároveň reagovat na potřeby trhu a na potřeby veřejných orgánů. Dle tohoto nařízení má každý členský stát pouze jeden akreditační orgán a akreditace je prováděna jako činnost orgánu veřejné správy. Akreditační orgány působí na neziskovém základě a nekonkurují subjektům posuzování shody ani sobě navzájem. Úspěšné hodnocení akreditačními orgány ostatních členských států je předpokladem pro vzájemné uznávání Osvědčení o akreditaci.

Nařízení zcela jasně preferuje akreditaci jako prostředek prokázání odborné způsobilosti subjektu posuzování shody, zejména pro účely „oznámení“ podle daných právních předpisů tj. uznání, že dotyčný subjekt je schopen posoudit soulad určitého výrobku s požadavky daného nařízení nebo směrnice.

Způsobilost zkušební laboratoře je dána splněním požadavků mezinárodní normy ČSN EN ISO/IEC 17025:2005. Akreditační orgán posoudí splnění všech těchto požadavků a na základě kladných výsledků auditu vydá Osvědčení o akreditaci (jedná se o posouzení třetí nezávislou stranou). Laboratoř musí mít zaveden systém managementu dle této normy, musí ho mít řádně zdokumentován (posouzení dokumentace) a systém musí být

efektivní a funkční (posouzení na místě). Laboratoř se zavazuje k neustálému zlepšování systému managementu a k plnění všech závazků vyplývajících z akreditace.

Koncem roku 2012 bylo v České republice téměř 500 akreditovaných zkušebních laboratoří, což je polovina všech akreditovaných subjektů posuzování shody v České republice.

#### **VÝHODY AKREDITACE PRO LABORATOŘ:**

1. Zavedený systém vede k pořádku v laboratoři
2. Vše je popsáno v postupech
3. Vše se dá zpětně dohledat v záznamech
4. Systém zajišťuje porovnatelnost výsledků
5. Systém nutí nad prací přemýšlet
6. Každý pracovník ví, co má dělat
7. Systém nutí k dalšímu vzdělávání pracovníků
8. Akreditace zajišťuje uznání výsledků, zveřejňuje seznamy akreditovaných laboratoří
9. Systém zajišťuje vhodné zacházení se zákazníky
10. Systém vede k snaze být lepší než konkurence

#### **NEVÝHODY AKREDITACE PRO LABORATOŘ:**

1. V nepořádku se lépe schovávají chyby
2. Chceme-li něco ve svém systému změnit, musíme změnit dokumentaci
3. Vše se dá zpětně dohledat (může být pro někoho i nevýhodou)
4. Od akreditace se očekává více, než může poskytnout (není všemocná)
5. Akreditace svazuje při zavádění změn
6. Akreditace přináší finanční náklady

#### **VÝZNAM AKREDITACE PRO ZÁKAZNÍKY LABORATOŘÍ:**

1. Zajištění nestrannosti a nezávislosti laboratoře (důležité hlavně u „domácích“ laboratoří)
2. Zajištění ochrany důvěrných dat
3. Zajištění odborné způsobilosti laboratoře a kvality výsledků zkoušek
4. Zajištění uznání výsledků dle požadavků legislativy a na mezinárodní úrovni
5. Možnost podání stížnosti na akreditovaný subjekt posuzování shody u akreditačního orgánu
6. Uspadňuje vyhledání vhodné akreditované laboratoře v seznamech

Mezinárodní organizace ISO, ILAC a IAF přijetím takzvaného Společného komuniké k požadavkům na systém managementu řízení ISO/IEC 17025:2005 stanovily, že pokud zkušební laboratoř splňuje požadavky (získá akreditaci) dle mezinárodní normy ISO/IEC 17025:2005 splňuje zároveň i požadavky na systém managementu dle ISO 9001:2008.

**Čtenář tohoto příspěvku může jen těžko očekávat, že na otázku v úvodu příspěvku, zda být či nebýt akreditován, odpovím záporně. Po dvaceti letech upřímné snahy o zlepšení kvality výsledků zkoušek laboratoří bych jako provozovatel laboratoře zcela jistě volila její akreditaci, ovšem za maximální snahy o využití všech výhod, které akreditace přináší, a za maximální snahy o minimalizaci všech nevýhod, které jsou výše vyjmenovány.**

**Jako zákazník bych pak spoléhala nejen na akreditaci laboratoře, která však může jen snížit pravděpodobnost výskytu nevalidních výsledků, ale aktivně bych se i sama snažila zjistit všechny informace o tom, jak na tom mnou vybraná laboratoř se zajištěním kvality skutečně je.**



# ZKUŠENOSTI Z ŘÍZENÍ VÝKONNOSTI A KONCENTRACE KAPACIT V ANALYTICKÝCH LABORATOŘÍCH

Pavel Buchta

*Zdravotní ústav se sídlem v Ústí nad Labem  
pavel.buchta@zuusti.cz*

## OBSAH

### I. Řízení výkonnosti, ekonomické řízení laboratoře

### II. Koncentrace kapacit v analytických laboratořích

#### I. Řízení výkonnosti, ekonomické řízení laboratoře

- Analýza současného stavu jako základ – monitoring nákladů a procesů
- Analýza a klasifikace nákladů
- Náklady fixní a variabilní
- Náklady na jednotlivé procesy
- Vyhodnocení nákladů, procesů a jejich optimalizace
- Stanovení optimální ceny, práce s ceníkem
- Stanovení cílů a kritérií ekonomického řízení
- Zásady efektivnosti a hospodárnosti v laboratořích
- Zpětná vazba - backspace, controlling
- Vztah laboratoře a zákazníka

#### II. Koncentrace kapacit a snižování nákladů

- Priority a cíle - Kvalita procesů, rychlost procesů,
- Nástroje
- Automatizace procesů
- Outsourcing
- Měřítko požadavky
- Rychlost procesů
- Požadavky na management dle ČSN EN ISO/IEC 17 025
- Požadavky na LIMS

## ÚVOD

Laboratoř lze chápat jako prostor pro ověřování objektivního poznání kvality produktů, prostředí. V průběhu let se laboratorní vybavení rozhodujícím způsobem změnilo, ale stereotypy v řízení těchto složitých technických uskupení se často mění až s novým přístupem dalších generací laboratorníků.

Svým příspěvkem bych chtěl poskytnout v dnešní uspěchané době nové pohledy na řízení úspěšných laboratorních celků.

### I. Řízení výkonnosti, ekonomické řízení laboratoře

**Analýza současného stavu jako základ – on line monitoring nákladů, procesů, výnosů**

Nástroje – zkušenosti pro rozvoj laboratorních činností lze hledat i příkladech řízení nelaboratorních firem např. v použití metody **BSC Balanced Scorecard (podrobněji dále)**.

**Alternativní pracovní systémy**

Porovnání dvou rozdílných pracovních systémů (Beer)

System založený na důsledné kontrole	System založený na ztotožnění se s úkoly
<b>Úzce definované pracovní úkoly</b>	<b>Široce definované pracovní úkoly</b>
<b>Zaměstnanci jako jednotlivci</b>	<b>Práce v týmech</b>
<b>Specializace zaměstnanců</b>	<b>Rotace zaměstnanců na různých pozicích</b>
<b>Plat podle náplně práce</b>	<b>Plat podle zvládnutých zručností</b>
<b>Práce pod přímou kontrolou</b>	<b>Sebekontrola nebo vzájemná kontrola v týmu</b>
<b>Přesčasy pracovníků</b>	<b>Tým stanoví svým členům pružný způsob pracovní doby dle pravidel řešení absencí</b>
<b>Zaměstnanci nemají širší pohled na podnikání firmy</b>	<b>Zaměstnanci chápou širší cíle organizace a jak k nim přispívají</b>
<b>Postavení ve firmě zdůrazňuje hierarchii</b>	<b>Rozdíly v postavení nejsou výrazné</b>
<b>Zaměstnanci se málo podílejí na rozhodování</b>	<b>Velký podíl zaměstnanců na rozhodování</b>

**Analýza a klasifikace nákladů**

Náklady fixní a variabilní, náklady na jednotlivé procesy, vyhodnocení nákladů, procesů a jejich optimalizace

**Řízení výkonnosti pracovníků**

Posuzování a hodnocení výkonnosti je vlastně celý cyklus odsouhlasení cílů, hodnocení, koučování a plánování rozvoje

**Stanovení cílů a kritérií ekonomického řízení**

Výkonnostní cíle – existuje pět zdrojů konkurenčních výhod, Cenová výhoda (nízké náklady), Výhoda kvality (pravidelné ověřování kvality výsledků interní Standardy, externí PT), Výhoda spolehlivosti (provádět analýzy dle požadavku), Výhoda rychlosti (zavedení sériovosti a směnného provozu), Výhoda flexibility (rychlost zavedení nových metod, širší flexibilního rozsahu akreditace - možnost aplikace nových akreditovaných zkoušek), měření výkonnosti se zaměřením na 4E (ekonomy – úspornost, efficiency – účinnost, effectiveness – účelnost, ethics – etika)

**Provázání odměňování s výkonností**

Při zavádění v organizacích je často rozpor mezi očekáváním a realitou

Propojení mezi výkonností a mzdovou politikou není vždy účinné

System odměňování jednotlivců jdou proti podpoře týmové práce

**Nové metody měření a řízení výkonnosti**

V posledních letech působení krize jsou stále intenzivnější snahy zapojit do měření výkonnosti vícerozsahové přístupy příkladem Balanced Scorecard BSC, Six Sigma, 360stupňová zpětná vazba nebo jednodušší prostý audit řízení lidí

**BSC Balanced Scorecard** - je představena čtyřmi Kvadranty**KVADRANT Finanční ukazatele** - výnosy, hospodářský výsledek, návratnost investic, pohyb na majetku firmy, Cash Flow (pohyb hotovosti)**KVADRANT Provozních činností v laboratoři** – Řemeslná výroba, Sériová výroba, Moderní výroba (zamysleme se nad tím, kde jsme nyní v našich jednotlivých laboratořích)

Řemeslná výroba – malé objemy, zakázková výroba, přenos zkušeností ze staré generace laboratorníků na novou generaci na starých strojích, malá konkurence

Sériová výroba – tlak na snižování specialit, univerzální výrobky, tlak na snižování nákladů, cen, standardizace služeb, zavedení „vědeckého řízení výroby“ Taylorismus,

Moderní výroba – nepředvídatelné trhy, konkurence z Japonska přinesla postupy „Just-In-Time“ (JIT), Total Quality management (TQM), Flexibilní specializace – pro malé laboratoře, rychlá přestavitelnost zaměřením dle požadavků, Štíhlá výroba (Toyota) – zaměřením na minimalizaci skladových zásob

**KVADRANT zákaznický** – kvalita výsledků, servis pro zákazníka (bezprostřední elektronické předávání výsledků, ceník, časová náročnost výsledků, váha značky laboratoře, vztahy se zákazníky

**KVADRANT zlepšování, vzdělávání** – profil zaměstnanců, znalosti, zkušenosti, zkoušky, přístroje, nehmotný majetek

### POZNÁMKY

Frekvence sledování	M měsíční, Q čtvrtroční, R roční
Stupeň spolehlivosti	N nízký, S střední, V vysoký
Váha kritéria	N nízký, S střední, V vysoký
Schopnost porovnání	N nízký, S střední, V vysoký
Místo odpovědnosti	Manažer, Tým, Oddělení
Stupeň spolehlivosti	N nízký, S střední, V vysoký
Stupeň podpory	N nízká, S střední, V vysoká

<b>Balanced Scorecard Project</b>		Vlastnost	Frekvence sledování	Stupeň spolehlivosti	Váha kritéria	Schopnost porovnání	Místo odpovědnosti	Stupeň spolehlivosti	Stupeň podpory	SOUČET
<b>Souhrn měření</b> Shrnutí vlastností spojených s měření BSC										
Finanční ukazatele	F1	ROI (návratnost investice)								
	F2	Výnosy								
	F3	HV (hospodářský výsledek)								
	F4	Majetek firmy								
	F5	Cash Flow (pohyb hotovosti)								
Zákaznické ukazatele	C1	Kvalita výsledků (stížnosti)								
	C2	Servis pro zákazníka								
	C3	Ceník								
	C4	Časová náročnost výsledků								
	C5	Váha značky (jména laboratoře)								
	C6	Vztahy								
Laboratorní procesy (interní)	I1	Produkce kvantifikace								
	I2	Dodávka surovin vybavení								
	I3	Obchod								
	I4	Laboratorní úkony								
	I5	Kontrola kvality QC								
	I6	Servisní služby								
	I7	Výzkum a vývoj (R & D)								
Vzdělávání, zlepšování	L1	Zaměstnanci								
	L2	Lidské zdroje (HR Capital)								
	L3	Znalosti, dovednosti								
	L4	Technologie								
	L5	Nejlepší praxe								
	L6	Nehmotný majetek								

### JIT (JUST IN TIME)

nabízí zákazníkům široký sortiment služeb, které požadují. Mohou chtít množství, která v dané chvíli potřebují, aniž by museli platit něco navíc za to, že se jedná o malá množství. Podnik, který dokáže uspokojit své zákazníky takovým způsobem, je pravděpodobně dosti rentabilní a dost pružný na změny, které jsou adekvátní změnám potřeb zákazníků.

Kde však hledat cestu ke snížení nákladů? Jak si zajistit odpovídající, přiměřený zisk a udržet se s cenou na konkurenční úrovni? Zdá se, že se jedná o velmi složitý a těžce řešitelný problém. Ve skutečnosti je však odpověď na uvedené otázky velmi jednoduchá. Eliminujme ztráty, které provázejí výrobek podél celého výrobního cyklu.

### Ztráty v provozu laboratoře

Zákazníci dnes požadují různé služby, a v množstvích, která potřebují. Očekávají rovněž vysokou kvalitu, dobrou cenu a okamžité dodání svých objednávek. Výroba JIT pomáhá laboratořím stát se více konkurenceschopnými výrobou požadovaného sortimentu při udržení nízkých nákladů, vysoké kvality a krátkých dodacích lhůt. Mohou to dokázat tím, že eliminují ztráty ve výrobních procesech. Pokud se zamyslíme nad základními cíli optimalizace logistického řetězce, vidíme, že se většinou jedná o eliminaci ztrát, která ve skutečnosti představuje zvyšování kvality jednotlivých procesů.

### Identifikace ztrát

typ	příklad
čekání	Nedostatek surovin, procesní zdržení, prostoje přístrojů, úzká místa v kapacitě
procesy	Zbytečné nebo nesprávné procesy
Pohyb personálu	Zbytečný nebo namáhavý pohyb personálu
zásoby	Příliš mnoho surovin na více pracovištích
doprava	Špatná logistika, drahá a nevykonná doprava
Nevyužívání kreativity zaměstnanců	Ztráta času, nápadů, dovednost a zlepšení

### Stanovení optimální ceny, práce s ceníkem

Je nutné vycházet z vnitropodnikových cen, které ukazují nákladovou položku, její stanovení je popsáno výpočtovými kalkulacemi (viz dále) běžné metody výpočtu zahrnují variabilní náklady, fixní náklady a marži. Další metodou, z hlediska ekonomů preferovanou, je metoda přírůstková – Přírůstkový náklad je nárůst celkových nákladů, který vzniká při výrobě a prodeji jedné další jednotky produktu.

Odchylka nákupní ceny přímého materiálu = (standardní cena – skutečná cena) x skutečné množství

Odchylka množství přímého materiálu = (standardní cena – skutečná cena) x skutečné množství

Odchylka jednotkového mzdového tarifu = (standardní tarif – skutečný tarif) x skutečné hodiny

Odchylka produktivity přímé práce = (standardní hodiny – skutečné hodiny) x skutečný tarif

Ceník je nutno využívat v pohledu nákladových je důležitým nástrojem v nabídce. Dlouhodobé podkračování nákladových cen se protrahovaně projeví v trendu hospodářského výsledku (HV) a paradoxně potom dochází se zintenzivěním práce k rychlejšímu pádu HV.

### Ceník u státních organizací může být dán

vyhláškou jako sazebník náhrad nákladů za rozbory (např. Státní zemědělskopotravinářská inspekce SZPI, Státní veterinární ústavy SVÚ, Celně technické laboratoře CTL apod.)

Kalkulační vzorec pro výpočet výše náhrad nákladů

náklady v Kč = a + x\*b

kdy: a = spotřeba materiálu vyjádřená v Kč (týká se přímých materiál. nákladů)

x = počet hodin práce

b = náklady na 1 hod práce, které zahrnují:

mzdové a režijní náklady podle stupně náročnosti (dle kvalifikace zaměstnance)

náklady na energii podle přístrojové náročnosti

Stupeň náročnosti je vztažen na 1 hodinu práce.

(Týká se pouze čisté práce zaměstnance.)

- I a – nejnižší kvalifikační třída
- I b – nejnižší kvalifikační třída včet. energetické náročnosti
- II a – střední kvalifikační třída
- II b - střední kvalifikační třída včet. energetické náročnosti
- III a – nejvyšší kvalifikační třída
- III b – nejvyšší kvalifikační třída včet. energetické náročnosti

Přístrojová vybavenost

- 0 – bez použití přístrojů (např. senzorké zkoušky)
- 1 – nízká náročnost (např. váhy, homogenizér, tlakoměr, destil. přístroj aj.)
- 2 – střední náročnost (např. extrakční přístroj, konduktometr aj.)
- 3 – vysoká náročnost (např. fluorescenční detektor, isokrat. pumpa, plyn. chromatograf aj.)

**nebo kalkulací nákladových cen a jejich zapracováním do používané ceny** se zpětnou vazbou na ceny okolních laboratoří (např. Zdravotní ústavy)

V minulosti podniky zpravidla přenášely své náklady na zákazníky. Cenový vzorec byl zjednodušeně následující:

$$\text{Náklady} + \text{Zisk} = \text{Cena}$$

V dnešním tržním prostředí však zákazníci kladou důraz na konkurenční cenu, tj. cena je již dána trhem. Znamená to, že podniky musí redukovat své náklady, aby dosahovaly zisku:

$$\text{Cena} - \text{Náklady} = \text{Zisk}$$

### Nové principy efektivnosti a hospodárnosti v laboratořích

#### Koučování – nefinanční způsob zvyšování výkonnosti

V oblasti zvyšování výkonnosti je v dnešní době věnováno více pozornosti tzv. „Koučování“ zaměstnanců. Pracuje s „modelem odpovědnosti“, ten klade hlavní důraz na vyjasňování odpovědnosti, navrhování nových postupů měření. Spočívá v tom, že cílevědomě a systematicky pomáháte svým podřízeným rozvíjet jejich znalosti a dovednosti. Jedná se o individuální práci s jedincem, zahrnuje sledování a hodnocení, jasnou a srozumitelnou komunikaci, předvídání potřeb, podporu, vytváření příležitostí, motivující povzbuzování, dostatečné uznání, stanovování cílů. Je to komplexní dovednost, která vyžaduje od předávajícího nevynášet vlastní soudy, ale navést na ně přijímajícího. Smyslem je otevřít jedinci nové perspektivy, zkušenosti u některých lidí jsou i zázračné.

#### Vztah laboratoře a zákazníka

Jak získat dominantní postavení na trhu – jednoduchá otázka, ale složitá odpověď, má tyto tři základní přístupy

- **Získat vůdčí postavení v požadovaných analýzách a službách** – zaměřit se na kvalitu odborníků v týmech a poznatky nejlepších týmů přenášet na ostatní
- **Zaměřit se na dokonalé procesy a postupy** – aktivně řešit interní audity, proficiency testing PT, ověřovat kvalitu produkovaných dat a manipulaci s nimi, aplikovat nové metody s prvky automatizace, snižovat pracnost
- **Udržovat blízký vztah se zákazníky** - aktivně zjišťovat požadavky zákazníků přes obchodní oddělení, ale ponechat přístupný přímý kontakt na odborné pracovníky
- **Orientace na sledování konkurence** – vydávání průběžných analýz

## II. Koncentrace kapacit a snižování nákladů

### Priority a cíle - Kvalita procesů, rychlost procesů

#### Automatizace procesů

Zvyšování sériovosti analýz, výrazné snížení nákladů, cesta eliminace mzdových nákladů, eliminace rizika nepřítomnosti pracovníků na pracovišti, zrychlení procesů. Omezení přístrojové techniky bez samplerů, zavedení spektrofotometrických analytických automatů – typu biochemických analyzátorů nebo CFA analyzátorů typu Flow injection analysis

#### Outsourcing

úspěšný ekonomický nástroj moderní laboratoře, je proces, při kterém laboratoř deleguje vedlejší činnosti a práci ze své interní struktury na externí entitu specializovanou na provádění těchto operací. Outsourcing se považuje za obchodní rozhodnutí, které má vést ke snížení nákladů a (nebo) k zaměření se na důležitější úkoly v rámci výrobního procesu související s konkurenceschopností

#### Flexibilita činností

Jedna z významných konkurenčních výhod je flexibilita laboratorních činností, nabízených služeb, reakce na požadavky trhu apod. Základní požadavek schopnosti laboratoře tuto flexibilitu poskytnout je kvalitní personální vybavení, na kterém lze stavět. Tento požadavek podtrhuje význam sledovaného kvadrantu vzdělávání v systému řízení výkonnosti Balanced Scorecard.

Flexibilita je komplexní schopnost laboratoře zahrnuje více pohledů – flexibilita nabídky stanovení, matric, laboratorních i terénních měření, flexibilita objemu – schopnost rozšíření výkonnosti v případě náhlého zvýšení požadavků, flexibilita dodávky – schopnost dodat speciální typy měření, nové principy měření apod.

Český institut pro akreditaci zareagoval na frekventovaný požadavek rychlé akreditace nových zkoušek se stejným principem měření. Prověřený způsob validace s následnou kontrolou při dalším auditu pomáhá vyhrávat výběrová řízení.

#### Rychlost procesů

Vytvoření prostoru kontroly rychlosti jednotlivých procesů s možností včasného zásahu. Tento segment nabídky je stále více rozhodující u zakázek a výběrových řízení. Je nutno mu věnovat dostatečnou pozornost a nastavovat do kritérií výkonnosti (viz Balanced Scorecard)

#### Požadavky na management dle ČSN EN ISO/IEC 17 025:2005

##### 4. Požadavky na management

##### 4.1 Organizace a řízení

##### 4.1.4 ..... Zkoušky by neměly být ovlivněny finančními nebo politickými úvahami

***Při zintenzivnění laboratorních činností je nutno pečlivě volit výkonové ukazatele, tak, aby nedocházelo k negativnímu vlivu na QA/QC***

4.1.5 ..... Pracovníci nejsou vystaveni žádným nežádoucím vnitřním a vnějším komerčním, finančním nebo jiným tlakům, které by mohly negativně ovlivňovat kvalitu jejich práce.

***Je nutno pravidelně vyhodnocovat optimální zatížení pracovníků a zamezit jejich soustavnému přetěžování. Eliminovat možnosti ovlivnění zkoušek např. mapováním historie přístupů do LIMS.***

***ČIA by měla mít nástroje ke kontrole neovlivňování provozu laboratoře ze strany vedení firmy ve vztahu k QA/QC a výstupům z laboratoře.***

4.1.5 Přezkoumání vedením - ..... Aby vedení..... zajistilo jejich stálou vhodnost a efektivnost ... výsledky se musí stát součástí plánu obsahujícího záměry, cíle a plány

***Zahrnout práci se zaměřením na QA/QC do plánů a cílů organizace***

4.1.6 ..... zajistit, aby byly sdělovány **informace o efektivitě** systému managementu kvality

**Zahrnout práci se zaměřením na QA/QC do plánů a cílů organizace**

#### **Požadavky na LIMS**

Nestačí propojit LIMS s ekonomickým software, je nutno napojit systém komplexní kontroly a řízení výkonnosti např. Balanced Scorecard.

#### **LITERATURA A ZDROJE :**

Kaplan, R. S. a Norton, D. P.: The Balanced scorecard

Porter, M. E.: Competitive Strategy

M. Fenton O Creevy.: Strategický pohled na výkonnost

J. Margolis.: Tržně orientovaná společnost

M. Fenton O Creevy.: Využití informací pro řízení

Kaplan, R. S. a Norton, D. P.: Systémové vyladění organizace

Kotter, J.: Vedení procesu změny

Ganesh, S. (2007). Outsourcing as Symptomatic. Class visibility and ethnic scapegoating in the US IT sector..  
Journal of Communication Management, 11.1: 71-83.





# SLEDOVÁNÍ PODMÍNĚNÝCH PATOGENŮ VE VYBRANÝCH POVRCHOVÝCH VODÁCH A HODNOCENÍ JEJICH RIZIKA PŘI KOUPÁNÍ

František Kožíšek<sup>1</sup>, Jaroslav Šašek<sup>1</sup>, Dana Baudišová<sup>2</sup>,  
Andrea Benáková<sup>2</sup>, Ivana Jahnová<sup>1</sup>, Petr Pumann<sup>1</sup>,

<sup>1</sup> Státní zdravotní ústav, Šrobárova 48, Praha 10; water@szu.cz

<sup>2</sup> Výzkumný ústav vodohospodářský TGM, v.v.i., Podbabská 2582/30, Praha 6

## ÚVOD

Lidé využívají ke koupání ve volné přírodě nejrůznější vodní plochy, které jsou jim dostupné a budí jejich důvěru. V případě, že si pro koupání zvolí některé z cca 150 míst, na kterých je voda sledována, může se zájemce v průběhu koupací sezóny podívat na některou z určených webových stránek, jaká je v daném místě kvalita vody, resp. jak je kvalita vody hygieniky hodnocena. Je to sice nesporně bezpečnější než koupání na neznámých (tj. nesledovaných) lokalitách, na druhou stranu to může v případě „vyhovujících výsledků“ vyvolat u laické veřejnosti určitý falešný pocit jistoty a bezpečnosti, protože stanovené hygienické limity chápe jako absolutní zabezpečení zdravých podmínek pro koupání. To však není pravda.

Žádná přírodní povrchová voda není a nemůže být sterilní, ale je více či méně zatížena mikroorganismy, které mohou za určitých podmínek vyvolat u člověka onemocnění. Je proto nutné si uvědomit, že s každým koupáním ve volné přírodě je spojeno určité zdravotní riziko a smyslem veškeré hygienické legislativy je toto riziko udržovat na společensky přijatelné úrovni tím, že kvalita vody v lokalitách komerčně nebo masově využívaných ke koupání je během sezóny pravidelně sledována a v případě nevyhovujících nálezů je veřejnost o zvýšeném riziku informována, resp. koupání není doporučeno nebo je přímo zakázáno. Nicméně i s „vyhovujícími nálezy“ v rámci stanovených limitů je určité riziko spojeno, jak si dále ukážeme.

Sledování kvality vody v přírodních koupalištích podle platné legislativy [1] zahrnuje stanovení dvou indikátorů fekálního znečištění (*E. coli* a střevní enterokoky). Tyto fekální indikátory však svojí indikační hodnotou většinou nepokrývají nefekální patogeny (stafylokoky, mykobakterie, pseudomonády, nefekální viry, prvoky a plísně) a v některých případech dokonce ani fekální patogeny více rezistentní k environmentálním faktorům (fekální prvoky jako *Cryptosporidium* nebo *Giardia*, resp. fekální viry jako např. enteroviry či noroviry). Samozřejmě si musíme na druhou stranu také uvědomit, že přítomnost indikátorů fekálního znečištění (*E. coli* či střevních enterokoků) ještě nutně neznamená, že ve vodě budou skutečně přítomny i patogenní mikroorganismy (fekálního původu). Je zde uplatňována jakási „presumpce viny“ ve smyslu: je-li přítomen indikátor, mohl by být přítomen i patogen. Avšak při vyšších denzitách indikátorů přece jen určitá závislost mezi výskytem indikátorů a patogenů existuje a na základě výsledků epidemiologických studií popisujících vztah mezi výskytem indikátorů fekálního znečištění a příslušným onemocněním a na základě výskytu těchto indikátorů na určité lokalitě můžeme zhruba odhadnout, jakou míru onemocnění zažívacího traktu či akutního respiračního horečnatého onemocnění lze mezi koupajícími asi očekávat. Např. při průměrném výskytu střevních enterokoků 200 KTJ/100 ml (95. percentil) můžeme asi u pěti procent koupajících očekávat vznik průjmového onemocnění a asi u 2,5 % respiračního onemocnění [2]. Pokud bychom však znali údaj o přímém výskytu patogenních či podmíněně patogenních v dané koupací lokalitě, můžeme učinit přesnější odhad, použijeme-li metodu QMRA čili **Quantitative microbial risk assessment** (kvantitativní hodnocení mikrobiologického rizika), což je systematizovaný matematický postup umožňující kvantitativní hodnocení infekčního rizika z expozice lidským patogenům. I ten má sice svá omezení, zejména chybí-li informace o vztahu mezi dávkou a účinkem, ale je to dnes v zahraničí již standardní nástroj pro zjišťování zdravotního rizika. V rámci projektu TAČR jsme sledovali výskyt fekálních indikátorů i vybraných patogenů na pěti lokalitách přírodních koupacích vod a výsledky se pokusili zhodnotit pomocí QMRA.

## METODIKA

**Výběr lokalit:** Ke sledování bylo vybráno pět profilů (dva na tekoucích úsecích řek, tři na nádržích různé velikosti), které zastupují jak různé druhy povrchových vod, tak jejich různé antropogenní zatížení. Charakteristika vzorkovacích profilů je uvedena v tabulce 1.

**Tab. 1: Seznam a charakteristika sledovaných profilů v letech 2011 a 2012.**

Profil	Charakteristika	Poznámka k využití lokality
Otava – Vojník	tok Otava, začátek vzdutí vodní nádrže Orlík	oficiální koupací voda; koupání, vodáci
vodní nádrž Orlík – Radava	velká a hluboká údolní nádrž	oficiální koupací voda; koupání, vodní sporty (např. windsurfing)
Berounka – Černošice	tok Berounka	vodáci, rybáři, v koupací sezóně běžné koupání lidí, plážička
vodní nádrž Hostivař	menší údolní nádrž na menším toku, začátkem roku 2012 znovu napuštěna po vytěžení sedimentů; v roce 2011 mimo provoz	oficiální koupací voda – přírodní koupaliště; koupání, lodičky, rybáři
Šeberák	rybník	oficiální koupací voda – přírodní koupaliště; koupání, lodičky, na východním břehu neoficiální, ale hojně navštěvovaná nudistická pláž

Výběr ukazatelů: Vedle legislativou stanovených ukazatelů (*E. coli* a střevní enterokoky) byly do sledování zařazeny jako referenční také patogeny fekálního původu, které mohou být významné z hlediska kvality koupacích vod resp. ohrožení zdraví koupajících se osob: prvoci *Cryptosporidium* spp. a *Giardia* spp. a bakterie *Campylobacter* spp. (termotolerantní) a *Salmonella* spp. Dále byly sledovány podmíněné patogeny *Staphylococcus aureus* (a vedle toho i celá skupina *Staphylococcus* spp.), *Listeria monocytogenes* a *Pseudomonas aeruginosa*.

O výsledcích sledování patogenů fekálního původu, jejich vlastnostech i příslušných metodách stanovení bylo již referováno dříve, proto dále přinášíme jen stručné shrnutí výsledků a ohledně metodiky a dalších podrobností odkazujeme na příslušnou publikaci [3].

*Listeria monocytogenes* je gram-pozitivní tyčinková bakterie, velmi odolná vůči zevním vlivům, nesporeující, o velikost 0,4–0,5 x 0,5–2 μm, aerobní, ale fakultativně i anaerobní. Vyskytuje se všeobecně v přírodním prostředí, reservoárem jsou volně žijící zvířata (především ptactvo), ale i hospodářské chovy zvířat. Starší práce [4] uvádí pro říční vzorky počty *Listeria monocytogenes* 3 až 170 (výjimečně i > 180)/litř; v blízkosti chovů hospodářských zvířat a v úsecích toků pod ČOV se dá očekávat častější výskyt těchto bakterií. Infekce může vstupovat do organismu různými cestami (zažívací, respirační a urogenitální trakt, spojivky, poraněná kůže), čemuž odpovídají i různé formy onemocnění (listeriózy): febrilní gastroenteritida, bakteriémie, encefalická forma (meningitis, encefalitis), nákaza plodu během těhotenství, infekce novorozenců, endokarditida, kožní příznaky ad. Onemocnění není příliš časté, ale u disponovaných osob má poměrně vysokou mortalitu. Infekční dávka není u člověka bezpečně stanovena –  $10^{3-4}$  buněk je schopno vyvolat onemocnění u zdravých osob, ale u osob s narušenou imunitou snad stačí i < 100 buněk (bakterií) k vyvolání onemocnění [5].

*Pseudomonas aeruginosa* je gramnegativní, pohyblivá, nesporeující tyčinka, aerobní až fakultativně anaerobní. Je všeobecně rozšířená v prostředí (voda, půda, vegetace, výkaly divokých a domácích zvířat i lidí), růstově velice nenáročná, běžně se nalézá v povrchových vodách, hlavním zdrojem kontaminace jsou splašky (přítomna v 90 %) a zemědělská půda. Výskyt *P. aeruginosa* v povrchových vodách závisí na vzdálenosti od urbanizovaných oblastí, nálezy se pohybují od jednotek či desítek KTJ/100 ml v relativně čistých oblastech až po stovky až tisíce (vzácněji i vyšší počty) KTJ/100 ml ve více zatížených vodách [6]. Veřejné pláže na vnitrozemských jezerech vykazovaly počty ve volné vodě v průměru 122,6 KTJ/100 ml [7]. *P. aeruginosa* může vyvolat řadu onemocnění, zejména záněty středního a vnějšího ucha, kožní onemocnění (folikulitida, dermatitidy), oční infekce a ranné infekce; vzácněji také onemocnění respiračního, trávicího a urogenitálního traktu ad. U zdravého jedince se však obvykle nejedná o závažné onemocnění. Požití vody se nepovažuje za důležitou cestu nákazy, hlavní riziková expoziční cesta je styk s kůží (a poraněním kůže), okem a sliznicemi [6].

*Staphylococcus aureus* je aerobní či anaerobní nepohyblivá gram-pozitivní koková bakterie, je kataláza- a koagulázopozitivní. Rod *Staphylococcus* obsahuje nejméně několik desítek druhů. Z hlediska patogenity na člověka má největší význam koagulázopozitivní *S. aureus* (další koagulázopozitivní druhy *S. intermedius* a *S. hyicus* se vyskytují poměrně zřídka) a z koagulázonegativních druhů zejména *S. epidermidis* a *S. saprophyticus* [8]. *S. aureus* je relativně rozšířen v prostředí, ale nachází se především na kůži a sliznicích zvířat. Bakterie je součástí běžné mikroflóry kůže u člověka, i když ne každý je jejím nositelem; u asi 20–30% dospělých ji lze nalézt v nasofaryngu; občas se nalézá i v zažívacím traktu. Do koupacích vod, kde se koupe větší počet osob, se dostává především smyvem z pokožky koupajících se, protože experimenty ukázaly, že při úvodní 15ti minutové koupeli se z jednoho člověka dostane do vody řádově několik milionů *S. aureus* [9]. Pomnožením v napadené tkáni způsobuje stafylokok kožní vyrážky, ranné, močové a oční infekce, záněty ucha aj. Jiným mechanismem

poškození zdraví je produkce extracelulárních enzymů a toxinů, které při požití (kontaminované potraviny) způsobují gastroenteritidu.

Odběry vzorků: Vzorky byly odebírány v koupacích sezónách roku 2011 a 2012 v pravidelných intervalech od poloviny května do začátku září (v každé sezóně celkem 10 odběrových dnů), vzorkování proběhlo i o víkendech při maximální návštěvnosti.

#### Metody stanovení:

Koaguláza pozitivní stafylokoky (*Staphylococcus* spp.) byly detekovány kultivací na Baird Parkerově agaru se žloutkem a telluritem (24 hodin při 36°C) podle ČSN EN ISO 6888-1 po úpravě postupu na membránovou filtraci; *S. aureus* byl vedle koagulázového testu dále konfirmován i aglutinačním testem Latex Pastorex TM Staph+ (firma Biorad). Objem vyšetřovaného vzorku byl 100 ml.

Stanovení *Pseudomonas aeruginosa* byla prováděna na CN agaru dle ČSN EN ISO 16266 a metodou Pseudalert, IDEXX (založena na principu MPN s fluorescenční koncovkou). Objem vyšetřovaného vzorku byl 100 ml.

Pro sledování bakterií *Listeria* byla v každé sezóně použita jiná metoda. V prvním roce byla *Listeria monocytogenes* stanovena ve 100 ml vzorku na ALOA agaru, s konfirmací na Rapid L-Mono agaru. Přestože touto metodou byly provádějící laboratoři již dříve v odpadní vodě listerie běžně zachyceny, v koupacích vodách byly všechny výsledky negativní. V roce 2012 byly vzorky na stanovení listerií odebírány pomocí vatových tampónů dle Moreové. Tampóny byly umístěny do speciální síťky přímo v toku (nádrži) celkem 14 dní a poté byly přeneseny přímo do pomnožovacího média (Fraserovo médium). Tato metoda měla zvýšit vyšetřovaný objem vzorku a tak zvýšit šanci záchytu a aspoň kvalitativního průkazu, přesto ani touto metodou nebyl získán pozitivní záchyt listerií ani v jednom profilu. Problematické se ukázalo být už umístění tampónů ve vodě (do síťky zachycené na lanku), protože v řadě případů došlo ke ztrátě tampónu (vzorku).

Stanovení střevních enterokoků bylo provedeno podle normy ČSN EN ISO 7899-2 (SB medium od firmy Merck), stanovení *E. coli* pak metodou Colilert.

#### Metoda QMRA:

Kvantitativní hodnocení mikrobiologického rizika je založeno na postupu, sestávajícího ze čtyř základních kroků: a) formulace problému a určení nebezpečnosti, b) hodnocení expozice, c) hodnocení vztahu mezi dávkou a účinkem, d) charakterizace rizika. Na rozdíl od chemických látek nejsou mikroorganismy ve vodě homogenně rozptýleny, ale obvykle se vyskytují ve shlucích čili expozice je náhodná. Proto se i riziko infekce vyjadřuje jako pravděpodobnost vzniku infekce a počítá se (zjednodušeně) podle rovnice:  $P_{inf} = 1 - \exp(-r \cdot E)$

kde  $P_{inf}$  je individuální denní pravděpodobnost vzniku infekce,  $r$  je parametr, specifický pro každý druh mikroorganismu, vyjadřující vztah mezi dávkou a účinkem (lze ho chápat jako frakci požitých mikroorganismů, která přežije a je schopna způsobit infekci) a  $E$  je expozice čili denní dávka požitých mikroorganismů. Podrobnosti o metodě jsou uvedeny v jiných publikacích, např. [3, 10, 11, 12]. Vedle stanovení specifického patogenu (ve vodě) je klíčovým problémem pro výpočet dostupnost údajů a vztahu mezi dávkou a účinkem. Tento vztah není dosud znám pro všechny patogeny a všechny druhy jimi způsobených infekcí.

#### Expoziční scénář:

Aritmetický průměr souboru výsledků za jednotlivé lokality byl použit pro výpočet rizika jako koncentrace mikroorganismů ve vodě [13]. I když člověk může být na uvedených lokalitách exponován vodě různými způsoby (při rybaření, plavbě na člunu apod.), pro hodnocení rizika vzniku gastrointestinálního onemocnění z fekálních patogenů jsme uvažovali jedinečně koupání a expoziční cestu ingesci (požití vody při koupání). Množství požití vody předpokládáme 50 ml za den (resp. za hodinu koupání, kterou za den předpokládáme). Toto množství, které jsme odvodili především ze studií aktuálně shrnutých v *Exposure Factor Handbook 2011* [14], odpovídá průměrné ingesci vody u dětí do 18 let; pro dospělou populaci jsou průměrné hodnoty nižší (okolo 20 ml), nicméně hodnoty 95. percentilu jsou více než dvakrát vyšší, takže hodnota 50 ml nepokrývá ani nejhorší expoziční scénář u dospělých. WHO předpokládala ve svých *Guidelines for Safe Recreational Water Environments* [15] hodinovou ingesci při plavání v rozmezí 20 – 50 ml. Expoziční cestu kontaktu s pokožkou či okem, důležitou pro vznik kožního (očního) onemocnění, lze jen obtížně přesně kvantifikovat, nicméně i zde počítáme s hodinou koupání za den.

Frekvenci expozice (četnost koupání resp. počet dní s koupáním na hodnocených profilech za rok) předpokládáme ve dvou variantách. Pro rekreaanta 7 dní, pro místního obyvatele 30 dní (stejnou frekvenci pak předpokládáme i pro rekreaanty na Otavě – Vojnickově, kde je karavanový kemp).

### **VÝSLEDKY: KVALITA VODY**

Kvalita vody na jednotlivých profilech z hlediska přítomnosti fekálních indikátorů (*E. coli* a střevních enterokoků) je dost rozdílná, ale v podstatě odpovídá charakteru profilu, když nejhorší situaci nacházíme na tocích mimo nádrže (Otava, Berounka), lepší situace je na nádržích a rybníku, i když i zde jsou značné rozdíly mezi profilem. Průměrné počty *E. coli* se pohybovaly v řádu desítek MPN/100 ml u nádrží (rybníku) a v řádu stovek MNP/100 ml u toků. Podobné to bylo i u střevních enterokoků, i když hodnoty KTJ/100 ml jsou zde

obecně o něco nižší (s výjimkou Radavy, kde jsou průměrné hodnoty pro oba ukazatele téměř shodné). Pokud bychom využili těchto indikátorů k hodnocení kvality vody podle platné legislativy [1] (ovšem s přihlédnutím k tomu, že se jedná o data jen za jednu sezónu, nikoliv za čtyři), pak by kvalitu vody v sezóně 2012 na Radavě a v Hostivaři bylo možné označit jako „výbornou“, na Šeberáku jako „dobrou“, v Černošicích jako „přijatelnou“ a na Vojníkově jako „nevyhovující“.

S výjimkou salmonel, které nebyly nikde zjištěny (jejich stanovení však bylo problematické, protože vzorek – tampón ponechaný v řece 14 dní – se v řadě případů nepodařilo odebrat, takže hodnocení kvality vody uvedené níže v tabulce vychází jen z omezeného počtu výsledků), byly ostatní patogeny fekálního původu (*Campylobacter*, oocysty *Cryptosporidii* a cysty *Giardií*) nalezeny v různé četnosti v množství desetin až jednotek (oocyst, cyst, KTJ) v 1 litru, jak ukazuje tabulka 2. Všechny výsledky jsou přepočteny na objem 1 litru vody.

**Tab. 2. Nalezené hodnoty sledovaných mikroorganismů na jednotlivých profilech v průběhu koupací sezóny 2012, vyjádřené jako aritmetický průměr (n = 10; s výjimkou salmonely) a počet organismů (oocyst, cyst, KTJ, MPN) v 1 litru vody. U *Cryptosporidii* a *Giardií* byly nálezy pod mezí detekce nahrazeny hodnotou poloviny meze detekce.**

Profil	Fekální patogeny				Fekální indikátory	
	<i>Cryptosporidium</i>	<i>Giardia</i>	<i>Campylobacter</i> <sup>3</sup>	<i>Salmonella</i>	střevní enterokoky <sup>3</sup>	<i>E. coli</i> <sup>3</sup>
Vojníkov	0,286	0,235	4	0	1950	9406
Radava	0,055 <sup>1</sup>	0,055 <sup>1</sup>	1	0	107	114
Černošice	0,145	0,15	3	0	670	2620
Hostivař	0,064 <sup>1</sup>	0,064 <sup>1</sup>	ND	ND	332	693
Šeberák	0,141 <sup>2</sup>	0,116 <sup>2</sup>	2	0	211	714

<sup>1</sup> Všechny nálezy pod mezí detekce. <sup>2</sup> Devět z deseti stanovení bylo pod mezí detekce. <sup>3</sup> Přepočteno z vyšetřené vzorku vody 100 ml. ND = nestanoveno.

*Listeria monocytogenes*: ani jednou metodou nebyl učiněn žádný pozitivní záchyt listerií na sledovaných profilech (v roce 2011 vyšetřováno 100 ml vzorku na ALOA agaru, s konfirmací na Rapid L-Mono agaru; v roce 2012 odebírány vatové tampóny dle Moreové), přestože laboratoř již dříve v odpadní vodě listerie těmito metodami běžně zachycovala.

Podobná byla zkušenost i se *Staphylococcus aureus*. Přestože celkové počty stafylokoků se pohybují v řádech stovek KTJ/100 ml (Radava, Hostivař), tisíců KTJ/100 ml (Vojníkov, Šeberák), popř. tisíců až desetitisíců KTJ/100 ml (Černošice), samotný *S. aureus* byl vždy a na všech lokalitách negativní (0 KTJ/100 ml) s výjimkou jednoho odběru po sezóně (31.10.2011), kdy byly na Radavě a v Černošicích zjištěny počty 60 a 2200 KTJ/100 ml.

*Pseudomonas aeruginosa*: nalezené hodnoty na tocích (Vojníkov, Černošice) jsou obvykle v řádu stovek KTJ/100 ml, hodnoty na Radavě a Šeberáku obvykle v řádu desítek KTJ/100 ml s občasnými nálezy ve stovkách KTJ/100 ml, nálezy na Hostivařské přehradě byly v 50 % v řádu desítek a v 50 % v řádu stovek KTJ/100 ml. Průměrné hodnoty – s výjimkou Radavy (51,5 KTJ/100 ml) – se pohybují v řádu stovek KTJ/100 ml. Výsledky jsou uvedeny v tabulce 3.

**Tab. 3. Nalezené hodnoty *Pseudomonas aeruginosa* na jednotlivých profilech v průběhu koupacích sezón 2011 a 2012 (Hostivař jen 2012), vyjádřené jako počet nulových záchytů, minimum, maximum a aritmetický průměr (n = 20; s výjimkou Hostivaře, kde n = 10). Fekální indikátory jsou uvedeny jako aritmetické průměry.**

Profil	<i>Pseudomonas aeruginosa</i> KTJ/100 ml				Fekální indikátory KTJ/100 ml	
	počet nulových záchytů	minimum	maximum	aritmetický průměr	střevní enterokoky	<i>E. coli</i>
Vojníkov	4	0	1400	282	195	940,6
Radava	6	0	300	51,5	10,7	11,6
Černošice	4	0	1400	251,3	67	262
Hostivař	0	20	230	105	33,2	69,3
Šeberák	1	0	850	125,7	21,1	71,5

## VÝSLEDKY: RIZIKO INFEKCE A ONEMOCNĚNÍ

Zdravotní riziko z expozice fekálními patogenům (*Cryptosporidium*, *Giardia*, *Campylobacter*) hodnocené metodou QMRA se při zvoleném expozičním scénáři pohybuje na jednotlivých lokalitách v řádu 1/10 (onemocní jedna osoba z deseti exponovaných) až 2/100 [3].

Zdravotní riziko salmonely a podmíněných patogenů nefekálního původu (*Listeria monocytogenes* a *Staphylococcus aureus*) nelze vyhodnotit, protože nebyl učiněn žádný pozitivní záchyt. Všechny nálezy byly pod mez detekce použité metody resp. zvoleného objemu vzorku a lze tedy jen obecně konstatovat, že riziko infekce těmito mikroorganismům je na sledovaných profilech zřejmě nízké.

Zdravotní riziko *Pseudomonas aeruginosa*. I když metoda QMRA umožňuje díky rychlému rozvoji již dnes zhodnotit riziko pro celou řadu infekčních agens, pro riziko *P. aeruginosa* z prostředí koupacích vod není dosud použití QMRA možné [16]. Na webových stránkách CAMRA (Center for Advancing Microbial Risk Assessment; specializované pracoviště při Michigan State University, podporované US EPA a US Department of Homeland Security, zaměřené na rozvoj metody QMRA) jsou v databázi „dose-response“ pro *P. aeruginosa* zpracované podklady jen pro riziko infekce rohovky (při aplikaci vodou kontaminovaných očních čoček) a pro celkovou bakteriémií u imunitně oslabených osob, což nejsou primární zdravotní rizika relevantní pro koupací vody.

I když nejsou dostupná data pro QMRA, na základě existujících studií lze konstatovat, že riziko při požití (ingesci) a inhalaci *P. aeruginosa* při koupání je nízké. Orální infekční dávka pro zdravého člověka se zdá být vyšší než  $10^8$ , střední inhalační dávka nutná k vyvolání infekce u zdravé osoby by měla být vyšší než  $10^7$  KTJ (hodnota je odvozena z inhalačních pokusů na myších a přepočtu na člověka) [16].

V případě epidemii folikulitidy z bazénové vody se za rizikové hodnoty *P. aeruginosa* pro zdravé osoby považovaly hodnoty vyšší než  $10^3 - 10^6$  KTJ/ml [17, 18]. Pro rozvoj folikulitidy však bývá důležitá vyšší teplota vody, protože k onemocnění obvykle dochází u vířivek a horkých van; proto u přírodních vod bude riziko mnohem nižší.

Pro zánět zvukovodu, který je u přírodních koupacích vod zřejmě onemocněním, které lze v souvislosti s expozicí *P. aeruginosa* očekávat s nejvyšší frekvencí, také nejsou k dispozici jasná data vztahu mezi dávkou (expozicí) a účinkem. Nicméně několik studií naznačuje, že k vyvolání této infekce stačí koncentrace *P. aeruginosa*  $< 1$  KTJ/ml, snad i na úrovni 0,13 – 0,18 MPN/ml [16]. Z dostupných údajů je zřejmé, že riziko infekce nezáleží jen na absolutním počtu *P. aeruginosa*, ale ještě více možná na délce kontaktu (expozice) a dalších individuálních faktorech spojených s chováním a osobou koupajícího se člověka.

## DISKUSE

Kvantitativní hodnocení mikrobiologického rizika (QMRA) u fekálních patogenů bylo provedeno formou bodového odhadu (jednotlivých proměnných), takže není ukázána šíře variability výsledku a volbou jedné určité hodnoty mohlo dojít jak k podcenění rizika, tak jeho přecenení. K přecenení rizika mohlo dojít např. pro *Cryptosporidium* na lokalitách, kde nebyl žádný nebo jen jeden pozitivní nález (Radava, Hostivař, Šeberák) a k výpočtu se použila polovina meze detekce – na druhou stranu ale musíme uvážit ani ne 50 % výtěžnost metody. K podcenění rizika pak mohlo dojít např. u osob, které se ve vodě zdržují delší dobu než cca hodinu denně, více než 7 nebo 30 dní v roce nebo se intenzivněji potápějí a pozrou více než 50 ml vody za den. Vyšší riziko budou mít také osoby se sníženou nebo ještě nedokonale vytvořenou imunitou (malé děti, staří či nemocní lidé). Určité nejistoty se vztahují i k datům charakterizujícím vztah mezi dávkou a účinkem, protože také u nich existuje určitá variabilita. Všechny zmíněné nejistoty musí vést čtenáře k tomu, aby nechápal vypočtené číslo jako přesnou reálnou hodnotu, ale jako odhad, který by měl řádově odpovídat.

Salmonely, listerie a *Staphylococcus aureus* nebyly zjištěny v žádném odebraném vzorku (s jednou výjimkou u stafylokoka po skončení koupací sezóny), což poněkud překvapuje u listerií a *S. aureus*, které se v povrchových vodách ovlivňovaných lidskou činností běžně vyskytují. Jejich záchyt je však (např. oproti sledovaným prvokům) obtížnější, protože nelze zpracovávat velké objemy vzorku vody a expozice tampónů přímo v povrchové vodě se ukazuje být problematická z technického hlediska.

Jak vypadají naše nálezy *P. aeruginosa* v kontextu zahraničních studií sledujících tuto bakterii v povrchových vodách? Již dříve jsme uvedli, že výskyt *P. aeruginosa* v povrchových vodách záleží na vzdálenosti od urbanizovaných oblastí a nálezy se pohybují od jednotek či desítek KTJ/100 ml v relativně čistých oblastech až po stovky až tisíce (vzácněji i vyšší počty) KTJ/100 ml ve více zatížených vodách [6]. Veřejné pláže na vnitrozemských jezerech (Kawarta Lake) vykazovaly počty ve volné vodě v průměru 122,6 KTJ/100ml oproti 0,7 KTJ/100 ml u privátních pláží [7]. Z tohoto pohledu můžeme sledované vody hodnotit jako „více zatížené“, protože počty *P. aeruginosa* na obou říčních profilech byly značné (řádově stovky KTJ/100ml, v maximech tisíce), i když z počátku sezóny se objevovaly nálezy nízké. Na Berounce se v roce 2012 až do poloviny července objevovala pseudomonáda nejvíce v desítkách KTJ/100 ml, na rybníku (Šeberák) a přehradě (Orlík – Radava) byly nálezy řádově nižší (desítky KTJ/100 ml; v maximech rozvoje stovky). Trend výskytu *P. aeruginosa* v průběhu sezóny byl v každém roce jiný (2011-2012). Zatímco výskyt indikátorových organismů

(*E. coli* a střevních enterokoků) předpovídal spolehlivě výskyt sledovaných fekálních patogenů, výskyt pseudomonády s výskytem indikátorů fekálního znečištění ani se srážkami nekoreloval.

Vedle různých metodických otázek nastoluje naše studie jednu hlavní otázku interpretační: je zjištěné zdravotní riziko z koupání – tam, kde ho lze vyhodnotit – na sledovaných profilech z hlediska veřejného zdraví přijatelné nebo ne? Na tuto otázku neexistuje (jasná) odpověď, protože zde chybí základní porovnávací kritéria (samotná otázka „přijatelnosti zdravotního rizika“ je komplikovaná i z odborného hlediska [19].):

- ministerstvo zdravotnictví ani jiná „politická instituce“ nikdy nedeklarovala, jaké je pro Českou republiku požadovaný zdravotní cíl při zajištění nezávadnosti koupacích vod, resp. jaká je společensky akceptovatelná míra zdravotního rizika vyplývajícího z vodní rekreace;
- není známo, jak tuzemská veřejnost vnímá různá (zdravotní) rizika a jaká ještě rizika je ochotna akceptovat.

## ZÁVĚR

V naší studii jsme se, zřejmě jako první v České republice, snažili na vybraných profilech povrchových vod využívaných ke koupání sledovat vedle legislativou daných ukazatelů mikrobiologického znečištění také výskyt několika referenčních patogenů fekálního původu (prvky *Cryptosporidium* spp. a *Giardia* spp. a bakterie *Campylobacter* spp. (termotolerantní) a *Salmonella* spp.) a podmíněných bakteriálních patogenů nefekálního původu (*Listeria monocytogenes*, *Staphylococcus aureus*, *Pseudomonas aeruginosa*) a hodnotit, jaké zdravotní riziko představují pro koupající se osoby.

Salmonely, listerie a *Staphylococcus aureus* nebyly zjištěny v žádném odebraném vzorku (nicméně výsledky u salmonel a listerií mohly být do určité míry ovlivněny technickými problémy při odběru vzorků) a proto se lze domnívat, že riziko infekce těchto mikroorganismů je při koupání v našich podmínkách nízké.

Ostatní sledované mikroorganismy fekálního původu byly zjišťovány v různé četnosti v množství desetin až jednotek (KTJ, cyst, oocyst) v 1 litru. Zdravotní riziko z těchto tří patogenů se na jednotlivých lokalitách pohybuje v řádu 1/10 (gastrointestinálním onemocněním onemocní jedna osoba z deseti exponovaných) až 2/100. Toto riziko by se pravděpodobně na některých lokalitách výrazně zvýšilo, kdyby byly sledovány i viry. Výskyt indikátorových organismů (*E. coli* a střevních enterokoků) slušně předpovídal výskyt sledovaných patogenů.

*Pseudomonas aeruginosa* byla nalézána v nejvyšší četnosti – průměrné nálezy na čtyřech z pěti sledovaných lokalit se pohybují v řádu stovek KTJ/100 ml. Při těchto hodnotách nelze u plavců vyloučit vznik zánětu zvukovodu, ale vzhledem k chybějícím datům o vztahu mezi dávkou (expozicí) a účinkem nelze míru tohoto rizika kvantifikovat.

## PODĚKOVÁNÍ

Publikace byla zpracována v rámci projektu Technologické agentury ČR „Nové metodické přístupy pro kontrolu a hodnocení povrchových vod ke koupání“; evidenční číslo projektu TA01020675.

## LITERATURA

- [1] Vyhláška č. 238/2001 Sb., o stanovení hygienických požadavků na koupaliště, sauny a hygienické limity písku v pískovištích venkovních hracích ploch.
- [2] European Commission. Proposal for a Directive of the European Parliament and of the Council concerning the quality of bathing water. COM(2002) 581 final; 2002/0254 (COD); Brusel, 24.10.2002. Dostupné on-line: <http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=COM:2002:0581:FIN:EN:PDF>.
- [3] Kožíšek F., Pumann P., Šašek J., Baudišová D., Benáková A., Chvátalová M. Výskyt patogenů a související riziko infekce ve vybraných povrchových vodách ČR. In: Sborník z konference Vodárenská biologie 2013, 6.-7.2.2013 Praha; str. 135-145; ISBN 978-80-86832-70-8.
- [4] Watkins J., Sleath K.P. Isolation and enumeration of *Listeria monocytogenes* from sewage, sewage sludge and river water. *Journal of Applied Bacteriology*, 1981, 50: 1-9.
- [5] Tomancová I. Problematika *Listeria monocytogenes* v potravinách. LAST – Vydavatelství potravinářské literatury, Brno 1991.
- [6] Mena K.D., Gerba Ch.P. Risk Assessment of *Pseudomonas aeruginosa* in Water. *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*, 2009, 201: 71-115.
- [7] Seyfried P.L., Cook R.J. Otitis externa infections related to *Pseudomonas aeruginosa* levels in five Ontario lakes. *Canadian Journal of Public Health*, 1984, 75: 83-91.
- [8] Bednář, M. et al. Lékařská mikrobiologie. Marvil, Praha 1996.
- [9] Elmir SM, Wright ME, Abdelzاهر A, Solo-Gabriele HM, Fleming LE, Miller G, et al. Quantitative evaluation of bacteria released by bathers in a marine water. *Water Research*, 2007, 41(1): 3-10.

- 
- [10] Haas Ch.N., Rose J.B., Gerba Ch.P. Quantitative Microbial Risk Assessment. J.Wiley & Sons, New York 1999.
- [11] Petterson S., Signor R., Ashbolt N., Roser D. QMRA methodology. Microrisk, 2006. Dostupné on-line ([http://www.microrisk.com/uploads/microrisk\\_qmra\\_methodology.pdf](http://www.microrisk.com/uploads/microrisk_qmra_methodology.pdf)) dne 10.4.2012.
- [12] ILSI Risk Science Institute Pathogen Risk Assessment Working Group. A Conceptual Framework for Assessing the Risks of Human Disease Following Exposure to Waterborne Pathogens. *Risk Analysis*; 1996, 16: 841-848.
- [13] Haas C.N. How to average microbial densities to characterize risk. *Water Res.* 1996, 30: 1036–1038.
- [14] U.S. Environmental Protection Agency (EPA). Exposure Factors Handbook: 2011 Edition. EPA/600/R-09/052F. National Center for Environmental Assessment, Washington, DC, 2011.
- [15] World Health Organization (WHO). Guidelines for Safe Recreational Water Environments. Vol. 1. Coastal and Fresh Waters. WHO, Ženeva, 2003.
- [16] Rice S.A., Akker B.v.d., Pomati F., Roser D. A risk assessment of *Pseudomonas aeruginosa* in swimming pools: a review. *Journal of Water and Health*, 2012, 10(2): 181–196.
- [17] Price D., Ahearn D.G. Incidence and persistence of *Pseudomonas aeruginosa* in whirlpools. *Journal of Clinical Microbiology*, 1988, 26(9): 1650-1654.
- [18] Dadswell J.V. Poor swimming pool management: how real is the health risk? *Environmental Health*, 1997, 105(3): 69-73.
- [19] Hunter P., Beach M., Fleming L., Teunis P., Wade T. Acceptable Risk. Report of the Experts Scientific Workshop on Critical Research Needs for the Development of New or Revised Recreational Water Quality Criteria. Chapter 5. EPA 823-R-07-006. U.S. Environmental Protection Agency, Warrenton, Virginia 2007.





# VYHLÁŠKA 238/2011 SB., O STANOVENÍ HYGIENICKÝCH POŽADAVKŮ NA KOUPALIŠTĚ, SAUNY A HYGIENICKÉ LIMITY PÍSKU V PÍSKOVIŠTÍCH VENKOVNÍCH HRACÍCH PLOCH OČIMA HYGIENIKA

Markéta Kovandová

*Krajská hygienická stanice Plzeňského kraje se sídlem v Plzni, Skrétova 15, 303 22 Plzeň,  
marketa.kovandova@khsplzen.cz*

## KLÍČOVÁ SLOVA

zákon o ochraně veřejného zdraví, přírodní koupaliště, umělá koupaliště, mezní hodnota, nejvyšší mezní hodnota, monitorovací kalendář

## ÚVOD

Zákon č. 258/2000 Sb., o ochraně veřejného zdraví a o změně některých souvisejících zákonů ve znění pozdějších předpisů (dále jen „zákon“) [1] se po své novelizaci zákonem č. 151/2011 Sb. (účinnost od 7.6.2011) v § 6 až § 6g zabývá problematikou koupacích vod, jimiž jsou přírodní koupaliště a umělá koupaliště v několika kategoriích. Prováděcím předpisem k této části zákona je vyhláška 238/2011 Sb., o stanovení hygienických požadavků na koupaliště, sauny a hygienické limity písku v pískovištích venkovních hracích ploch (dále jen „vyhláška“) [2] (platnost od 25.8.2011), kterou byla zrušena vyhláška č.135/2004 Sb.. V současné době mají orgány ochrany veřejného zdraví – krajské hygienické stanice (dále jen „OOVZ“), ale i provozovatelé výše uvedených zařízení již dvouletou zkušenost s povinnostmi danými touto legislativou. Je předpoklad brzké novelizace zmiňovaných předpisů, právě probíhají připomínková řízení na různých úrovních.

## NOVINKY V LEGISLATIVĚ

Novelizací uvedených předpisů došlo k výrazné změně v oblasti provozování koupacích vod z hlediska provozovatelů, ale výkonu státního zdravotního dozoru. Do legislativy koupacích vod byly zavedeny některé nové pojmy, např. mezní hodnota, nejvyšší mezní hodnota, monitorovací kalendář, specifikace znečištění vody atp.

Nově zákon ve svém § 6a odst.5 vymezil pojmy mezní hodnota a nejvyšší mezní hodnota a jednotlivým ukazatelům přiřadil dle jejich „hygienické“ závažnosti příslušné limity (příl.č.8 vyhlášky). Mezní hodnota je hodnota, jejíž překročení signalizuje nedodržení některého ukazatele nebo hygienického požadavku, které mohou vést k ohrožení zdraví koupajících se osob. Nejvyšší mezní hodnotou je hodnota, při jejímž překročení je ohroženo zdraví koupajících se osob. Pro kombinaci vyjmenovaných mikrobiologických ukazatelů a pro ukazatel vázaný chlor byla zavedena nejvyšší mezní hodnota. Především v ukazateli vázaný chlor to přineslo mnohým provozovatelům výrazné problémy s jejím dodržáním. Další změnu přineslo zavedení povinného ukazatele TOC namísto ukazatele CHSK<sub>Mn</sub>. Jako doporučený ukazatel byla zavedena absorbance A<sub>254</sub>(1cm) (ukazatel vhodný pro aktuální sledování zátěže bazénové vody organickými látkami) a jako jeden z ukazatelů vnitřního ovzduší bazénové haly ukazatel trichloramin.

Velkou změnou pro provozovatele i laboratoře provádějící rozborů se stala povinnost uvedená v § 6c odst. 1 zákona, která zcela změnila přístup k odběru vzorků koupacích vod i vod k ochlazení. Veškeré odběry, jejichž četnost a rozsah je stanoven vyhláškou, jsou provozovatelé přírodních nebo umělých koupališť a saun povinni zajistit u držitele osvědčení o akreditaci vydaného podle zákona o technických požadavcích na výrobky, držitele osvědčení o správné činnosti laboratoře vydaného podle vodního zákona nebo u držitele autorizace vydané podle § 83c zákona. Zde se výrazně projevila připravenost některých laboratoří, které byly okamžitě schopny zajistit tento „akreditovaný“ odběr. OOVZ byla tato změna hodnocena rovněž velmi kladně, neboť takto byla eliminována nesprávnost a případné chyby při odběru provozovateli samými.

V § 6a odst. 3 zákona je definováno, co se rozumí znečištěním vody ke koupání nebo ochlazení, a v § 6b zákona je řešen postup provozovatelů při zjištěném znečištění vody s rozdílem pro přírodní koupaliště a pro koupaliště umělá a sauny. Provozovatel přírodního koupaliště je povinen informovat o této skutečnosti veřejnost, a to po celou dobu trvání znečištění. Informace musí být umístěna na všech pokladnách u vstupu na koupaliště a pokud zde nejsou, pak v blízkosti koupaliště na viditelném místě, informace musí být snadno čitelná, v nesmazatelné formě a nesmí obsahovat jiné údaje než údaje týkající se znečištění vody. Provozovatel umělého koupaliště nebo sauny je povinen v případě překročení mezní hodnoty ukazatele jakosti vody ke koupání, sprchování nebo ochlazení provést kontrolu dodržení požadavků stanovených tímto zákonem k provozování

umělého koupaliště nebo sauny. V případě překročení nejvyšší mezní hodnoty ukazatele jakosti vody ke koupání, sprchování nebo ochlazování je povinen provoz nebo oddělitelnou část provozu umělého koupaliště nebo sauny do doby odstranění závady zastavit. Rovněž i zde je provozovatel povinen informovat veřejnost obdobným způsobem jako provozovatel přírodního koupaliště.

V § 6g zákona je stanoven přesný postup pro zpracování seznamu, který zahrnuje přírodní koupaliště provozovaná na povrchových vodách využívaných ke koupání podle § 6a zákona a další povrchové vody, kde lze očekávat, že se v nich bude koupat velký počet osob. Ve vyhlášce jsou k tomuto v § 8 stanoveny náležitosti monitorovacího kalendáře, který sestavuje na základě seznamu vyhotoveného Ministerstvem zdravotnictví ve spolupráci s Ministerstvem životního prostředí a Ministerstvem zemědělství příslušný OOVZ. Monitorovací kalendář mimo jiné obsahuje identifikaci daného přírodního koupaliště a monitorovacího místa, pro které je sestavován, dále data jednotlivých odběrů a ukazatele, které při jednotlivých odběrech budou stanovovány. Pro stanovení odběrových dat jsou uvedena v § 8 odst.2 vyhlášky pravidla. První vzorek se odebírá krátce před zahájením sezóny, další odběry se rovnoměrně rozloží v průběhu celé koupací sezóny. U odběrů vzorků pro stanovení mikrobiologických ukazatelů nesmí být doba mezi jednotlivými odběry delší než 28 dní. Doba mezi jednotlivými odběry u přírodních koupališť, u kterých lze předpokládat rozmnožení sinic, nesmí být delší než 14 dní. Vizuální kontrola se provádí minimálně při každém odběru pro stanovení mikrobiologických ukazatelů.

Nově vyhláška zahrnuje v § 24 hygienické požadavky na léčebné bazény, které rozděluje do dvou kategorií – nádrže I. kategorie – náplň je určena pro jednu osobu a nádrže II. kategorie – náplň je určena pro více osob. Je stanovena četnost a rozsah kontroly v léčebných bazénech obou kategorií.

### **PŘÍRODNÍ KOUPALIŠTĚ**

Z hlediska současné legislativy je pojem přírodního koupaliště definován v § 6 odst. 1 zákona a v podstatě vymezuje čtyři kategorie přírodních koupališť – „1“ - stavba povolená k účelu koupání nebo nádrž ke koupání, v nichž je voda ke koupání obměňována řízeným přítokem a odtokem pitné vody nebo trvalým přítokem a odtokem chemicky neupravované podzemní nebo povrchové vody (dále jen „nádrž ke koupání“), „2“ – stavba povolená k účelu koupání vybavená systémem přírodního způsobu čištění vody ke koupání, „3“ – povrchová voda, ve které nabízí službu koupání provozovatel, „4“ – další povrchové vody ke koupání, kde dozor vykonává OOVZ.

### **PŘÍRODNÍ KOUPALIŠTĚ KATEGORIE „3“ A „4“**

Při odběru vzorků vody se postupuje podle příslušných českých technických norem, pokud není vyhláškou stanoveno jinak. Pravidla pro zacházení se vzorky pro mikrobiologické rozborů vody v přírodních koupalištích jsou dána příl.č.2 vyhlášky.

Po skončení každé sezóny se pro každé monitorovací místo sestaví soubor údajů, který zahrnuje výsledky stanovení jednotlivých mikrobiologických ukazatelů za právě skončenou a 3 předchozí koupací sezóny. Po provedení statistického vyhodnocení souboru údajů je v souladu s příl.č.3 vyhlášky jakost vody na předmětném monitorovacím místě voda klasifikována jedním ze stupňů – 1. výborná, 2. dobrá, 3. přijatelná, 4. nevyhovující. Piktogram se stupněm hodnocení je na začátku sezóny umístěn na informační tabuli, která je instalována v blízkosti koupacího místa. Informační tabule jsou v majetku příslušné krajské hygienické stanice a obsahují údaje, které koupající informují o kvalitě vody na monitorovacím místě, uvádí výsledky ve formě „smajlíků“ za poslední čtyři roky, informují o případných rizicích pro koupající v případě výskytu sinic a jiného znečištění atp.. Tyto informační tabule jsou pravidelně aktualizovány.

Protokol o výsledku laboratorní kontroly musí být předán v elektronické podobě do 3 dnů ode dne odběru vzorku příslušnému OOVZ. OOVZ provede jeho vyhodnocení a o výsledku informuje veřejnost prostřednictvím celostátního registru PiVo (odtud jsou výsledky převedeny na portál koupacích vod) a dále prostřednictvím svých webových stránek. Hodnocení rozboru se provádí v souladu s požadavky příl.č.4-6 vyhlášky. Každý rozbor je hodnocen jedním z pěti stupňů, prostřednictvím „smajlíků“. informace prezentovaná veřejnosti obsahuje značku („smajlík“), název kategorie, obecný popis kategorie a zdůvodnění, proč byla voda takto zařazena. Pokud voda dosáhne stupně 4 – voda nevhodná ke koupání, příp. 5 – voda nebezpečná ke koupání – zákaz koupání, umísťuje se na informační tabuli piktogram s textem „Koupání se nedoporučuje“, příp. „Koupání se zakazuje“ ve dvou jazycích.

### **PŘÍRODNÍ KOUPALIŠTĚ KATEGORIE „1“ A „2“ – NÁDRŽ KE KOUPÁNÍ, POPŘ. KOUPACÍ BIOTOP**

V případě, že tato přírodní koupaliště nejsou zásobována pitnou vodou z veřejného vodovodu, musí být jakost vody ve zdroji kontrolována v četnosti a rozsahu dle příl.č.7 Tabulka č.1 vyhlášky jedenkrát měsíčně, pokud je to technicky možné.

Jakost vody v těchto přírodních koupalištích je kontrolována dle příl.č.7 Tabulka č.2 vyhlášky v četnosti jedenkrát za 14 dní. V případě, že předcházející sezónu byly naměřeny výsledky mikrobiologických ukazatelů

vždy nižší než limitní hodnoty, lze snížit četnost vzorkování na jedenkrát měsíčně. Při překročení limitních hodnot se zahajuje vzorkování opět jednou za 14 dní. Pokud dojde k překročení limitních hodnot mikrobiologických ukazatelů, je nezbytné provést opakovaný odběr. Při překročení limitních ukazatelů i při opakovaném odběru není možné provozovat koupání.

Odběry v těchto přírodních koupalištích se při kontrole provozovatelem provádí nejdříve tři hodiny po zahájení provozu. Z hlediska pohledu OOVZ při provádění státního zdravotního dozoru lze provést odběr kdykoliv za provozu. V případě provozu kratšího než tři hodiny, se doba provedení odběru úměrně krátí.

### UMĚLÁ KOUPALIŠTĚ

Umělým koupalištěm se v souladu s § 6 odst.1 zákona rozumí plavecký bazén (voda o teplotě do 28 °C), koupelový bazén (voda o teplotě nad 28 °C), bazén pro kojence a batolata, brouzdaliště nebo ochlazovací bazén sauny. Jako zdroj vody pro umělá koupaliště se upřednostňuje pitná voda, popř. přírodní léčivý zdroj s ověřenou kvalitou a dostatečnou vydatností. Pokud je volen jiný zdroj, je nutno ověřit jeho kvalitu dle příl.č.7 Tabulka č.1 (není dána četnost kontroly, tedy lze dovodit, že se provádí před zahájením užívání a poté při každé změně podmínek). Pokud je zdrojem voda z vodovodu pro veřejnou potřebu, získávají se aktuální údaje o hodnotách ukazatelů (dusičnany a TOC) v plnicí vodě od provozovatele vodovodu tak, aby bylo možno zjistit nárůst koncentrace těchto ukazatelů v bazénové vodě během provozu. Je-li voda získávána z jiného zdroje, je nutno rozborů v těchto ukazatelích zajistit.

### ZMĚNY PŘI ODBĚRECH VZORKŮ

Odběry bazénové vody se při kontrole provozovatelem provádí nejdříve tři hodiny po zahájení provozu. V případě provádění státního zdravotního dozoru OOVZ lze provést odběr kdykoliv během provozu. Pokud je provoz kratší než tři hodiny, doba od zahájení provozu po provedení odběru se úměrně krátí. Dle nové legislativy je provozovatel povinen zaznamenávat čas zahájení provozu do provozního deníku. Při odběru vzorků je tedy doporučeno zkontrolovat v provozním deníku čas zahájení provozu v den odběru.

U bazénů, které jsou vybaveny hydromasážním cirkulačním okruhem, se odběry vzorků provádějí v režimu zapnutých cirkulačních okruhů po jejich 10 minutovém chodu. Ukazatele, které jsou kontinuálně měřeny sondou, se v odebraném vzorku při rozboru prováděném provozovatelem nestanovují. Již nejsou prováděna souběžná měření s laboratoří. V případě výrazných neshod a problémů při provozování bazénů se zjišťuje, zda jsou měřicí přístroje užívány v souladu s pokyny výrobce a zda je jejich správná funkčnost pravidelně ověřována.

### ZMĚNA ČETNOSTI, PŘÍP. ROZSAHU ROZBORŮ

Četnost prováděných rozborů je dána v příl.č.9 vyhlášky a limitní hodnoty (mezí, příp. nejvyšší mezí hodnoty) jednotlivých ukazatelů v příl.č.8 vyhlášky. Četnost prováděných rozborů lze snížit při splnění určitých podmínek:

- četnost stanovení ukazatelů zákal a dusičnany lze snížit na 1x měsíčně v případě denního vypouštění bazénu;
- četnost kontrol mikrobiologických ukazatelů a TOC lze u koupelových bazénů snížit na 1x měsíčně v případě kontinuálního měření dezinfekčního přípravku, pH, redox-potenciálu a automatické regulace úpravy pH a dávkování dezinfekčního přípravku nebo pokud je bazén denně napouštěn a vypouštěn v případě 5 po sobě následujících vyhovujících mikrobiologických nálezů (lze tolerovat kontinuální neměření absorpance – v novele předpoklad povinnosti);
- u koupelových bazénů, které nemají kontinuální měření, ani nejsou denně vypouštěny, nelze snížit četnost sledování;
- četnost stanovení ukazatele Legionella u bazénů s „aerosoly“ lze snížit na 1x měsíčně v případě kontinuálního měření dezinfekčního přípravku, pH, redox-potenciálu a automatické regulace úpravy pH a dávkování dezinfekčního přípravku v případě 5 po sobě následujících vyhovujících mikrobiologických nálezů.

### ČETNOST STANOVENÍ UKAZATELE LEGIONELLA [3]

Četnost stanovení tohoto ukazatele je různá v závislosti na teplotě bazénové vody, příp. výskytu „aerosolů“, tzn. použití takových atrakcí v bazénu, jejichž provozem vzniká aerosol (pozn. mezi takové atrakce nepatří protiproud).

- bazén s teplotou vody do 23 °C – stanovení se neprovádí;
- plavecký bazén (teplota vody do 28 °C) – odběr se provádí 1x za tři měsíce na přítoku;
- koupelový bazén (teplota vody nad 28 °C) bez „aerosolů“ – odběr se provádí 1x měsíčně na přítoku a 1x měsíčně v bazénu;

- bazén s „aerosolem“ – odběr se provádí 1x za 14 dní na přítoku a 1x za 14 dní v bazénu.

### **PŘEKROČENÍ NEJVYŠŠÍ MEZNÍ HODNOTY PRO UKAZATEL VÁZANÝ CHLOR**

Novelizace zákona a prováděcího právního předpisu přinesla kromě dalšího i zpřísnění limitu pro ukazatel vázaný chlor. Tato limitní hodnota se stala hodnotou nejvyšší mezní, tzn. její překročení znamená zastavení provozu bazénu do doby provedení nápravných opatření a dosažení limitní hodnoty, která je 0,3 mg/l. Dosažení této hodnoty se zpočátku stalo pro mnohé provozovatele problémem. V současné době již tento problém lze označit jako ojedinělý.

V praxi se postupuje způsobem, který byl ujednocen prostřednictvím Státního zdravotního ústavu [3]. Vzhledem k tomu, že pro ukazatel volný chlor je tolerována odchylka od limitní hodnoty do výše 20 %, je při zjištění koncentrace vázaného chloru postupováno obdobně. Je-li hodnota vázaného chloru po opakovaném odběru vyšší než 0,36 mg/l, provoz bazénu se zastavuje do doby odstranění závady a dosažení stavu vyhovujícího legislativním požadavkům. Nachází-li se hodnota vázaného chloru opakovaně (i po třetí naměřené hodnotě) v rozmezí 0,24 – 0,36 mg/l, provozovatel musí okamžitě přijmout nápravná opatření, protože pravděpodobně dochází k překračování nejvyšší mezní hodnoty a tím ohrožování zdraví koupajících se osob. V případě, že je druhá naměřená hodnota v intervalu 0,3 - 0,36 mg/l, je velmi pravděpodobné, že dochází k překračování nejvyšší mezní hodnoty, a je tedy nezbytné přijmout účinná nápravná opatření. Pokud je druhá hodnota 0,24 – 0,3 mg/l nelze vyloučit, že provozovatel překračuje nejvyšší mezní hodnotu a doporučuje se začít s prováděním nápravných opatření, aby nedošlo ke zhoršení stavu.

Problémem pro provozovatele je včasné započítání nápravných opatření v okamžiku, kdy se hodnota vázaného chloru pohybuje mezi 0,2 – 0,25 mg/l, neboť je zapotřebí vzít v úvahu časovou prodlevu od zahájení opatření po projevení jeho účinku. Z uvedeného je patrné, že i zde jako v mnohých jiných případech, hraje velkou roli lidský faktor, proškolenost obsluhy, jejich profesionální zručnost a zodpovědnost. Zejména v případě menších hotelových wellness provozů je s kvalitním personálem problémem.

### **OCHLAZOVNA SAUNY**

Část vyhlášky je věnována saunovým provozům, požadavkům na jejich konstrukční řešení a následně na jejich provoz. V § 35 vyhlášky je řešena ochlazovna sauny a případná kontrola kvality vody. Vzhledem k dnešní variabilitě saun, je i ochlazování řešeno v mnoha variantách. V případě ochlazovací sprchy, je-li napojena na rozvod pitné vody, kontrola kvality se neprovádí. Je-li ochlazovací sprcha napojena na rozvod vody jiné kvality, postupuje se stejně jako u ochlazovacího bazénu (viz dále). U ochlazovacího bazénu, kde je voda neustále a úměrně návštěvnosti obměňována pitnou vodou (nejméně 30 l/návštěvníka) a které jsou denně čištěny a naplňovány, se provádí pouze mikrobiologické vyšetření dle příl.č.8 vyhlášky a příp. stanovení volného chloru v případě bazénů vybavených dezinfekčním zařízením. U ostatních ochlazovacích bazénů se provádí chemický a mikrobiologický rozbor dle příl.č.8 vyhlášky.

V poslední době nastává problém s tzv. ochlazovacími džberý, které jsou určeny pro jednu osobu, ale náplň po každé osobě vyměňována není. U těchto džberů je nezbytné, aby voda byla neustále přiváděna a odváděna, a tedy se potom jedná o určitý typ ochlazovacího bazénu (kontrola se provádí stejným způsobem). Jiným druhem ochlazovacích džberů jsou nádoby, které jsou naplňovány pitnou vodou, ale osoba do nich nevstupuje, vodou z nich se pouze polévá. U těchto džberů se kontrola neprovádí, nicméně v provozním řádu je potřeba uvést způsob jejich čištění, příp. dezinfekce.

### **LÉČEBNÉ BAZÉNY**

V § 24 vyhlášky jsou, jak již bylo zmíněno, řešeny léčebné bazény, což jsou bazény ve zdravotnických zařízeních, příp. ústavech sociální péče, ve kterých je plnicí vodou voda z vodního zdroje nebo z přírodního léčivého zdroje, sloužící k poskytování zdravotní péče, a to k léčebným, rehabilitačním nebo regeneračním účelům. Bazény obou kategorií jsou kontrolovány v obdobném režimu jako umělá koupaliště s mírnými odchylkami. Léčebné bazény I.kategorie (náplň je určena pro jednu osobu) – v náhodně vybrané vaně se provádí kontrola mikrobiologické jakosti vody před vstupem koupající se osoby jedenkrát za tři měsíce. V léčebných bazénech II.kategorie se odběr vzorků a kontrola kvality bazénové vody a její hodnocení provádí dle příslušných ustanovení pro umělá koupaliště.

### **BAZÉNY PRO KOJENCE A BATOLATA**

V § 22 vyhlášky a dále v příl.č.10 jsou řešeny hygienické požadavky na bazény pro kojence a batolata.

### **PROBLÉMOVÉ BODY V PROVOZOVÁNÍ BAZÉNŮ A SAUN**

Na tomto místě bych se ráda zmínila o některých problémových bodech, které vyplynuly z téměř dvouleté „působnosti“ vyhlášky v praxi hygieniků i provozovatelů.

- u přírodních koupališť „3“ a „4“ se po skončení každé sezóny provádí hodnocení mikrobiologické jakosti vody v několika stupních. Výsledný piktogram se umísťuje na informační tabuli a došlo již k situaci, že vedle sebe jsou umístěn piktogramy „Výborná kvalita vody“ a „Zákaz koupání“. Ačkoliv je tam běžným písmem uvedeno i vysvětlení, lidmi obvykle v potaz bráno není;
- vyhláška nedává žádné pokyny pro budování biotopů, jejichž počet se postupně zvyšuje, nejsou známy tedy jejich konstrukční ani technické parametry, aby bylo možno v projektové fázi posoudit jejich budoucí funkčnost, příp. eliminovat jejich nedostatky;
- u umělých koupališť byla často tendence v menších zařízeních instalovat bazény, které jsou víceméně určeny pro rodinné použití, v nichž je často dezinfekce prováděna vložením tablety do plovoucí bóje přímo do bazénu. Toto se nyní daří eliminovat v preventivním dozoru při posuzování projektových dokumentací s odkazem na příslušné ustanovení vyhlášky;
- problémem při provádění SZD v umělých koupalištích se ukázalo ověřování funkčnosti měřicích přístrojů provozovateli v případech dlouhodobějších neshod při prováděném měření laboratoří;
- větším problémem pro provozovatele se ukázalo naprosto logické zavedení odběru vzorků bazénové vody po 10min chodu cirkulačních okruhů. V koupelových bazénech a léčebných bazénech je mikrobiologická „nekvalita“ vody trvalým problémem, přičemž se ve většině případů jedná o kontaminaci z trysek, neboť voda na přítoku do bazénu bývá bez závad.

### ZÁVĚR

Závěrem tohoto příspěvku lze konstatovat, že určité zdravotní riziko pro koupající se bude existovat vždy, avšak na straně provozovatelů i na straně orgánů ochrany veřejného zdraví je velké množství nástrojů, jak toto riziko významně snížit. Důležité je nezanedbat náležitosti projektových dokumentací, kdy celou řadu problémů lze odstranit ještě „na papíře“ a i s nižšími náklady. V případě již provozovaného zařízení je potřeba klást důraz na kvalitní personál, jeho řádné zaškolení a důslednou a pravidelnou kontrolu kvality bazénové vody, dodržování provozního řádu. Pro provozovatele je jedním z nejtěžších úkolů výchova návštěvníků k zodpovědnému chování, jehož minimem je např. použití sprchy před vstupem do bazénu.

### LITERATURA

- [1] Zákon č. 258/2000 Sb., o ochraně veřejného zdraví a o změně některých souvisejících zákonů v platném znění
- [2] Vyhláška č. 238/2011 Sb., o stanovení hygienických požadavků na koupaliště, sauny a hygienické limity písku v pískovištích venkovních hracích ploch
- [3] Odpovědi Státního zdravotního ústavu na dotazy ohledně vyhlášky 238/2011 Sb., o stanovení hygienických požadavků na koupaliště, sauny a hygienické limity písku v pískovištích venkovních hracích ploch – poslední stav k 7.5.2012



# TERÉNNÍ EXPERIMENT SPOLEČNÉHO ODBĚRU VZORKŮ LABE VALY 2011 JAKO PŘÍKLAD ZABEZPEČENÍ KVALITY ODBĚRŮ A ANALÝZ V RÁMCI MEZINÁRODNÍHO PROGRAMU MĚŘENÍ LABE

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

Vzájemná porovnatelnost dat a jejich dobrá kvalita je základním předpokladem pro kvalitní monitoring povrchových vod v mezinárodním povodí řeky Labe, který by měl odrážet skutečný stav hydrosféry. Tato data představují na úrovni Mezinárodní komise pro ochranu Labe (MKOL) základní databázi pro hodnocení stavu a vývoje jakosti hydrosféry v labském povodí. Opatření na zabezpečení kvality vzorkování a analýz jsou nedílnou součástí činnosti laboratoří, které jsou zapojeny do Mezinárodního programu měření Labe a které pracují podle evropských standardů a norem (zejm. EN ISO 17025/2005). Vedle zajišťování kvality výsledků zkoušek vnitřní formou kontroly („internal quality control“) a vnější formou kontroly na národní úrovni („external quality control“) mají pro laboratoře zapojené do Mezinárodního programu měření Labe velký význam společná opatření na zabezpečení kvality. V minulosti se jednalo zejména o společnou účast v okružních rozbořech, kde se však zpravidla analyzují uměle připravené modelové vzorky, které nemusejí přesně odrážet reálnou matici povrchových vod a sedimentů. Proto se v rámci MKOL od počátku měření prováděla srovnání výsledků laboratoří na reálných vzorcích, např. pravidelné porovnávání výsledků stanovení sledovaných ukazatelů v hraničním profilu Labe-Hřensko/Schmilka mezi laboratořemi, která tato stanovení rutinně zajišťují v rámci mezinárodního programu měření. Tato porovnávání byla příležitostně rozšířena i o další prizvané laboratoře. V roce 2009 proběhl poprvé terénní experiment společného odběru vzorků vody z Labe v Magdeburgu. 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 by se měl stát jedním ze základních opatření na zabezpečení kvality výsledků v rámci Mezinárodního programu měření Labe. Tento experiment lze současně chápat i jako vhodnou formu k prokázání způsobilosti laboratoří k provádění odběrů a analýz na koncentračních úrovních a v maticích, které jsou relevantní pro sledování jakosti povrchových vod, což má přímou vazbu na aplikaci evropských směrnic 2000/60/ES, resp. 2009/90/ES.

## 2. TERÉNNÍ EXPERIMENT SPOLEČNÉHO ODBĚRU VZORKŮ VODY Z LABE – VALY 2011

### 2.1. Všeobecné informace o realizaci akce

Pořadatelem 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 měřicího profilu Mezinárodního programu měření Labe v blízkosti monitorovací stanice pod významným zdrojem znečištění (aglomerace města Pardubice včetně producentů odpadních vod z chemického průmyslu) tak, aby byla reálná šance postihnout více ukazatelů Mezinárodního programu měření Labe v reálně měřitelných koncentracích.

První den se konal 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 prvního terénního experimentu. Současně byly podány pokyny k provedení druhého 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 mostu v lokalitě Valy. 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 distribuován společný vzorek vody z Labe, který byl připraven pořadatelem. Z výsledků rozboru těchto dvou vzorků je možno odhadnout vliv vzorkování na výsledek stanovení pro jednotlivé laboratoře. Laboratořím byla rovněž distribuována dvojice reálných vzorků sedimentu, které byly připraveny pořadatelem – zmražený nativní vzorek sedimentu z této lokality, který byl odebrán dne 05.08.2012 a po homogenizaci

konzervován zmražením, a vymražený lyofilizovaný vzorek. Z výsledků rozboru těchto dvou vzorků je možno odhadnout vliv předúpravy vzorku sedimentu v jednotlivých laboratořích.

Experimentu se zúčastnilo celkem 21 českých a německých laboratoří, přičemž 16 laboratoří se zúčastnilo společného odběru a workshopu. Celkem 19 laboratoří si převzalo či obdrželo k analýze vzorky 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, Výzkumný ústav vodohospodářský apod.) s cílem zvýšit počet účastníků, a tím zvýšit vypovídací schopnost srovnávacího experimentu.

## 2.2. Volba ukazatelů a metody odběru a analýz

Rozsah sledovaných ukazatelů ve vodě vycházel z platného seznamu ukazatelů Mezinárodního programu měření Labe pro rok 2011. Ve vzorcích vody byly stanoveny teplota, kyslíkový stav, obsah solí, kyselost, živiny, těžké kovy/metaloidy, specifické organické látky (aromatické uhlovodíky, těžké chlorované uhlovodíky, chlorované benzeny, chlorované pesticidy, pesticidy obsahující dusík a biocidy, polycyklické aromatické uhlovodíky - PAU, syntetické organické komplexotvorné látky, organické sloučeniny cínu, haloethery, fenoxykyseliny, ftaláty, fenoly a chlorované fenoly, léčiva, nitrované aromatické uhlovodíky, perfluorované tenzidy a pesticid glyfosát s metabolitem AMPA). Na žádost laboratoří byl seznam doplněn o některé další pesticidy a metabolity (metazachlor, metazachlor ESA, metazachlor OA, terbutylazin) a léčiva (gabapentin, metformin, acetylaminoantipyrin, metoprolol, clarithromycin a tramadol).

Rozsah sledovaných ukazatelů ve vzorcích sedimentu rovněž vycházel z rozsahu ukazatelů Mezinárodního programu měření Labe pro rok 2011. Byly stanoveny organické látky - sumární ukazatele (TOC, AOX), těžké kovy/metaloidy a specifické organické látky (hexachlorbutadien, chlorované benzeny, chlorované pesticidy, polychlorované bifenyly, chlorované fenoly, polycyklické aromatické uhlovodíky, organické sloučeniny cínu, ftaláty, polybromované difenylethery, chloralkany a pesticid glyfosát s metabolitem AMPA). Sítováním byly získány frakce <2 mm, <63 μm a <20 μm. Pro stanovení kovů a metaloidů byly použity frakce <63 μm a <20 μm, 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.

## 2.3. Statistické vyhodnocení experimentu

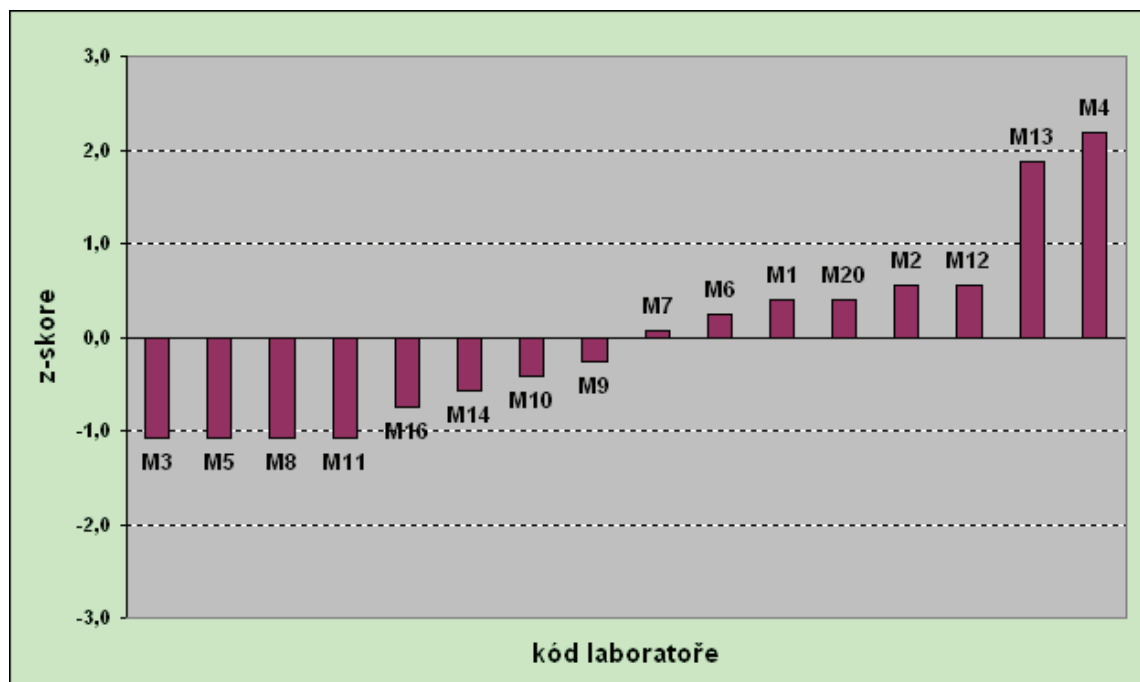
Pro vyhodnocení terénního experimentu byly využity standardní statistické postupy:

- 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  $\sigma$  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. Histogram slouží i k jednoduchému a přehlednému znázornění počtu laboratoří, distribuci výsledků a celkové úspěšnosti porovnání daného ukazatele v dané matici (viz obr.1).



Celková tvrdost (Ca+Mg) / Gesamthärte (Ca+Mg)	
počet laboratoří	16
rozpětí naměřených hodnot:	1,6 -1,8 mmol/l
průměr po vyloučení odlehlých hodnot:	1,67 mmol/l



Obr.č.1 Příklad histogramu z-skóre vs. kód laboratoře:

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 společný vzorek vody, který byl distribuován pořadatelem. Souhrnné tabulky jsou rovněž zpracovány pro zmražený celkový vzorek nativního sedimentu a pro lyofilizovaný vzorek sedimentu, vždy pro frakce <2 mm, <63 µm a <20 µm.

Tabelárně bylo rovněž zpracováno porovnání koncentrací kovů ve frakcích <20 µm a <63 µm v sedimentu lyofilizovaném i celkovém zmraženém daného parametrem F63/F20 (koncentrace kovu ve frakci <63 µm ku koncentraci kovu ve frakci <20 µm) vyjádřená v procentech.

#### 2.4. Vyhodnocení výsledků

Celkem bylo pro statistické vyhodnocení využito 3016 analytických výsledků, ze kterých bylo vyloučeno 50 odlehlých hodnot, tj. cca 1,6 %. V případě vzorků vody se jednalo o 1338 výsledků, ze kterých bylo vyloučeno 33 odlehlých hodnot, tj. 2,5 %. Podíl odlehlých výsledků u analýz vody byl shodný s vyhodnocením 1. společného experimentu z roku 2009. V případě vzorků sedimentů se jednalo o 1678 výsledků, ze kterých bylo vyloučeno 17 hodnot, tj. cca 1 %. Podíl odlehlých výsledků činil pouze 2,5 %.

Při hodnocení předběžných měření na profilu Valy 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 %, vyjimečně do cca 20 %. Vyšší hodnoty relativních směrodatných odchylek jsou patrné pro DOC (24,8%), fluoridy (30,2 %), nerozpuštěné látky (30,1%) a AOX (38,7 %). Relativně vysoká odchylka pro ukazatel AOX odpovídá výsledkům 1. společného odběru z roku 2009, kdy byl

tento ukazatel rovněž označen za problémový. Co se týče kovů a metaloidů, pohybují se relativní směrodatné odchylky pro celkový obsah v rozmezí od 5,6 % (Ba) do 40,6 % (Ni) a pro rozpuštěné formy v rozmezí od 9,4% (As) do 62,9 % (Zn). Rozdíly jsou ovlivněny různou koncentrační úrovní v reálném vzorku i různě velkými soubory naměřených dat, méně příznivá situace se jeví pro rozpuštěné obsahy kovů, kde jsou vyšší relativní směrodatné odchylky pro nižší průměrné nalezené hodnoty. V případě organických látek je situace ovlivněna skutečností, že se řada těchto látek v reálném vzorku nevyskytovala, resp. nálezy byly velmi nízké. Přesto bylo možno vyhodnotit 30 ukazatelů s relativními směrodatnými odchylkami v rozmezí od 8,3 % (terbutylazin) do cca 70 % (1,1,2-trichlorethen), přičemž pro většinu látek jsou odchylky do 50 %. Vyšší odchylka byla nalezena pouze pro iopromid (104,5 %). S ohledem na úroveň koncentrací v reálném vzorku lze tyto výsledky hodnotit jako velmi dobré.

Při sumárním porovnání výsledků analýz vody je možno konstatovat, že u většiny ukazatelů nebyly zjištěny významné rozdíly mezi průměrnými hodnotami z bodových vzorků, které si odebraly jednotlivé laboratoře, a průměrnými hodnotami, které stanovily jednotlivé laboratoře ve společném vzorku, který byl odebrán a distribuován pořadatelem. Relativní odchylky průměrných hodnot se pro základní ukazatele pohybovaly v rozmezí  $\pm 10$  %, v případě většiny kovů a metaloidů byly rovněž v intervalu  $\pm 10$  %, pro některé kovy (Cu, Zn, Cd, Cr, Co) byla tato odchylka větší, ale nepřesáhla  $\pm 35$  %. Rovněž porovnání relativních směrodatných odchylek pro jednotlivé ukazatele ukazuje, že až na ojedinělé výjimky nejsou patrné významné rozdíly a soubory jsou srovnatelné. Z toho lze usuzovat, že vliv vzorkování různými laboratořemi nemá negativní dopad na analytické výsledky a srovnatelnost dat.

Co se týče hodnocení výsledků analýz sedimentů, je možno konstatovat, že je relativně velmi dobrá shoda výsledků u celkového zmrazeného vzorku a u lyofilizovaného vzorku, a to jak při porovnání průměrných hodnot, tak relativních směrodatných odchylek. Z toho lze usuzovat, že předúprava vzorku sedimentu v jednotlivých laboratořích neovlivnila výsledné analytické hodnoty a přístupy laboratoří jsou srovnatelné.

Odchylky průměrných hodnot pro celkový vzorek vztažené na lyofilizovaný vzorek se pohybují pro zastoupení zrnitostních frakcí do 6 %, pro TOC je hodnota -21,7 %, pro ukazatel AOX -7,8 %, pro širokou škálu organických látek se pohybují zpravidla do  $\pm 20$  % a pro kovy a metaloidy do  $\pm 10$  %. Vyšší odchylky jsou výjimečné a nepřesahují 50 %, např. acenaften (+43,1 %) a PCB 118 (+30,1 %). Relativní směrodatné odchylky se pro zrnitostní složení, TOC, AOX a pro většinu organických ukazatelů v celkovém i lyofilizovaném vzorku pohybují do cca 50 %. Nejvyšší hodnoty byly získány pro o,p-DDD ve výši 80,7 % (celkový vzorek), resp. 85,2 % (lyofilizovaný vzorek). V případě kovů a metaloidů se relativní směrodatné odchylky pohybují od 10 % do 30 % pro frakci „ $<20 \mu\text{m}$ “, resp. od 10 % do 40 % pro frakci „ $<63 \mu\text{m}$ “.

Z vyhodnocených dat pro obsahy kovů a metaloidů v lyofilizovaném vzorku ve frakcích „ $<63 \mu\text{m}$ “ a „ $<20 \mu\text{m}$ “ 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 „ $<63 \mu\text{m}$ “ o cca 15 až 25 % nižší než ve frakci „ $<20 \mu\text{m}$ “. V případě stříbra byl nalezen rozdíl cca 40 %, pro vanad a uran byl naopak rozdíl pouze cca 5 % (viz příloha č.1).

### 3. ZÁVĚRY

Cílem společného odběru vzorků vody bylo statistické vyhodnocení výsledků analýz jednotlivých laboratoří se zahrnutím všech nutných pracovních kroků od vlastního odběru vzorku, úpravy vzorků v terénu, přepravy vzorků, jejich předúpravy v laboratoři až po vlastní analýzy a jejich vyhodnocení. Vzhledem k tomu, že zaměření experimentu na vzorky sedimentu bylo v této šíři zvoleno poprvé, byly vzorky sedimentu odebrány a připraveny jednotně pořadatelem a cílem společného experimentu bylo posoudit a statisticky vyhodnotit srovnatelnost laboratorních analýz a postupů pro pevné matrice včetně jejich předúpravy v laboratoři. Výsledky analýz kovů a metaloidů ve dvou různých zrnitostních frakcích byly využity pro ověření vzájemného poměru koncentrací analytů v těchto odlišných frakcích.

Do porovnání vzorků byl zahrnut celý výčet ukazatelů obsažených v Mezinárodním programu měření Labe, což v případě vodných vzorků představovalo 152 ukazatelů, ze kterých bylo možno statisticky vyhodnotit 80 ukazatelů (tj. 53 %), a v případě vzorků sedimentu 74 ukazatelů, ze kterých bylo možno statisticky vyhodnotit 52 ukazatelů (tj. 70 %). Ukazatele, které nebylo možno statisticky vyhodnotit, se v reálných vzorcích z lokality Valy 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.

Výsledky analýz vzorků potvrdily závěry 1. společného experimentu z roku 2009, který prokázal dobrou úroveň laboratoří zapojených do Mezinárodního programu měření Labe a efektivitu společných opatření k zabezpečení kvality práce těchto laboratoří a kvality jimi produkováných dat, což je jedním z předpokladů vzájemné porovnatelnosti dat v mezinárodním povodí Labe.

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. Celkově lze konstatovat, že experiment splnil svůj účel a byl přínosný. V souladu s doporučeními skupiny expertů SW-MKOL a setkání hydroanalytiků se uskuteční další společný experiment v září 2013 na profilu Mulde-Dessau, přičemž rozsah porovnávaných ukazatelů bude upraven podle aktuálních potřeb a podle relevance výskytu látek ve vzorkované lokalitě.

**Příloha č.1 Tabulka porovnání koncentrací kovů ve frakcích**

			Frakce: < 20 µm	Frakce: < 63 µm	F63/F20 %
S 5.	Těžké kovy/metaloidy	-			
S 5.1.	Rtut', Hg	mg/kg	1,09	0,85	78,0
S 5.2.	Měď, CU	mg/kg	87,2	69,8	80,0
S 5.3.	Zinek, Zn	mg/kg	492	380	77,2
S 5.4.	Mangan, Mn	mg/kg	788	670	85,0
S 5.5.	Železo, Fe	mg/kg	33800	28300	83,7
S 5.6.	Kadmium, Cd	mg/kg	1,85	1,44	77,8
S 5.7.	Nikl, Ni	mg/kg	44,0	36,7	83,4
S 5.8.	Olovo, Pb	mg/kg	73,6	55,7	75,7
S 5.9.	Chrom, Cr	mg/kg	124	97,1	78,3
S 5.10.	Arsen, As	mg/kg	21,9	18,1	82,6
S 5.11	Bor, B	mg/kg	43,8	31,9	72,8
S 5.12.	Vanad, V	mg/kg	61,1	57,3	93,8
S 5.13.	Kobalt, Co	mg/kg	16,1	13,1	81,4
S 5.14	Baryum, Ba	mg/kg	363	285	78,5
S 5.15	Beryllium, Be	mg/kg	2,47	1,96	79,4
S 5.16	Stříbro, Ag	mg/kg	4,71	2,85	60,5
S 6.17.3.	Uran, U	mg/kg	2,32	2,24	96,6



**Obr.č. 2 Účastníci společného odběru**



**Obr.č. 3 Společný odběr z mostu v profilu Labe - Valy**

# ZKOUŠENÍ ZPŮSOBILOSTI – VZORKOVÁNÍ SEDIMENTŮ

Alena Nižnanská<sup>a)</sup>, Vladimíra Bryndová<sup>b)</sup>, Pavel Kořínek<sup>a)</sup>

<sup>a)</sup>CSlab spol. s r.o., Bavorská 856, 155 00 Praha 5, e-mail: cslab@cslab.cz

<sup>b)</sup>Laboratoř MORAVA s.r.o., Oderská 456, 742 13 Studénka, e-mail: bryndova@laborator-morava.cz

## ÚVOD

Společnost CSlab spol s r.o. byla založena 29. prosince 2003 jako Centrum služeb laboratořím. Specializujeme se na služby pro zkušební analytické laboratoře, které se zabývají analýzami složek životního prostředí, odběry vzorků. Další činností je vzdělávání pracovníků laboratořím. Pro pořádání programů zkoušení způsobilosti (PT - proficiency testing) v oblasti fyzikálně-chemických a chemických zkoušek vzorků vod, ovzduší, zemin, sedimentů, kalů, odpadů, mikrobiologických a biologických zkoušek vod, ekotoxických testů, vzorkování vod, sedimentů, kalů a odpadů a senzorické analýzy vody je společnost držitelem Osvědčení o akreditaci pro poskytovatele zkoušení způsobilosti č. 7003 vydaného Českým institutem pro akreditaci, o.p.s. dle normy ČSN EN ISO/IEC 17043. Zkoušení způsobilosti (PT) je vyhodnocení výkonnosti účastníka vůči předem stanoveným kritériím pomocí mezilaboratorního porovnávání [1]. Jedná se tedy o externí kontrolu kvality analýz a odběru prováděných laboratořemi.

Cílem PT je vyhodnocení výkonnosti laboratořím u zkušebních postupů, identifikace problémů v laboratořích, stanovení efektivnosti a srovnatelnosti zkušebních nebo měřících metod, poskytnutí další důvěryhodnosti laboratoře pro její zákazníky, identifikace rozdílů mezi laboratořemi, vzdělávání zúčastňujících se laboratořím a validace deklarovaného odhadu nejistoty.

U programů vzorkování se jedná i o porovnání odběrových technik jednotlivých vzorkovacích skupin, porovnání výsledků analýz odebraných vzorků, zjištění případných nedostatků při odběrech. Účast v těchto PT vede k harmonizaci technik odběrů a ke zlepšování práce jednotlivých odběrových skupin.

V tomto příspěvku se budeme zabývat PT/S/SE/1/2012 - vzorkování sedimentů. CSlab spol. s r.o. při organizování tohoto zkoušení vychází z legislativních předpisů a technických norem.

## ZÁKLADNÍ INFORMACE

Program zkoušení způsobilosti PT/S/SE/1/2012 – Vzorkování sedimentu probíhal 24. a 25. 9. 2012 v obci Slavibor – horní tok Moravské Dyje. Odběr vzorku sedimentu byl proveden z vytýčeného území z hloubky přibližně 30 cm za účasti 11 odběrových skupin. Tato akce se uskutečnila díky spolupráci s Povodím Moravy, s.p.

Cílem zkoušení způsobilosti vzorkování sedimentu je zajistit možnost porovnat práci jednotlivých odběrových skupin, monitorovat úroveň práce v této oblasti činnosti a porovnat výsledky analýz vzorků odebraných účastníky. PT/S/SE/1/2012 bylo první porovnání v této oblasti.

## REALIZACE ZKOUŠENÍ ZPŮSOBILOSTI

PT/S/SE/1/2012 sestával z těchto částí:

- I. Posouzení připravenosti odběrových skupin (OS) a laboratořím k provedení odběru vzorku. Připravenost zde bylo myšleno technické vybavení, zajištění bezpečnosti, vhodnost a existence potřebné dokumentace (plán, postupy, záznamy) a teoretické znalosti odběrových skupin.
- II. Vlastní provedení odběru sedimentu pro stanovení ukazatelů v deklarovaném rozsahu a hodnocení podmínek transportu vzorku do laboratoře.

## CELKOVÉ ZHODNOCENÍ PRÁCE ODBĚROVÝCH SKUPIN

### Dokumentace odběru

Účastníci měli s sebou dokumentaci odběru v požadovaném rozsahu. V rámci posuzování dokumentace byla věnována pozornost aktualizaci SOP jednotlivých OS, dále plánům vzorkování a záznamům o odběrech. Větší rozdíly byly konstatovány v úrovni zpracování plánů vzorkování a odběrových protokolů/záznamů o odběru. Celková úroveň dokumentace vzorkování sedimentu byla hodnocena jako dobrá. Dokumentaci předložilo jedenáct OS.

Dvě OS neměly revidovaný SOP nebo revize byla starší. Doporučuje se, aby v SOP byly zapracovány relevantní předpisy (např.: ČSN ISO 14 899; Metodický pokyn MŽP ČR ke vzorkování odpadů- Věstník MŽP ČR č. 6/2008; ČSN EN ISO 5667-3; AHEM 1/2008), Vyhláška Ministerstva zemědělství č. 257/2009 Sb., Příloha č. 9 z roku 2009 Zákona o odpadech č.185/2001 Sb.).



Dvě OS neměly v SOP zpracovány zásady bezpečnosti práce.

Plány vzorkování mělo devět OS, jedna OS dodala plán později, jedna dodala průvodku.

Záznam / Protokol o odběru vzorku měly všechny OS.

V plánech a protokolech o vzorkování chyběly některé položky. Upozorňujeme na metodické pokyny Českého institutu pro akreditaci, o.p.s. MPA 10 -01-05 (Změnový list 01/11 a 01/12).

#### **Technické vybavení/odběrová zařízení**

Většina OS požívala pístový vzorkovač (7OS), dvě OS drapák, jedna OS rýč a jedna OS jádrový vzorkovač.

Všechny OS uvedly, že údržbu vzorkovacího zařízení provádějí (mytím), ale jen pět OS zaznamená údržbu vzorkovacího zařízení.

#### **Odběr pro stanovení kovů**

Odběr pro stanovení kovů do plastové vzorkovnice provedlo devět OS a dvě OS do skleněné vzorkovnice v souladu s požadavky norem bez závad.

#### **Odběr pro stanovení organických látek**

Odběr pro stanovení organických látek do skleněné vzorkovnice provedlo všech devět OS v souladu s požadavky norem bez závad, pro stanovení TOL do vialek.

#### **Využívání prvků kontroly kvality**

Všechny OS využívaly prvky kontroly kvality, a to terénní duplicitní vzorky. C007 prvky kontroly kvality neměla popsáno v SOP.

#### **Transport vzorků**

Účastníci měli k dispozici termoboxy s chladicími vložkami. Jedna laboratoř byla vybavena chladícím vozem. Měření teploty během transportu vzorků neprováděla tři OS.

#### **Obratnost při práci a týmová spolupráce**

Významná neobratnost při práci nebyla konstatována, týmová spolupráce byla ve většině případů velmi dobrá.

#### **VÝSLEDNÉ HODNOCENÍ OS**

Úspěšnost jednotlivých OS v PT/S/SE/1/2012 – Vzorkování sedimentů byla vyhodnocena na základě údajů uvedených v kontrolním listu a odběrovém protokolu/záznamu o odběru.

#### **PŘÍKLADY ZÁVAŽNÝCH NEDOSTATKŮ (DŮVOD PRO NEÚSPĚŠNOU ÚČAST V TOMTO PT)**

1. Obecně – použití nevhodné nebo neoznačené vzorkovnice, odběr nedostatečného objemu vzorku pro požadovaný rozsah stanovení, významná neobratnost při práci.
2. Transport odebraných vzorků – bez zajištění odpovídajícího způsobu chlazení (min. termobox s chladicími vložkami), doporučuje se monitorovat teplotu během transportu.
3. Dokumentace – nevypracování plánu, neexistence SOP pro odběr vzorků, odběrový protokol/záznam o odběru nevyhovující danému účelu (nesplňující požadavky normy).
4. Nevhodná technika odběru – nezohlednění specifik odběrového místa do plánu vzorkování, nevhodné odběrové zařízení.

#### **VÝSLEDKY ODBĚRU 24. 9. 2012**

24. 9. 2012 se hodnotila práce odběrových skupin podle kontrolního listu a hodnotil se rozsah odběru.

Obecně lze konstatovat dobrou připravenost a znalosti odběrových skupin. Každá vzorkovací skupina obdržela certifikát o účasti na vzorkování s výčtem pracovníků, kteří se ho zúčastnili, a rozsahem odebíraných ukazatelů. Vyhodnocení posuzování uvádí tabulka 1.

#### **VÝSLEDKY ODBĚRU 25. 9. 2012**

Statisticky byly hodnoceny ukazatele po odběru 25. 9. 2012. Vzhledem k nízkým koncentračním úrovním některých stanovovaných analytů nebyly stanoveny vztažné hodnoty. Dalším důvodem nestanovení vztažné hodnoty byl rozptýl stanovení analytů (např. suma uhlovodíků C<sub>10</sub>-C<sub>40</sub>). Každá odběrová skupina dostala k analytickému zpracování kontrolní vzorek sedimentu pro stanovení kovů připravený přímo v terénu poskytovatelem PT (mokrý, v terénu homogenizovaný sediment z téže lokality).



Obr. 1: Odběr vzorků v lokalitě Slaviboř

Tabulka 1: Vybrané informace z vyhodnocení práce odběrových skupin

PROVEDENÍ ODBĚRU	Počet OS / $\Sigma$ OS	%
<b>Odběrové zařízení</b>		
- ryč	1 / 11	9
- drapák	2 / 11	18
- pístový vzorkovač	7 / 11	64
- jádrový, trubicový vzorkovač	1 / 11	9
OS provádí údržbu vzorkovacího zařízení	11 / 11	100
OS zaznamenává údržbu vzorkovacího zařízení	6 / 11	55
OS provádí úpravu vzorku v terénu	11 / 11	100
OS provádí homogenizaci mícháním (kromě těkavých organických látek)	11 / 11	100
<b>Způsob označení vzorkovnic</b>		
- označeny v laboratoři	10 / 11	91
- označeny v terénu	1 / 11	9
<b>Odběr pro kovy</b>	11 / 11	100
- plastové vzorkovnice (plastový kyblík – 1 OS)	9 / 11	81
- skleněné vzorkovnice	2 / 11	19
<b>Odběr pro organické látky</b>	9 / 11	82
- skleněná vzorkovnice (pro TOL vialky)	9 / 9	100
<b>Odběr pro ekotoxikologie – plastový kyblík</b>	1 / 11	9
<b>Odběr pro mikrobiologii – plastový sáček</b>	1 / 11	9
<b>Kontrola kvality odběru</b>	11 / 11	100
Kontrolu kvality OS neprovádí	0 / 11	0
Využívané prvky kontroly kvality odběru		
- terénní duplicitní vzorky	11 / 11	100
- opakovaný odběr	0 / 11	0
- kontrolní transportní vzorky (vozí standard, CRM)	0 / 11	0

## STATISTICKÉ ZPRACOVÁNÍ VÝSLEDKŮ

A1. Vyhodnocení výsledků zkoušek způsobilosti je navrženo tak, aby odpovídalo schématu pokusu s jednoduchými úrovněmi posuzovaného ukazatele se dvěma opakováními (ČSN ISO 5725). Pro statistické zpracování výsledků je použit Cochranův test, který je testem vnitrolaboratorních variabilit, a Grubbsův test, který je testem mezilaboratorní variability. Kódová čísla laboratoří, které dodají odlehlé výsledky, jsou označeny dvěma hvězdičkami a jsou vyloučeny z dalšího zpracování. Vybočené výsledky, které jsou označeny jednou hvězdičkou, jsou do dalšího zpracování zahrnuty.

Z dodaných výsledků byl vypočítán aritmetický průměr, směrodatná odchylka za podmínek opakovatelnosti  $s_r$  nebo reprodukovatelnosti  $s_R$ , směrodatná odchylka mezi laboratořemi  $s_L$  a relativní chyba u všech ukazatelů a účastníků vzhledem ke vztažné hodnotě.

A2. Pro hodnocení byla také použita norma ISO 13528 Statistical methods for use in proficiency testing by interlaboratory comparisons, Ženeva 2005, ANNEX B. Byl vypočítán robustní průměr a robustní směrodatná odchylka. Pro vyloučení odlehlých hodnot byl použit Hamplův test.

### B. Určení vztažné hodnoty

Vztažná hodnota nebyla určena pro malý počet účastníků a velký rozptyl výsledků. Statisticky byly hodnoceny ukazatele PAU, AOX,  $\gamma$ -HCH, p,p'-DDE, p,p'-DDT, kovy - vlastní odběr, kovy - kontrolní odběr. Ostatní ukazatele nebyly statisticky hodnoceny pro nízkou koncentraci analytu.

### Výsledky stanovení kovů

Při porovnání analýz kovů u vzorku, které si odebrali účastníci sami a kontrolního vzorku lze konstatovat následující závěry:

Rozdíl mezi robustními průměry u obou vzorků jsou do 10 %, kromě Ba rozdíl 30 %, Cd rozdíl 50 %.

Rozdíl mezi aritmetickými průměry jsou do 10 %, kromě As 19 %, Ba 23 %, Cd 20 %.

As: C062 vykazuje vyšší výsledky u obou stanovení, C159 zase nižší u obou stanovení.

Ba, Be, Cd, Co, Cr, Ni, Pb, V, Zn : Rozptyl výsledků je ovlivněn chybami analýz (většinou účastníci mají vyšší či nižší výsledky u obou typů vzorků).

Cu: Rozptyl výsledků je ovlivněn chybami vzorkování i analýz. U Pb a Zn je ovlivnění dost výrazné.

### Stanovení uhlovdíků C<sub>10</sub> – C<sub>40</sub>

Ukazatel nebyl statisticky vyhodnocen pro velký rozptyl výsledků a mnoho výsledků bylo uvedeno pod mezí stanovitelnosti. Výsledky uvádí následující tabulka.

**Tabulka 2: - výsledky stanovení uhlovdíků C<sub>10</sub>-C<sub>40</sub>**

Kód laboratoře	Uhlovdíky C <sub>10</sub> – C <sub>40</sub> [mg/kg]
C007	30,5
C041	542
C047	< 100
C046	< 15
C030	< 100
C188	< 15
C266	< 15

### NEJISTOTY

Účastníci mohli do protokolu uvést vedle svého výsledků i rozšířenou nejistotu svého stanovení. Informace uvádí tabulka č. 3.

Průměrná rozšířená nejistota všech výsledků je 22 %. Uvedené hodnoty nejistot u jednotlivých ukazatelů tohoto porovnání ve srovnání s hodnotami nejistot získaných z chemických programů jsou podobné.

Tyto výsledky byly porovnány s hodnotami vypočítanými v rámci úkolu programu rozvoje metrologie a lze konstatovat jejich soulad.



**Tabulka 3: Hodnoty a rozšířené nejistoty v PT/S/SE/1/2012  
(výsledky analýz odběru 25. 9. 2012 stanovené v laboratoři)**

Ukazatel/jednotka	Počet	Průměr	Průměr U <sub>lab</sub>	Průměr U <sub>lab</sub> v %	Minim. U <sub>lab</sub>	Minim. U <sub>lab</sub> v %	Maxim. U <sub>lab</sub>	Maxim. U <sub>lab</sub> v %	
Antracen	[µg/kg]	7	30	7	23,3	2	6,7	18	60,0
Benzo[a]anthracen	[µg/kg]	7	187	45	24,1	15	8,0	95	50,8
Benzo[a]pyren	[µg/kg]	7	158	39	24,7	11	7,0	95	60,1
Benzo[b]fluoranthen	[µg/kg]	7	192	48	25,0	12	6,3	152	79,2
Benzo[g,h,i]perylene	[µg/kg]	7	108	29	26,9	9	8,3	60	55,6
Benzo[k]fluoranthen	[µg/kg]	7	82	19	23,2	7	8,5	53	64,6
Fluoranthen	[µg/kg]	7	480	113	23,5	35	7,3	270	56,3
Fenanthren	[µg/kg]	6	137	35	25,5	13	9,5	100	73,0
Chrysen	[µg/kg]	7	159	42	26,4	11	6,9	100	62,9
Indeno[1,2,3-c,d]pyren	[µg/kg]	7	98	25	25,5	13	13,3	40	40,8
Naftalen	[µg/kg]	5	97	25	25,8	7	7,2	60	61,9
Pyren	[µg/kg]	7	404	104	25,7	27	6,7	272	67,3
γ-HCH	[µg/kg]	3	2,0	0,5	25,0	0,5	25,0	0,5	25,0
p,p-DDE	[µg/kg]	3	2,1	0,5	23,8	0,5	23,8	0,6	28,6
p,p-DDT	[µg/kg]	3	3,5	0,9	25,7	0,4	11,4	1,5	42,9
AOX	[mg/kg]	6	20,2	3,8	18,8	1,3	6,4	6,1	30,2
As	[mg/kg]	9	4,23	1,03	24,3	0,48	11,3	2,75	65,0
Be	[mg/kg]	8	0,65	0,13	20,0	0,06	9,2	0,17	26,2
Ba	[mg/kg]	7	138,58	27,59	19,9	6,70	4,8	55,70	40,2
Cd	[mg/kg]	5	0,153	0,031	20,3	0,031	20,3	0,031	20,3
Co	[mg/kg]	8	8,64	1,67	19,3	0,62	7,2	2,84	32,9
Cr	[mg/kg]	9	25,5	4,8	18,8	2,6	10,2	6,2	24,3
Cu	[mg/kg]	9	13,3	2,6	19,5	1,7	12,8	6,1	45,9
Ni	[mg/kg]	9	18,7	3,8	20,3	1,8	9,6	6,6	35,3
Pb	[mg/kg]	9	10,35	2,09	20,2	0,78	7,5	3,45	33,3
V	[mg/kg]	9	30,0	6,6	22,0	3,1	10,3	12,3	41,0
Zn	[mg/kg]	9	80,7	15,8	19,6	6,0	7,4	27,4	34,0
Hg	[mg/kg]	8	0,022	0,004	18,2	0,001	4,5	0,007	31,8
As (kontrolní vzorek)	[mg/kg]	8	3,43	0,78	22,7	0,45	13,1	1,69	49,3
Be (kontrolní vzorek)	[mg/kg]	7	0,70	0,14	20,0	0,06	8,6	0,19	27,1
Ba (kontrolní vzorek)	[mg/kg]	6	169,83	33,37	19,6	10,55	6,2	58,59	34,5
Cd (kontrolní vzorek)	[mg/kg]	5	0,183	0,036	19,7	0,020	10,9	0,046	25,1
Co (kontrolní vzorek)	[mg/kg]	7	9,21	1,78	19,3	0,64	6,9	2,94	31,9
Cr (kontrolní vzorek)	[mg/kg]	8	27,7	5,2	18,8	2,4	8,7	6,8	24,5
Cu (kontrolní vzorek)	[mg/kg]	8	13,7	2,6	19,0	1,4	10,2	6,3	46,0
Ni (kontrolní vzorek)	[mg/kg]	8	20,4	4,2	20,6	1,7	8,3	6,7	32,8
Pb (kontrolní vzorek)	[mg/kg]	8	10,29	2,01	19,5	0,81	7,9	3,04	29,5
V (kontrolní vzorek)	[mg/kg]	8	29,4	6,1	20,7	2,5	8,5	12,6	42,9
Zn (kontrolní vzorek)	[mg/kg]	8	87,8	16,9	19,2	6,4	7,3	29,5	33,6
Hg (kontrolní vzorek)	[mg/kg]	7	0,021	0,004	19,0	0,001	4,8	0,007	33,3

Výpočet nejistot odběru a stanovení byl dále zpracován v rámci Programu rozvoje metrologie 2012 Úřadu pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví č. VIII/7/2012. Jako příklad uvádíme výsledky nejistoty stanovení a odběru polyaromatických uhlovodíků a návrh celkové rozšířené nejistoty pro limitní hodnoty uvedené v příloze č. 9 zákona 185/2001 Sb. Návrh celkové rozšířené nejistoty pro limitní hodnoty byl zpracován v programu RANOVA (robustní ANOVA) a pomocí mocninné regrese s využitím dat naměřených laboratořemi v PT pořádaných firmou CSLab s.r.o. v průběhu posledních 7 let – příklady uvádí tabulka č. 4 a 5.

**Tabulka 4: Výsledky výpočtu rozšířených nejistot pro polyaromatické uhlovodíky (odebrané vzorky)**

analyt	koncentrační úroveň (mg.kg <sup>-1</sup> )	U' celková	U' odběru	U' analýzy
antracen	0,030	25,7	19,95	16,2
benzo(a)antracen	0,187	23,7	18,43	14,9
benzo(a)pyren	0,158	25,3	20,22	15,2
benzo(b)fluoranthen	0,122	24,5	16,51	18,1
benzo(g,h,i)perylene	0,108	27,4	22,99	14,9
benzo(k)fluoranthen	0,082	23,1	13,28	18,9
fluoranthen	0,380	23,3	18,55	14,1
fenanthren	0,137	24,1	18,2	15,8
chrysen	0,159	24,4	16,58	17,9
indeno(1,2,3-cd)pyren	0,098	26,2	20,10	16,8
naftalen	0,097	25,4	15,4	20,2
pyren	0,404	26,4	19,94	17,3

**Tabulka 5: Výsledky výpočtů programem RANOVA**

analyt	limitní hodnota *	U' celková	R – hodnota spolehlivosti
Zn	600	13,2	0,9782
Ni	80	12,7	0,9891
Pb	100	14,0	0,9822
As	30	18,9	0,9526
Cu	100	15,0	0,9867
Hg	0,8	19,1	0,9672
Cd	2,5	13,9	0,9723
V	180	14,1	0,9831
Co	30	13,2	0,9876
Ba	600	16,2	0,9622
Be	5	15,7	0,9538
AOX	30	16,4	0,9702
uhlovodíky C <sub>10</sub> -C <sub>40</sub>	300	18,2	0,9934
trichlorethylen	0,05	22,4	0,9478
tetrachlorethylen	0,05	16,9	0,9632
BTEX	0,4	21,4	0,9412
PAU	6	17,3	0,9699
PCB	0,2	17,2	0,9787

\* Limitní hodnota dle přílohy č. 9 zákona 185/2001Sb. (novela z ledna 2009) v mg.kg<sup>-1</sup> sušiny

## ZÁVĚR

Jedná se o první PT v oblasti vzorkování sedimentů, jehož cílem bylo monitorování úrovně prováděných odběrů. Účastníci PT/S/SE/1/2012 prokázali ve většině případů velmi dobrou odbornou připravenost, vhodné technické vybavení pro provedení odběru. Veškeré připomínky slouží jako podklad pro zlepšení a sjednocení techniky odběrů sedimentů. Jako stěžejní lze pro reprezentativní odběr vzorku sedimentu považovat vhodné stanovení účelu vzorkování a z toho vyplývající příprava plánu vzorkování. Bez těchto dvou podkladů je rozptyl výsledků stanovení podstatně vyšší.

Dalším výstupem programu je určení maximální celkové nejistoty pro jednotlivé stanovované ukazatele, výpočet nejistoty odběru a stanovení v laboratoři – řešeno v rámci úkolu Programu rozvoje metrologie 2012 Úřadu pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví č. VIII/7/2012. Další informace lze nalézt na webových stránkách ÚNMZ <http://www.unmz.cz/urad/metrologie-v-chemii>. Na základě experimentu lze stanovit maximální nejistotu použitou v rámci legislativních požadavků na 25 (30) % naměřené hodnoty.

## LITERATURA

- [1] ČSN EN ISO/IEC 17043 Posuzování shody – Všeobecné požadavky na zkoušení způsobilosti, ÚNMZ, 2010
- [2] Nižnanská, A. – Bryndová, V. – Kořínek, P.: Zpráva ze zkoušení způsobilosti CSLab s r.o. Praha PT/S/SE/1/2012.



# VYUŽITÍ MOBILNÍ APLIKACE PŘI ODBĚRECH VZORKŮ

Zdenka Boháčková

*Vodárenská akciová společnost, a.s., Soběšická 820/156, 638 01 Brno  
Zdenka.Bohackova@vastd.cz*

## ABSTRAKT

V uplynulém roce byl ve spolupráci s firmou Software Solutions v laboratořích Vodárenské akciové společnosti dokončen vývoj aplikace sloužící k pasportizaci odběrných míst a dokumentování odběru vzorků pomocí mobilních prostředků. Firma Software Solutions je držitelem licence technologie TEMPUS. Tato technologie je vhodná pro práci v terénu protože podporuje sdílení a distribuci široké škály informací. TEMPUS TECHNOLOGIES se skládá z jednotlivých technologických komponent, v aplikaci jsou využívány TEMPUS TOUCH, TEMPUS HELPDESK.

## POPIS TECHNOLOGIE

TEMPUS TOUCH mobilní aplikace v mobilních prostředcích - „chytrých telefonech“ a tabletech, která umožňuje pořizovat informace z terénu a naopak získávat do terénu informace z databází. Záznam zahrnuje fotodokumentaci, polohopisné informace, textové i číselné údaje, grafické informace i hlasový záznam.

### Hlavní funkce TEMPUS TOUCH:

- elektronické formuláře
- fotodokumentace
- polohopisné údaje
- využití dat z jiných databázových systémů v terénu.

TEMPUS HELPDESK - desktopový klient pro správu, aktualizaci, sdílení a distribuci záznamů obsahuje široké možnosti třídění a vyhledávání informací. Rozsáhlým způsobem podporuje reportování hromadné práce se záznamy.

### Hlavní funkce TEMPUS HELPDESK

- zatřídění a zpracování záznamů
- integrace s jinými databázovými systémy
- reporting, výstupní sestavy.

## UŽITÍ APLIKACE

V rámci projektu vznikala databáze odběrných míst, obsahující jednotnou, ale co nejširší údajovou základu. Základ této databáze byl vytvořen s využitím číselníku míst odběru laboratorního informačního systému LIMS (LabSystém 6). Informace k odběrným místům byly přidávány pomocí mobilní aplikace. v průběhu odběru vzorků a ukládány v databázi odběrných míst.

Současně byla ověřena možnost využití aplikaci při dokumentaci vlastního odběru vzorku. Z LIMS byl do mobilního prostředku exportován požadavek na odběr vzorku včetně požadavku na terénní měření. Naměřené hodnoty vztahující se k odběru byly spolehlivě importovány společně s dalšími údaji zpět k danému vzorku do LIMS.

## ZÁVĚR

Aplikace významně usnadňuje orientaci vzorkařů v terénu a umožňuje jejich plnohodnotnou zastupitelnost. Všechny jevy na dané lokalitě jsou v průběhu odběru zdokumentovány, tyto záznamy jsou využívány také při interpretaci výsledků analýz. Přenosem dat terénních měření a jejich uložení v LIMS se zjednodušil příjem odebraných vzorků v laboratoři.

V mobilních prostředcích jsou rovněž uloženy aktuální dokumenty, které musí mít vzorkař v terénu přístupné - postupy a plány odběru, návody k odběrným zařízením apod..



Obr. 1 Náhled na obrazovku mobilní aplikace v tabletu

# STUDIUM STABILITY UKAZATELŮ ZÁKLADNÍHO CHEMICKÉHO ROZBORU ODPADNÍCH VOD

Jan Vilímeč

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

## ÚVOD

Vzorky odpadních vod se na rozdíl od vzorků pitné, podzemní či čisté povrchové vody vyznačují vysokým mikrobiologickým oživením a značným zatížením organickými látkami a živinami ve formě sloučenin dusíku a fosforu. Od této skutečnosti se odvíjí historický předpoklad, že vzorky odpadních vod jsou vysoce nestabilní, protože v nich neustále probíhají biologické procesy a koncentrace jednotlivých složek se tudíž mění. Jako hlavní způsob konzervace vzorků odpadní vody, který nepříznivě neovlivňuje navazující analýzy jednotlivých ukazatelů, se udává chlazení. V normě ČSN 75 7315 [1] je uveden požadavek na chlazení vzorku odpadní vody během odběru, po odběru, během dopravy a při krátkodobém skladování. V novele normy ČSN EN ISO 5667-3 [2] se u ukazatelů dusitanový a dusičnanový dusík v povrchové a odpadní vodě nově objevuje validovaná varianta stabilizace vzorků filtrací na místě odběru, pro níž se deklaruje stabilita vzorků 4 dny. Tyto varianty vycházejí z podkladů holandského výzkumného projektu [3], kde se uvádí pro dusitanový dusík po filtraci vzorku stabilita 4 – 7 dní, pro sumu dusitanového a dusičnanového dusíku dokonce až 14 dní. Postup validace vycházel z měření 0., 1., 2., 4., 7., 14., 21. a 28. den po odběru a filtraci vzorku, výsledky byly hodnoceny dle změn sledovaného parametru.

Tato práce nás přivedla na myšlenku ověřit stabilitu vzorků odpadních vod odebíraných automatickým chlazeným vzorkovačem, kde se vzorek po odběru uchovává v temnu při teplotě 4 °C. Za těchto podmínek jsou mikrobiologické procesy silně potlačeny a změny ve složení odpadních vod by nemusely být tak výrazné, jak se předpokládá. Jedním z dalších podpůrných podkladů o poměrně vysoké stabilitě vzorků odpadních vod jsou data z mezilaboratorního porovnání odběrů na ÚČOV Praha v roce 2003 [4], kdy se odebíraly 24 hodinové vzorky nátoku na aktivaci za mechanickým stupněm a byly porovnávány výsledky odběrů s chlazením vzorku a bez chlazení s nepříliš významnými rozdíly. Rovněž praktické zkušenosti s opakovaným přeměřováním vzorků odpadních vod uložených v lednici dva až tři dny po odběru svědčily o tom, že by se i výsledky nefiltrovaných chlazených vzorků odpadních vod neměly v tomto časovém rozmezí příliš měnit.

## METODIKA STUDIA STABILITY VZORKŮ ODPADNÍCH VOD

Ke studiu stability byly odebírány vzorky z nátoku na pražskou ÚČOV (surová odpadní voda za česlemi a lapákem šterku) a z odtoku (vyčištěná odpadní voda za dosazovacími nádržemi). V obou případech byly vzorky odebírány stacionárním chlazeným vzorkovačem ISCO 6700 FR, teplota chlazeného prostoru se udržuje na 3 °C ± 2 °C. Odběr vzorku typu C probíhal vždy od 0:00 do 24:00 h příslušného dne, následující ráno byl vzorek převezen do laboratoře a zde slit do příslušných vzorkovnic. Tento den pak byl dále značen jako den 1 a byly provedeny obvyklé analýzy. Ty byly opakovaně prováděny i v dalších třech dnech, čili ve 2., 3. a 4. den po odběru. Celkem bylo hodnoceno pro jednotlivé ukazatele 8 až 10 odběrů, podle zbývajícího množství vzorku. Z naměřených výsledků byla vždy spočítána průměrná hodnota za 3, resp. 4 dny, a relativní směrodatná odchylka (RSD) v % pro tento soubor výsledků, která se porovnávala s hodnotou rozšířené nejistoty stanovení daného ukazatele. Souhrnné výsledky pro ukazatele stanovené v odtoku z ÚČOV jsou uvedeny v tabulce 1, pro ukazatele stanovené v přítoku na ÚČOV v tabulce 2.

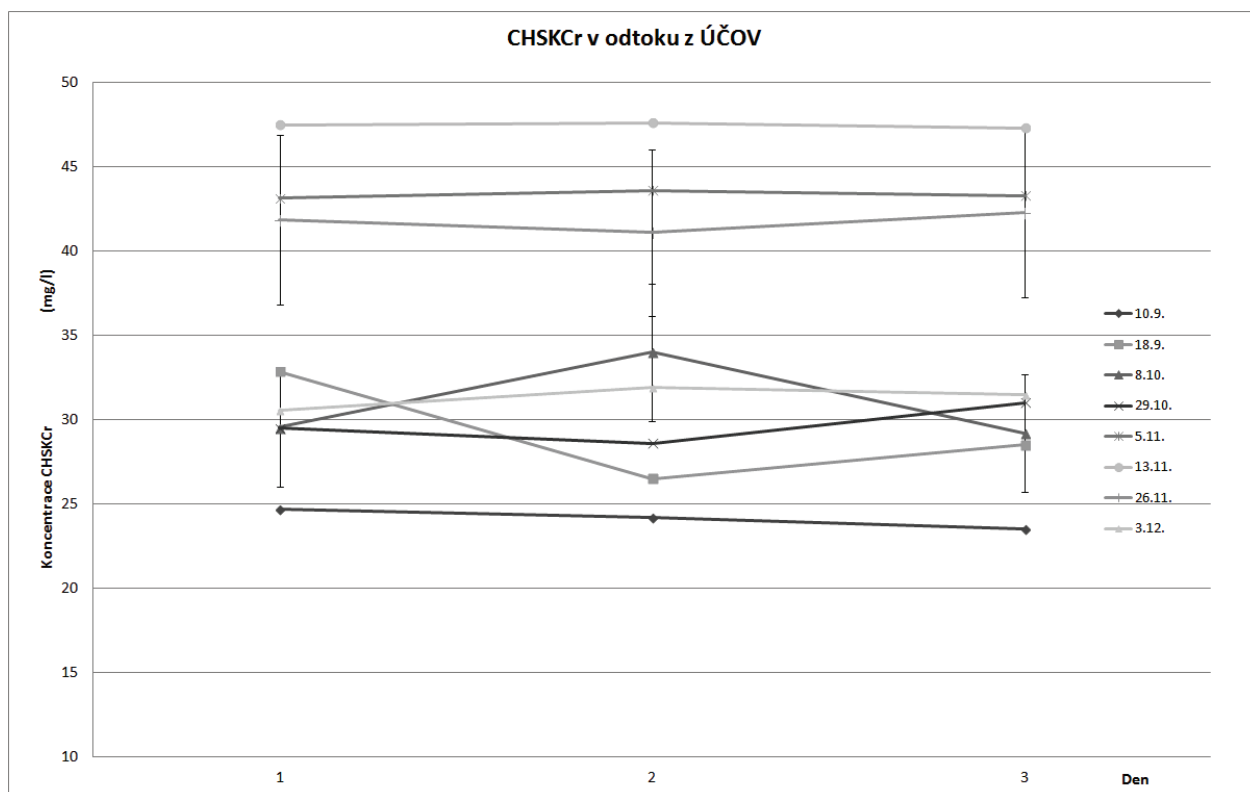
## VÝSLEDKY A DISKUSE

Tabulka 1 Výsledky stability vzorků z odtoku z ÚČOV

Ukazatel	Rozš. nej. měření (%)	Rozsah hodnot (mg/l)	RSD po 4 dnech (%)	RSD po 3 dnech (%)
CHSK <sub>Cr</sub>	12	23,5 – 47,6	0,96 – 12,6; průměr 5,5	0,32 – 11,1; průměr 3,9
BSK <sub>5</sub>	12	3,4 – 7,5	1,63 – 7,6; průměr 4,6	1,6 – 8,9; průměr 4,4
Nerozpuštěné látky	20	5 - 17	0 – 10; průměr 5,1	0 – 10; průměr 5,5
Rozpuštěné anorganické soli	10	332 - 552	1,03 – 2,6; průměr 1,8	1,02 – 3,1; průměr 1,8
Amoniakální dusík (N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> )	13	0,64 – 9,8	1,5 – 17,6; průměr 5,7	1,3 – 11,1; průměr 5,7
Dusitanový dusík (N-NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> )	13	0,10 – 2,0	1,1 – 12; průměr 5,6	1,1 – 12; průměr 5,5
Dusičnanový dusík (N-NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> )	12	9,8 – 15,9	0,94 – 4,2; průměr 2,2	0,4 – 4,6; průměr 2,0
Dusík celkový	8	12,5 – 27,0	0,7 – 1,7; průměr 1,17	0,80 – 2,08; průměr 1,1
Fosforečnanový fosfor (P-PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> )	12	0,21 – 1,99	0,55 – 5,08; průměr 2,4	0,48 – 5,7; průměr 2,15
Fosfor celkový	14	0,40 – 2,2	1,05 - 3,67; průměr 2,96	0,54 – 5,8; průměr 2,7
pH	0,2 abs. (při pH 7 2,9 %)	7,21 – 7,69	0,41 – 1,74; průměr 0,89	0,2 – 1,73; průměr 0,86
Konduktivita (mS/m)	5	69,3 – 105,7	0,07 – 1,21; průměr 0,49	0,08 – 1,41; průměr 0,40
Rozpuštěné látky	8	438 - 672	0,59 – 2,35; průměr 1,39	0,60 – 2,94; průměr 1,32
TOC	13	9,8 – 17,4	0,88 – 4,4; průměr 2,4	0,84 – 3,04; průměr 2,0
KNK <sub>4,5</sub> (mmol/l)	8	1,97 – 2,97	0 – 1,45; průměr 0,75	0 – 1,44; průměr 0,71
Aniontové tenzidy	15	0,07 – 0,67	1,76 – 9,69; průměr 6,9	1,95 – 10,5; průměr 7,1
Neiontové tenzidy	30	0,14 – 0,67	0,99 – 10,2; průměr 3,5	0,99 – 12,3; průměr 3,4
AOX	20	0,035 – 0,059	0 – 4,44; průměr 2,55	0 – 3,18; průměr 1,80

V tabulce 1 jsou prezentovány jednotlivé sledované ukazatele, rozšířená nejistota měření pro každý ukazatel, rozsah hodnot naměřených výsledků během celé kampaně (září – prosinec 2012), rozmezí hodnot relativní směrodatné odchylky jednotlivých sad měření a průměrná hodnota relativní směrodatné odchylky celého souboru měření pro období 4 resp. 3 dnů od odběru. Z výsledků je patrné, že pro ukazatele CHSK<sub>Cr</sub> a N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup> je maximální RSD pro období 4 dnů skladování vzorku na hranici rozšířené nejistoty ukazatele, pro 3 denní období je stabilita již lepší. Z dalších ukazatelů se maximální RSD blíží rozšířené nejistotě měření u dusitanového dusíku, což jistě není překvapivé. U všech ostatních ukazatelů byly hodnoty RSD významně nižší než rozšířená nejistota měření, to lze považovat za potvrzení dobré stability vzorků. Na obrázku 1 je ilustrativní znázornění výsledků pro CHSK<sub>Cr</sub> v odtoku, u bodů ze dvou nejvíce rozptýlených sad měření z 8.10. a 26.11. jsou doplněny chybové úsečky o délce odpovídající rozšířené nejistotě. Všechny měřené body leží v odpovídajících intervalech spolehlivosti, které se navzájem překrývají.





**Obrázek 1** Výsledky sledování stability vzorků z odtoku ÚČOV pro ukazatel CHSK<sub>Cr</sub>, období 10. 9. – 3. 12. 2013.

Chybové úsečky pro data z 8. 10. a 26. 11. zobrazují rozšířenou nejistotu stanovení  $\pm 12\%$ .

V tabulce 2 jsou obdobné údaje jako v tabulce 1 znázorněny pro vzorky přítoku na ÚČOV. Po 4 dnech je u některých ukazatelů přítoku výjimečně rozdíl výsledků vyšší než deklarovaná nejistota měření, proto byla jako maximální doba uchování vzorků ve vzorkovači do analýzy zvoleny 3 dny. Vzhledem k vyšším hodnotám koncentrací jsou zde v řadě případů ještě příznivější hodnoty RSD než u vzorků odpadních vod z odtoku. Pro dusitanový dusík nelze data vyhodnotit, protože pokud se naměří první den hodnota vyšší než mez stanovitelnosti, další den je již výsledek pod touto mezí. Proto se u N-NO<sub>2</sub><sup>-</sup> v přítoku budou výsledky udávat jen první den po odběru, další dny bude udáno nelze stanovit (hodnota tohoto ukazatele na přítoku je vesměs velmi nízká a v úhrnu představuje <0,1 % z celkového dusíku na přítoku, což je zanedbatelné). Pro dusičnanový dusík nebylo možné výsledky vyhodnotit, protože z 10 sad měření se v 8 případech pohybovaly naměřené hodnoty pod mezí stanovitelnosti. I zde je případné neuvedení výsledku zcela nerelevantní vůči obsahu anorganického i celkového dusíku v přítékající odpadní vodě.

Tabulka 2 Výsledky stability vzorků z přítoku na ÚČOV

Ukazatel	Nejistota měření (%)	Rozmezí hodnot (mg/l)	RSD po 4 dnech (%)	RSD po 3 dnech (%)
CHSK <sub>Cr</sub>	12	353 - 781	0,5 – 12,0; průměr 6,1	0,29 – 11,4; průměr 5,1
BSK <sub>5</sub>	12	200 - 436	4,2 – 13,4; průměr 8,9	1,97 – 12,1; průměr 7,1
Nerozpuštěné látky	20	248 - 542	0,9 – 3,3; průměr 2,0	0,38 – 3,9; průměr 1,97
Rozpuštěné látky	8	328 - 656	0,5 – 3,6; průměr 1,94	0,61 – 3,6; průměr 1,88
Rozpuštěné anorganické soli	10	298 - 540	0,59 – 3,55; průměr 2,15	0,59 – 3,63; průměr 2,2
Amoniakální dusík (N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> )	13	13,4 – 39,3	1,2 – 7,5; průměr 3,7	1,14 – 8,7; průměr 3,4
Dusitanový dusík (N-NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> )	13	---	Nelze vyhodnotit	Nelze vyhodnotit
Dusičnanový dusík (N-NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> )	12	---	Většina dat < 0,4	Většina dat < 0,4
Kjeldahlův dusík	15	35,1 – 72,7	0,59 – 2,69; průměr 1,36	0,49 – 1,95; průměr 1,13
Fosforečnanový fosfor (P-PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> )	12	1,67 – 3,9	1,51 – 8,43; průměr 4,4	1,51 – 5,1; průměr 3,5
Fosfor celkový	14	4,1 – 9,2	1,31 – 8,01; průměr 3,57	0,97 – 6,97; průměr 3,03
pH	0,2 abs. (při 7 2,9 %)	7,09 – 7,63	0,43 – 2,37; průměr 1,5	0,49 – 2,51; průměr 1,33
Konduktivita (mS/m)	5	63,9 - 124,1	0,25 – 0,84; průměr 0,47	0,31 – 0,66; průměr 0,47
TOC	13	96,5 - 227	1,79 – 11,0; průměr 3,9	0,78 – 5,9; průměr 3,2
KNK <sub>4,5</sub> (mmol/l)	8	3,4 – 6,5	0,39 – 0,76; průměr 0,53	0 – 0,83; průměr 0,48
Aniontové tenzidy	15	3,06 – 8,2	2,28 – 8,8; průměr 4,47	2,29 – 10,2; průměr 4,7
Neiontové tenzidy	30	1,2 – 2,5	0,8 – 6,18; průměr 3,6	0,8 – 6,51; průměr 3,4
AOX	20	0,07 – 0,12	0 – 8,91; průměr 4,70	0 – 9,79; průměr 4,4
Tuky a oleje	15	24 - 51	4,45 – 13,3; průměr 6,95	0 – 15,6; průměr 7,16

## ZÁVĚR

Na základě výsledků dlouhodobého sledování stability vzorků surové i vyčištěné odpadní vody z ÚČOV Praha lze rozhodnout, že i třetí den po odběru budou koncentrace výše uvedených ukazatelů ve vzorcích při uložení v chlazeném vzorkovači odpovídat situaci v den odběru. Například vzorky odebírané v pátek lze analyzovat v pondělí, aniž by byly hodnoty ukazatelů výrazně změněny. Výsledky validace doby uchovávání vzorků byly zaneseny do příslušných SOP a využívány pro sledování odpadních vod z ÚČOV. Vzhledem k různému charakteru vzorků na jiných ČOV je třeba zdůraznit, že tyto poznatky nelze mechanicky přenést na všechny typy odpadních vod, ale před aplikací na konkrétní případ je nutné je důkladně ověřit. Zajímavým bonusem této studie bylo i ověření platnosti odhadů rozšířené nejistoty, kde bylo ve většině případů potvrzeno, že by u reálných vzorků nemělo při opakovaných analýzách docházet k překročení avizované nejistoty měření.

**SEZNAM LITERATURY**

- [1] ČSN 75 7315 Jakost vod – Úprava vzorků odpadních vod před chemickou analýzou (2011).
- [2] ČSN EN ISO 5667-3 (75 7051). Kvalita vod – Odběr vzorků – Část 3: Konzervace vzorků vod a manipulace s nimi (2013).
- [3] Waterschap Groot Salland. *Validatie van conserveringstermijn van nitrite en nitraat+nitrite in oppervlaktewater en afvalwater* [Validation of preservation times of nitrite and nitrate+nitrite in surface water and waste water]. Waterschap Groot Salland, October 2003.
- [4] Zpráva z mezilaboratorního porovnání odběrů odpadních vod MPO-1-03. CSLab, Praha 2003.



# POROVNÁNÍ STANOVENÍ VYBRANÝCH IONTŮ METODOU CFA A DISKRÉTNÍ SPEKTROFOTOMETRIÍ

Jan Bednárek, Šárka Kolajová, Lenka Marhefková

*Povodí Ohře, státní podnik, odbor vodohospodářských laboratoří*

Při stanovení vybraných iontů metodou CFA nebo pomocí diskretní spektrofotometrie se zpravidla jedná o modifikované postupy vycházející z klasických spektrofotometrických metod. Při použití těchto analyzátorů se však pracuje s velmi malými objemy vzorků a činidel a je možno zpracovat velký počet vzorků v krátkém čase. Obdobně jako u klasických metod je postupným přidáváním činidel dosaženo převedení stanovovaného iontu do „barevně aktivní“ sloučeniny a intenzita vzniklého zbarvení se proměřuje spektrofotometricky při vhodné vlnové délce. Koncentrace sledovaného analytu je stanovena z kalibrační křivky – jedná se o závislost odezvy/absorbance na koncentraci analytu. V naší laboratoři jsme od roku 1998 používali osmikanálovou sestavu průtokového analyzátoru ALLIANCE, v roce 2011 jsme zakoupili diskretní spektrofotometr AQUAKEM 200. Naší snahou bylo prokázat, že oba analyzátoři pracují na obdobném principu, vycházejí ze stejných metod a poskytují srovnatelné výsledky. Navázání metod bylo vždy provedeno na normované metody (při zavádění metod na CFA nebyly příslušné normy k dispozici a navázání bylo provedeno na „klasické“ metody, při revalidacích potom na metody IC; při validacích diskretního spektrofotometru bylo ověření metod provedeno s využitím CFA nebo IC).

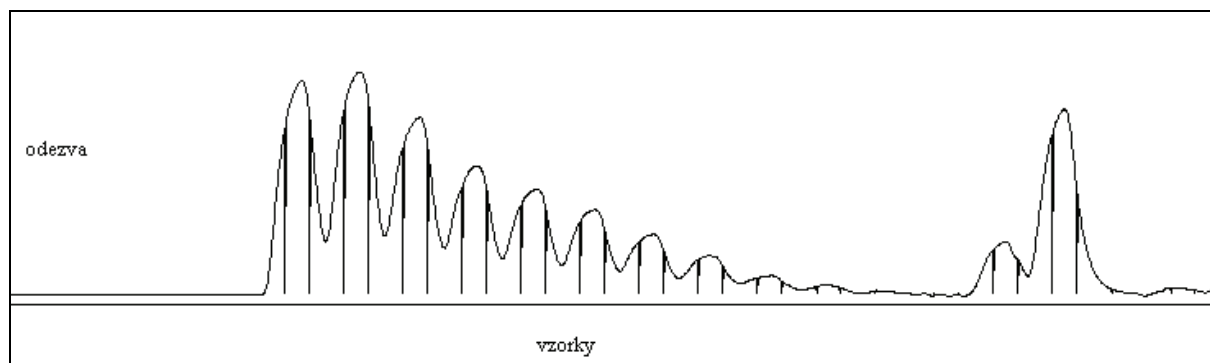


Obrázek č. 1: CFA a AQUAKEM 200 (vpravo)

## OBEČNÝ POPIS PRINCIPU STANOVENÍ CFA A DISKRÉTNÍM SPEKTROFOTOMETREM:

### Kontinuální průtokový analyzátor (CFA)

Pomocí peristaltického čerpadla jsou do systému vedeny roztoky reagentů (činidel) a vzorky. Jejich požadovaný vzájemný objemový poměr je zajištěn volbou vhodného vnitřního průměru hadiček. Doby potřebné pro promíchání, požadované reakce a správného načasování přidavku jednotlivých činidel se dosahuje vložením skleněných spirál do systému a zapojením vstupů jednotlivých činidel ve vhodné vzdálenosti od sebe. Do systému rovněž vstupuje dusík, který je použit jako nosný plyn a zároveň slouží k oddělení vzorků. V metodách, které používáme, je vzorek do systému vnášen po dobu 30 sekund, voda na proplach 90 sekund, všechna činidla a dusík nepřetržitě. Po přidávku všech činidel a uplynutí potřebné reakční doby je dusík oddělen a směs vstupuje do průtočné cely (detektor), kde je změřena velikost signálu. Nastavení požadované vlnové délky měření se provádí instalací vhodného barevného filtru do detektoru. V grafickém znázornění je vše zobrazeno jako řada píků (vzorek je jeden pík), kde výška píku odpovídá změřenému signálu (viz. Obrázek č. 2). Před každou sérií měření musí být provedena kalibrace. Hodnota pozadí, tedy absorbance směsi tvořené všemi činidly a proplachovou vodou místo vzorku, je sledována po celou dobu měření a z jejich hodnot na začátku a konci měření je stanovena průměrná hodnota, která je použita pro výpočet koncentrace analytu ve vzorcích.



Obrázek č. 2: záznam signálu CFA (kalibrační řada a vzorky)

Vzorky s koncentrací sledovaného analytu nad rozsahem kalibrační křivky je nutné předem naředit, výhodou ale je, že nezpůsobí „přetížení“ systému a mohou ovlivnit nejvýše další vzorek v řadě. Sampler umožňuje provést až 120 měření včetně kalibrace. Doba potřebná pro průchod všech činidel systémem od zásobních lahví po detektor se liší podle zvolené metody, u našich metod se pohybuje v rozmezí 4 – 25 minut.

Systém umožňuje nejen prosté přidávky činidel a promíchání směsi, do celého reakčního procesu lze zařadit různé další pracovní kroky: ohřev na požadovanou teplotu (používáme ohřev až na 150°C), dialýzu, destilaci nebo rozklad pomocí UV lampy. Jelikož je zapojení sestavy poměrně náročné, lze na dané konfiguraci měřit jeden konkrétní analyt, případně při jednoduchém zařazení/odpojení např. UV rozkladu lze na jednom kanále měřit např. fosforečnany nebo celkový fosfor. V praxi se obvykle pořizují sestavy o několika kanálech se společným samplerem a ovládacím PC.

V současné době je již většina metod normována přímo pro CFA analyzátoři. V laboratoři jsme používali CFA pro stanovení analytů uvedených v tabulce č. 1.

Tabulka č. 1

Analyt	Analyt zkratka	Metoda	Pracovní rozsah (mg/l)	Úpravy vzorku*
Sírany	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	manuál výrobce	5,0 až 100 mg/l	1
Chloridy	Cl <sup>-</sup>	ČSN EN ISO 15682	1,6 až 80 mg/l	
Fosforečnanový fosfor	P-PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	ČSN EN ISO 15681-2	0,01 až 0,4 mg/l	
Dusík dusitanový	N-NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	ČSN EN ISO 13395	0,003 až 0,1 mg/l	
Dusík dusičnanový	N-NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	ČSN EN ISO 13395	0,10 až 4,0 mg/l	
Dusík amoniakální	N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	ČSN EN ISO 11732	0,02 až 1,0 mg/l 1,0 až 15 mg/l	1
Dusík celkový	TN	manuál výrobce	0,10 až 4,0 mg/l	3
Fosfor celkový	TP	ČSN EN ISO 15681-2	0,01 až 0,40 mg/l	3, 4
Fluoridy	F <sup>-</sup>	manuál výrobce	0,05 až 0,80 mg/l	2, 4
Kyanidy volné	CN <sup>-</sup>	ČSN EN ISO 14403	0,002 až 0,050 mg/l	2, 4
Kyanidy celkové	CN_celk	ČSN EN ISO 14403	0,002 až 0,050 mg/l	2, 3, 4

\* 1 – dialýza, 2 – destilace, 3 – rozklad UV lampou, 4 – ohřev

### Diskrétní spektrofotometr

Diskrétní spektrofotometr využívá shodný algoritmus jako CFA, ale proces neprobíhá kontinuálně. K dávkování vzorku a reakčních činidel slouží společná dávkovací jehla. V metodě je nastaven objem dávkovaného vzorku, objem přidávaných činidel a časový harmonogram, v jakém jsou činidla přidávána. Tím je zajištěna dostatečná prodleva pro proběhnutí reakcí. Jehla slouží zároveň i jako míchadlo, takže vždy při přidávku celou reakční směs promíchá. Inkubace probíhá v jednorázových plastových kyvetách ve tmě v prostoru temperovaném na teplotu 37°C. Koncovka je opět spektrofotometrická, volba vlnové délky je možná z přednastavených hodnot v rozmezí

340 nm až 880 nm. Kalibrační křivka je uložena v metodě, měření kalibrační křivky je prováděno v intervalech dle volby laboratoře. Na počátku měření je vždy proměřena absorbance samotného vzorku, k této hodnotě jsou pak vztaženy naměřené absorbance po proběhnutí všech reakcí. Softwarově lze nastavit ředění až v poměru 1:99, což je výhodné při měření kalibračních křivek, kdy stačí vložit jeden standard a uvést požadované ředění pro další body křivky. Při překročení rozsahu kalibrační křivky je možno nastavit automatické ředění vzorku ve zvoleném poměru, případně může systém proměřit vzorek za použití jiné metody.

Jak je uvedeno v předchozím odstavci, systém umožňuje pouze prosté přídavky činidel, není možné provádět jiné operace. Nelze tedy přímo stanovovat ionty, které mají v tabulce č. 1 uvedenou jakoukoliv úpravu, kromě těch u kterých je uvedena dialýza. Námí používaný diskretní spektrofotometr umožňuje vložení 30 různých reakčních činidel, počet současně stanovovaných analytů je tedy omezen pouze tímto počtem činidel. Při volbě koncentračního rozsahu u více kalibračních křivek pro jeden analyt předpokládáme při překročení rozsahu křivky automatické ředění vzorků v poměru 1:4, další křivka tedy navazuje až na pětinasobku maxima nižšího rozsahu.

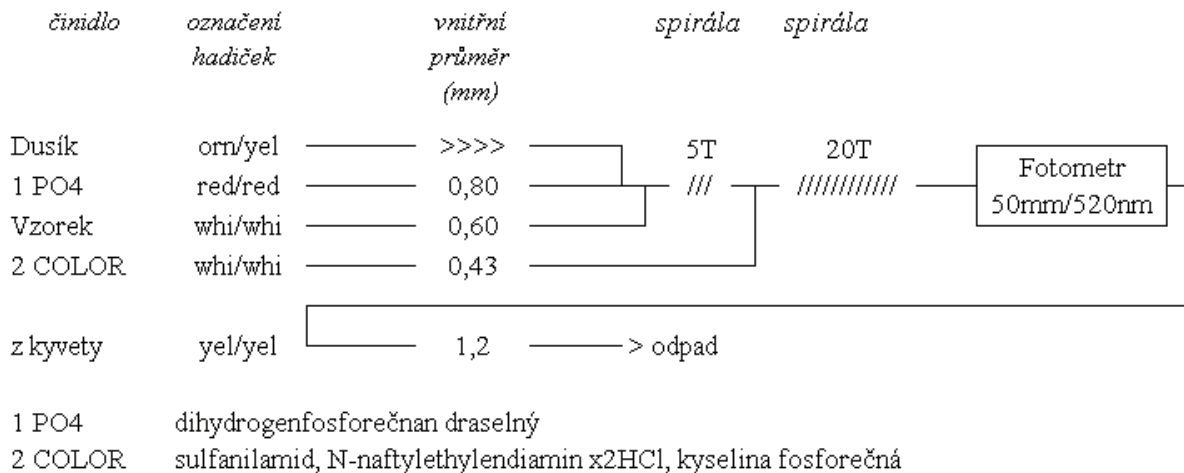
Přehled základních vlastností a funkcí obou analyzátorů je uvedeno v Tabulce č. 2.

**Tabulka č. 2**

<b>Kritérium</b>	<b>CFA</b>	<b>Diskretní spektrofotometr</b>
Počet analytů	Odpovídá počtu kanálů (některé jsou na dva analyty změnou úpravy vzorků –např. zařazením UV rozkladu lze volit $\text{PO}_4^{3-}$ nebo TP)	Limitován počtem činidel
Úpravy vzorků	Ano – dialýza, destilace, ohřev, UV rozklad	Ne
Kalibrační křivka	Před každým měřením	Dle intervalu laboratoře
Doba analýzy vzorku	Čas na průtok činidel systémem + 2 minuty na každý vzorek (včetně kalibrace)	Dle metody
Načasování analýz	Vzorky postupně dle pozice v sampleru	Postupně nebo tak, aby všechna požadovaná stanovení provedl co nejrychleji
Vzorky nad rozsah kalibrace	Nutno naředit a opakovat analýzu	Provede ředění automaticky
Činidla	Lze připravovat v laboratoři V systému nejsou chráněna před teplem a světlem	Lze připravovat v laboratoři i kupovat komerčně připravené Uzavřený prostor, chlazený na 25 °C
Spotřeba činidel	Obvykle denně připravené čerstvé, cca 0,5 litru	Příprava denně až měsíčně, cca 1 ml denně
Další provozní náklady	Pravidelná výměna hadiček	Jednorázové kvety
Instalace	Napájení 220 V Taková láhev s dusíkem Voda na chlazení Stůl dle počtu kanálů	Napájení 220 V Samostatně stojící

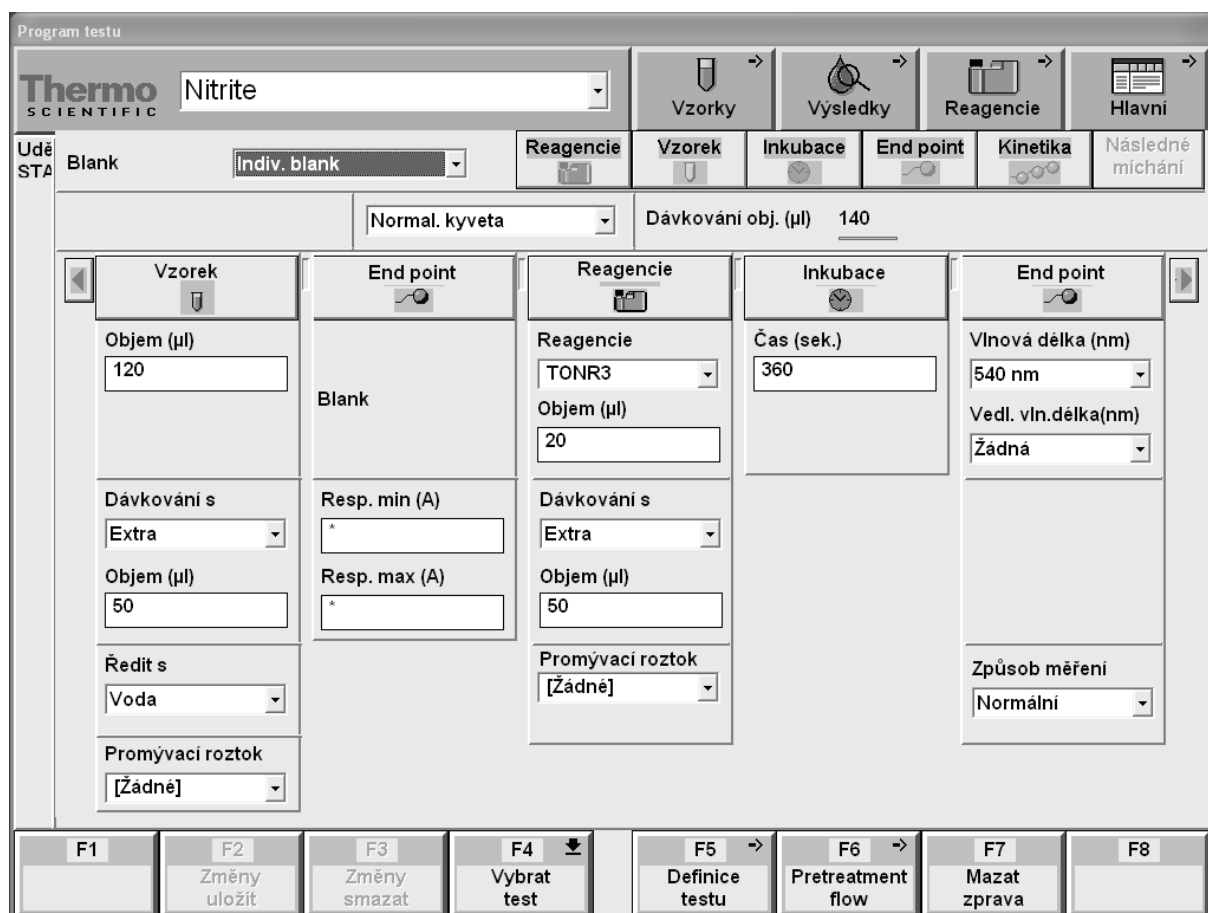
**Porovnání konkrétní metody stanovení pomocí CFA a diskretního spektrofotometru**

Dále je uvedeno porovnání konkrétní metody stanovení pomocí CFA a diskretního spektrofotometru, pro jednoduchost je zvoleno stanovení dusitanového dusíku. Zapojení sestavy CFA je na Obrázku č. 3, nastavení programu diskretního spektrofotometru je uvedeno na Obrázku č. 4.



**Obrázek č. 3: Schéma zapojení kanálu na stanovení dusitanového dusíku CFA**

Ze schématu je vidět postupný přidavek činidel ke vzorku (jejich poměr závisí na vnitřním průměru hadiček), průchod směsi spirálami (ve schématu značeno jako XT, kde X značí počet závitů spirály) pro zajištění potřebné reakční doby, spektrofotometrickou koncovku a odtok do odpadu. V metodě jsou použita dvě čidla, pro schématicnost jsou uvedeny pouze podstatné složky, k činidlům se přidávají ještě smáčedla, pro hladký průchod směsi hadičkami.



**Obrázek č. 4: Nastavení programu diskretního spektrofotometru (programové okno metody)**



Stanovení pomocí diskretního spektrofotometru používá pouze jedno činidlo, je vynechám tlumivý roztok (jeho vynechání připouští i norma na stanovení dusitanového dusíku průtokovou analýzou). Prvním krokem je nadávkování vzorku do kyvety, ve druhém kroku je změřena absorbance vzorku, následuje přidavek činidla (zde označeno jako TONR3, jeho složení je identické jako u činidla 2 COLOR u CFA), inkubace po dobu 360 sekund a měření absorbance při vlnové délce 540 nm (norma pro CFA udává rozmezí 520 nm až 560 nm).

Obě výše uvedená schémata popisují postup stanovení dusitanového dusíku. Je z nich zřejmé, že oba analyzátoři používají stejný postup, rozdíl je pouze v tom, že CFA přidává vzorek do proudu činidla/činidel, zatímco diskretní analyzátor přidává činidlo jednorázově. Mohlo by se zdát, že CFA pracuje s větším objemem vzorku, ale pokud uvážíme, že ke stanovení koncentrace sledovaného analytu zohledňuje pouze výšku píku, lze odvodit, že objem vzorku ve směsi při „vrcholu“ píku bude srovnatelný s objemem vzorku dávkovaným diskretním spektrofotometrem. Spektrofotometr navíc měří absorbanci samotného vzorku před přidávkem činidla a změnu absorbance po reakci porovnává s touto hodnotou.

### Porovnání používaných metod

Na závěr uvádím v Tabulce č. 3 výběr ze základních validačních charakteristik námi používaných metod

**Tabulka č. 3: Vybrané charakteristiky metod**

Analyt		CFA		AQUAKEM		
		I		I		
<b>Chloridy</b>						
mez detekce	mg/l	0,4		0,35		
mez stanovitelnosti	mg/l	1,4		1,07		
rozsah metody	mg/l	1,6-80		1,0-100		
nejistota*	%	2,4		1,8/2,3		
na koncentrační hladině	mg/l	16		20/80		
kalibrační křivka		lineární		nelineární		
vlnová délka	nm	480		480		
<b>amonné ionty</b>						
		I	II	I	II	III
mez detekce	mg/l	0,003	0,05	0,002	0,007	0,05
mez stanovitelnosti	mg/l	0,01	0,15	0,01	0,02	0,17
rozsah metody	mg/l	0,02-1,0	0,5-15	0,01-0,50	0,02-2,0	10-60
nejistota*	%	8,0	7,8	4,7	2,5 / 1,4	1,6 / 1,4
na koncentrační hladině	mg/l	0,2	3,6	0,12	0,52 / 1,56	19,7 / 39,7
kalibrační křivka		lineární	nelineární	lineární	lineární	lineární
vlnová délka	nm	660	660	660	660	660
<b>dusitanový dusík</b>						
		I	II	I		
mez detekce	mg/l	0,001	0,01	0,0007		
mez stanovitelnosti	mg/l	0,003	0,03	0,002		
rozsah metody	mg/l	0,003-0,10	0,1-2,0	0,002-0,50		
nejistota*	%	4,2	6,1	2,3/0,9		
na koncentrační hladině	mg/l	0,021	0,5	0,05 / 0,40		
kalibrační křivka		lineární	lineární	lineární		
vlnová délka	nm	520	520	540		

Tabulka č. 3: Vybrané charakteristiky metod - pokračování

dusičnanový dusík			I		I	
mez detekce	mg/l		0,01		0,008	
mez stanovitelnosti	mg/l		0,04		0,03	
rozsah metody	mg/l		0,10-4,0		0,1-10	
nejistota*	%		4,6		3,5 / 1,5	
na koncentrační hladině	mg/l		0,8		2,1 / 8,4	
kalibrační křivka			nelineární		lineární	
vlnová délka	nm		520		540	
fosforečnanový fosfor			I		I	II
mez detekce	mg/l		0,003		0,003	0,003
mez stanovitelnosti	mg/l		0,01		0,01	0,01
rozsah metody	mg/l		0,01-0,40		0,01-0,10	0,1-2,0
nejistota*	%		7,3		3,79	1,51
na koncentrační hladině	mg/l		0,07		0,04	0,5
kalibrační křivka			lineární		nelineární	nelineární
vlnová délka	nm		880		880	
sířany			I		I	
mez detekce	mg/l		1,4		0,334	
mez stanovitelnosti	mg/l		4,2		1,02	
rozsah metody	mg/l		5-100		5,0-100	
nejistota*	%		5,7		4,3 / 2,0	
na koncentrační hladině	mg/l		18,0		20 / 85	
kalibrační křivka			lineární		nelineární	
vlnová délka	nm		420		405	

\* Nejistota stanovená z vnitrolaboratorní reprodukovatelnosti – měření kontrolních vzorků (průměr/výběrová směrodatná odchylka), jsou uvedeny hodnoty na příslušné koncentrační hladině. Z tabulky jasně vyplývá, že při použití diskrétního spektrofotometru jsou dosahovány výrazně nižší hodnoty nejistoty.

Pokud bych měl posoudit využití diskrétního spektrofotometru, tak z naměřených hodnot jednoznačně vyplynulo, že výsledky jsou plně porovnatelné s výsledky získanými normovanými metodami. Oproti průtokovému analyzátoru jsme dosáhli výrazně nižší reprodukovatelnosti a tím i nižších nejistot stanovení. Tím, že je schopen automaticky ředit vzorky, výrazně šetří čas a eliminuje chyby vzniklé při manipulaci se vzorky. Nevýhodou je jeho neschopnost provádět předúpravy vzorků, neumožňuje tedy nahradit CFA v plném rozsahu, ale většinu z těchto analýz (celkový dusík, celkový fosfor, fluoridy) jsme schopni provádět na jiných laboratorních přístrojích. Průtokový analyzátor dnes používáme pouze na stanovení volných a celkových kyanidů, kde je naprosto nenahraditelný.

# SENZORICKÁ ANALÝZA VZORKŮ PITNÝCH VOD DLE TNV 75 7340 A ČSN EN 1622

Jaroslava Palasová, Lenka Outratová

*Pražské vodovody a kanalizace, a.s., Útvar kontroly kvality vody  
e-mail: jaroslava.palaso@pvk.cz*

## 1. ÚVOD

Příspěvek porovnává výsledky senzorických zkoušek u souboru vzorků, u kterých bylo provedeno vyhodnocení pachu a chuti v laboratoři postupem dle odvětvové technické normy vodního hospodářství TNV 75 7340 [1] a zároveň stanovení prahového čísla pachu (TON) a prahového čísla chuti (TFN) dle normy ČSN EN 1622 (75 7330) [2].

Senzorické zkoušky prováděné v laboratoři Pražských vodovodů a kanalizací jsou akreditované od roku 2002 resp. 2007 (prahová čísla). Naše standardní operační postupy jsou zpracovány dle obou uvedených norem. Při akreditaci jsme vycházeli z dokumentu EA-4/09 [3].

Senzorické hodnocení vzorků vyjadřujeme podle požadavků vyhlášky 252/2004 Sb. v platném znění [4], v níž jsou v Příloze č. 1 uvedeny mezní hodnoty „pach přijatelný pro odběratele“ a „chuť přijatelná pro odběratele“. Dle vysvětlivek se v případě pochybností považuje za přijatelné hodnocení 1 a 2 dle ČSN EN 1622 [2].

Výsledky stanovení pachu vyjádřené ve stupních a TON byly srovnány u 452 vzorků, stanovení chuti vyjádřené ve stupních a TFN bylo porovnáno u 411 vzorků. Z velké části se jedná o vzorky pitných vod odebraných při kontrole distribuční sítě v rozsahu daném vyhláškou [4]. V souboru jsou také zařazeny vzorky pitných vod odebraných na výstupu z úpraven a 28 vzorků balené pramenité vody, na jejichž hodnocení se vztahuje vyhláška č. 275/2004 Sb. v platném znění [5]. Tato vyhláška uvádí v Příloze č. 2 pro stanovení pachu balených pramenitých vod mezní hodnotu 1 stupeň. Analýzy vzorků byly provedeny v časovém období od ledna 2009 do prosince 2012.

## 2. SENZORICKÉ ANALÝZY

Pach, chuť a barva jsou senzorické neboli smyslově postižitelné vlastnosti pitné vody, které spolu se základem nejčastěji ovlivňují názor spotřebitele na její kvalitu. Senzorické vlastnosti vody ovlivňuje její chemické složení, způsob úpravy, dezinfekce na výstupu z úpravny i následná distribuce ke spotřebiteli (stav potrubí, mikrobiální aktivita).

Senzorické analýzy jsou způsobem hodnocení, při kterém je využito lidských smyslů jako přímých subjektivních orgánů vnímání. Podstatou metod je kvantitativní vyjádření pachu popř. chuti vzorku vody jako výsledek činnosti senzorických posuzovatelů. Senzoričtí posuzovatelé (hodnotitelé) byli vybráni a proškoleni k provádění senzorických zkoušek [12]. Senzorický analytický panel tvoří „měřicí nástroj“, na jeho členech jsou závislé výsledky prováděných analýz.

Posuzovatelé pracují v panelu, který je řízen vedoucím panelu (organizátorem zkoušení) [9]. Vedoucí panelu spolupracuje s technikem panelu, který zajišťuje přípravu a předkládání vzorků posuzovatelům k analýze [6]. V naší senzorické laboratoři je při běžných analýzách pachu a chuti vzorků spojena funkce vedoucího panelu a technika panelu a všichni členové senzorické skupiny jsou schopni posuzovat i organizovat analýzy vzorků.

### Poznámka:

Vzhledem ke srozumitelnosti a čitelnosti textu bude pro jednotlivé vybrané posuzovatele (členy panelu) a vedoucího panelu používán termín posuzovatel a organizátor.

Výsledky senzorických analýz jsou závislé na uspořádání pracoviště, zkušenostech a vnímavosti posuzovatelů a jejich pravidelném školení. Posuzovatelé naší senzorické laboratoře se účastní řady zkoušení a testů:

- Několikrát ročně se účastní interních senzorických testů.
- V pravidelných intervalech se účastní externího testování posuzovatelů na VŠCHT Praha v rozsahu požadavků normy ČSN ISO 8586-1 [8]. Posuzovatelé jsou držiteli Osvědčení „Hodnotitel senzorické jakosti potravinářských výrobků a pitné vody“.
- Pravidelně se účastní MPZ organizovaných pro oblast senzorického zkoušení.

## 2.1 Senzorické pracoviště

Senzorická laboratoř, ve které vzorky posuzujeme, splňuje požadavky normy ČSN ISO 8589 [7]. Je orientována na severní stranu, na stěnách jsou bílé dlaždice. Její uspořádání umožňuje efektivní provádění senzorických analýz. Ve vstupní části je umístěn dřez na mytí skla a dostatečný prostor pro organizátora sloužící k přípravě vzorků pro jednotlivé posuzovatele a k vyřízení potřebné administrativy.

Zkušební kóje pro jednotlivé posuzovatele zajišťují nezávislé hodnocení vzorků. Jsou odděleny přepážkami s přesahem 30 cm, které omezují rušivé vlivy a komunikaci posuzovatelů – konverzace ruší více než hluk v pozadí. Posuzovatelé mají neustále k dispozici neutralizační vodu (neperlivá balená voda). Shodná voda se používá také jako porovnávací voda a k ředění vzorků při analýzách prahových čísel.

Tři kóje určené k posuzování chuti jsou vybaveny výlevkou, výška pracovního stolu je vhodná k sezení. Tyto kóje se využívají také k analýzám prahových čísel. Kóje určené k analýze pachu jsou na protější stěně místnosti a jsou vybaveny topnou deskou k ohřátí vzorků.

K vyhodnocení analýz prahových čísel využíváme počítače, které jsou umístěny v každé kóji určené k posuzování chuti. Klávesnice a další příslušenství nepřekáží při hodnocení vzorků.

V laboratoři se sleduje teplota a vlhkost vzduchu, která může ovlivnit výsledky analýz. V případě nízké vlhkosti (nejčastěji v zimním období) se k její úpravě využívá zvlhčovač (doporučená relativní vlhkost > 40 %).

## 2.2 Panel posuzovatelů, vedoucí panelu

Do senzorické skupiny je z pracovníků laboratoře začleněno 10 posuzovatelů, každý z nich může zastávat pozici organizátora i posuzovatele. Ukázalo se, že tento počet je potřebný k zajištění bezproblémového chodu senzorické laboratoře. Ne vždy jsou k dispozici všichni posuzovatelé (organizační důvody, nemoc, dovolená) a ne všichni jsou v potřebnou dobu schopni senzorických analýz.

Vzhledem k senzorické únavě a vlivu adaptace posuzovatelů je možné během jednoho hodnocení posuzovat pouze omezené množství vzorků. Zařazení kontrolních vzorků snižuje počet vzorků, které mohou být během hodnocení posuzeny [12].

Organizátor připraví vzorky k analýze do kóje pro jednotlivé posuzovatele včetně formulářů pro zápis hodnot. Řízené záznamy pro organizátora a jednotlivé posuzovatele jsou navrženy tak, aby vyhovovaly konkrétní senzorické analýze a umožnily zpětné dohledání všech potřebných informací. Na každém záznamu je zřetelně uvedeno, o jaký záznam se jedná, kdo jej vyplnil, datum, čas zahájení posuzování dané série vzorků, označení vzorku (při analýzách prahových čísel je vlastní označení vzorku doplněno o sadu třímístných čísel označujících sklo použité k ředění vzorku), výsledky analýz, podpis.

Pro zápis a vyhodnocení výsledků stanovení prahových čísel se vzhledem k náročnosti vyhodnocení používají formuláře v elektronické podobě (výpočtová šablona vytvořená v MS Excel). Všechny podklady od jednotlivých posuzovatelů a souhrnné výsledky analýz vypracované organizátorem jsou následně v papírové podobě archivovány.

## 2.3 Odběr a úprava vzorků

Vzorky pro senzorické analýzy jsou odebírány bez vzduchové bubliny do čistých skleněných vzorkovnic o objemu 1000 ml (vzorkovnice nejsou na rozdíl od nádobí vyčleněny pouze na tato stanovení, používají se k odběru vzorků pitné vody pro základní chemický rozbor).

Vzorky se nekonzervují, v den odběru jsou dodány do laboratoře, kde jsou uloženy v lednici vyhrazené pro vzorky na senzorické analýzy při teplotě  $(5 \pm 3) ^\circ\text{C}$ . Ze vzorkovnice nejsou odebírány podíly pro jiné analýzy. Vzorky jsou zpracovávány následující den po odběru a dodání do laboratoře. Před analýzami jsou vytemperovány na teplotu  $(23 \pm 3) ^\circ\text{C}$ .

K senzorickým analýzám se používá pouze nádobí k tomuto účelu určené, které je skladováno a umýváno odděleně od ostatního laboratorního skla. Používají se skleněné kádinky o objemu 100 ml pro stanovení chuti a prahového čísla chuti, Erlenmeyerovy baňky se zábrusem o objemu 500 ml a skleněnou zátkou pro stanovení pachu a skleněné zábrusové prachovnice o objemu 250 ml s těsnící skleněnou zátkou pro stanovení prahového čísla pachu.

Prachovnice musí být před analýzou zbaveny případného pachu. Na čištění prachovnic a jejich zátek se používá 3% roztok peroxidu vodíku. Roztok se nechá působit minimálně 2 hodiny, následně se prachovnice i zátky umyjí demineralizovanou vodou a po oschnutí se ihned použijí.

Při stanovení pachu a chuti se vzorky odebrané v distribuční síti běžně nedechlorují. Dechloraci vzorků pro stanovení prahových čísel provádí organizátor před ředěním vzorků podle normy [2] přidáním několika kapek roztoku kyseliny askorbové o koncentraci 5 g/l. (Norma [2] uvádí trvanlivost připraveného roztoku kyseliny askorbové 7 dnů, ale ověřili jsme, že toto činidlo si uchová své dechlorační účinky po 3 měsíce.) Na každý miligram chlóru ( $\text{Cl}_2$ ) se přidává 1,2 ml roztoku kyseliny askorbové, vzorek se promíchá. Před dalším zpracováním dechlorovaného vzorku se vyčká alespoň 5 minut.

## 2.4 Stanovení pachu a chuti dle TNV 75 7340

Stanovení pachu a chuti dle TNV 75 7340 [1] patří do skupiny zkoušek využívajících stupnice. Stupně doplňuje slovní charakteristika, která posuzovatelům usnadňuje zařazení vzorků. Posuzovatel postupně hodnotí sensorické vlastnosti vzorku a na základě jejich projevu přiřadí vzorku odpovídající stupeň. Nejprve se posuzují vzorky na stanovení pachu a poté posuzovatel ohodnotí chuť.

Obě analýzy se vyhodnocují na šestibodové stupnici (stupeň 0 až 5). V tabulce 1 je uvedena hodnotící stupnice pro stanovení pachu pitných a balených vod, v tabulce 2 je obdobná stupnice pro hodnocení chuti pitné vody. V levém sloupci jsou uvedeny jednotlivé stupně, ve druhém sloupci k nim náležející slovní charakteristika, v posledním sloupci popis projevu pachu nebo chuti.

Posuzovatelé mají k dispozici tabulku s příklady možného slovního vyjádření druhu pachu (např. produkty chlorace, pach chemický, po potravinách, zatuchlý...) a slovního hodnocení příchuti pitné vody (např. nahořklá, nasládlá, svíravá, po dezinfekci, plísňová...). Posuzovatelé naší sensorické laboratoře uvádějí od stupně 3 také slovní popis zjištěných vjemů.

**Tabulka 1: Hodnocení stupně pachu pitné a balené vody**

Stupeň pachu	Slovní charakteristika	Vnější projev pachu
0	žádný	pach nelze zjistit
1	velmi slabý	pach může zjistit školený posuzovatel
2	slabý	pach zjistí spotřebitel, je-li na něj upozorněn
3	znatelný	pach lze zjistit, takže může být příčinou nechuti k vodě
4	zřetelný	pach vzbuzuje pozornost, a tím i nechut k požívání vody
5	velmi silný	pach je tak silný, že činí vodu nezpůsobitou k pití

**Tabulka 2: Hodnocení stupně chuti pitné vody**

Stupnice	Chuť	Slovní charakteristika a projev
0	nepřítomná	žádná intenzita
1	přítomná ve stopách	sotva znatelná intenzita na jazyku po vyprázdnění úst
2	slabá	znatelná intenzita bez doznívání po vyprázdnění úst
3	středně silná	dobře znatelná intenzita s krátkým i dlouhým dozníváním po vyprázdnění úst
4	dosti silná	silná intenzita v celé ústní dutině se silným a dlouhým dozníváním po vyprázdnění úst
5	velice silná	extrémní intenzita v celé ústní dutině s velmi silným až bolestivým vjemem, který okamžitě otupí schopnost receptorů

**Při stanovení pachu** je posuzováno v jedné sérii maximálně 10 až 15 vzorků. Ke stanovení se používají Erlenmeyerovy baňky se zábrusem o objemu 500 ml a skleněnou zátkou.

Organizátor odlije 250 ml vzorku nejprve k posouzení pro analýzu za studena (20 °C). Posuzovatel obsah baňky lehce zamíchá protřepáním, po otevření baňky čichem ihned zjišťuje přítomnost, popřípadě druh pachotvorných látek.

Po ohodnocení vzorků posuzovatelem se vymění těsnící zábrusové zátky Erlenmeyerových baněk za volné skleněné zátky a vzorky se umístí na topné desce. Baňka se vzorkem se zahřívá po dobu 15 až 20 minut na topné desce na teplotu (60 ± 3) °C. Posuzovatel posoudí intenzitu pachu za tepla shodně jako v případě nízké teploty.

Organizátor vyhodnotí souhrn výsledků stanovení pachu vzorku pro teplotu 20 °C a 60 °C na základě hodnocení jednotlivých posuzovatelů. Souhrnné hodnocení se provádí pro každou teplotu zvlášť. V případě tří posuzovatelů se předpokládá shodný výsledek (stupeň pachu) u většiny z nich, tento výsledný stupeň se zapíše. Výsledná hodnota stanovení (stupeň pachu) je vyšší zjištěná hodnota (vyšší stupeň pachu vzorku při teplotě 20 °C nebo 60 °C).

Výsledky hodnocení posuzovatelů pro danou teplotu by se neměly lišit o více než ± 1 stupeň pachu. V opačném případě organizátor přizve k posouzení uvedeného vzorku dalšího člena sensorické skupiny a stanovení vzorku se opakuje.

**Při stanovení chuti** je posuzováno v jedné sérii maximálně 8 až 10 vzorků. Hodnotí se pouze vzorky v rámci dostupných informací zdravotně a hygienicky nezávadné. Organizátor vyloučí z analýzy na stanovení chuti a prahového čísla chuti vzorky překračující obvyklé hodnoty ve sledovaných chemických ukazatelích (zákal), s pozitivními nálezy biologického rozboru a při výsledném hodnocení pachu „nepřijatelný pro odběratele“.

Organizátor odlije ze vzorkovnice cca 50 ml vzorku do označených kádinek a připraví sérii vzorků pro jednotlivé posuzovatele. Posuzovatel vezme do úst vhodný objem (10 až 15 ml) posuzovaného vzorku vody (analyzovaný vzorek vody by měl smočít celou ústní dutinu), několik sekund ho v ústech pozdrží a bez polknutí se vzorku zbaví (neznámé vzorky), popř. jej spolkne.

Posuzovatel hodnotí chuťový vjem. Příliš dlouhé rozhodování zhoršuje kvalitu posouzení, vede k únavě smyslového receptoru. Mezi posuzováním jednotlivých vzorků si posuzovatel vyplachuje ústa neutrální vodou a dodržuje časový odstup 30 až 60 sekund, aby se zregenerovala schopnost chuťových receptorů, poté může pokračovat s degustací dalšího vzorku. Pokud posuzovatel není schopen určit výsledek, opakuje analýzu po 2 – 3 minutovém odpočinku s větším množstvím vzorku.

Organizátor provede souhrn výsledků stanovení chuti vzorku na základě posouzení jednotlivých posuzovatelů, která by se neměla lišit o více než  $\pm 1$  stupeň chuti. V opačném případě se postupuje stejně jako u pachu, tj. organizátor přizve k posouzení uvedeného vzorku dalšího člena sensorické skupiny a stanovení chuti vzorku se opakuje. V případě tří posuzovatelů se předpokládá shodný výsledek (stupeň) minimálně u dvou z nich, tento výsledný stupeň organizátor zapíše do souhrnu výsledků analýz.

Dle vyhlášky [4] je na protokole uvedeno výsledné hodnocení pachu a chuti vzorku podle následujících pravidel:

- Pach přijatelný, resp. chuť přijatelná – při hodnocení vzorku je zjištěn stupeň 0, 1 nebo 2.
- Pach nepřijatelný, resp. chuť nepřijatelná – při hodnocení vzorku je zjištěn stupeň 3, 4 nebo 5.

## 2.5 Stanovení prahových čísel dle ČSN EN 1622

Stanovení podle ČSN EN 1622 [2] je rozdílová zkouška založená na porovnávání různě naředěných vzorků, při které se stanovují tzv. prahová čísla pachu (TON) a prahová čísla chuti (TFN).

**Prahové číslo** je ředící poměr, pod jehož hodnotou přestává být pachový či chuťový vjem postižitelný. K určení prahového čísla testované vody se používá nenucená volba v kombinaci s párovou zkouškou [10]. Vždy se připravují tři ředění s porovnávací neutrální vodou.

- nenucená volba – posuzovatel zaznamenává, zda rozezná nebo nerozezná rozdíl mezi dvěma vzorky.
- párová zkouška – posuzovateli jsou předloženy dva vzorky, z nichž jeden je testovaná voda nebo její ředění a druhý je porovnávací voda.

Posuzovatel musí z dvojice vzorků určit vzorek, který má silnější pach popř. výraznější chuť.

K analýze prahových čísel ředí organizátor testovanou vodu válcem do odměrné baňky podle tabulky č. 3 a dle vztahu:

$$\text{prahové číslo} = (A+B)/A$$

kde **A** je objem vzorku (ml),

**B** je objem porovnávací vody (ml).

Hodnota **x**, která je poměrem koncentrace následujících ředění v řadě, je pro reálné testované vody rovna 2.

Tabulka 3: Postupné ředění vzorku

Počet ředění	TON a TFN pro poměr ředění $x = 2$	Vzorec pro $x = 2$ ; 100 ml vzorku (A+B)/A
0	1	(100+0)/100
1	2	(50+50)/50
2	4	(25+75)/25

Podle námi zvoleného postupu provádíme k analýze prahových čísel tři ředění vzorku podle tabulky 3. Pokud je stanoveno prahové číslo 4, vydáváme výsledek TON resp. TFN > 2, viz níže.

Organizátor označí v připraveném formuláři, které prachovnice pro stanovení TON a kádinky pro stanovení TFN obsahují vzorek a které porovnávací vodu. Posuzovateli předkládá současně všechna ředění dané testované vody v pořadí od neředěného vzorku až po nejvíce naředěný vzorek, vždy v páru s porovnávací vodou (3 řady po 2 prachovnicích, resp. kádinkách). Po naředění a přípravě párů vzorků svolává organizátor postupně jednotlivé posuzovatele.

V jedné sérii se hodnotí max. 5 testovaných vod na stanovení TON a TFN včetně kontrolního vzorku. Dle množství posuzovaných vzorků probíhá posuzování v dopoledních a odpoledních hodinách. Někteří posuzovatelé jsou schopni po dopoledním posuzování pachu a chuti dle TNV 75 7340 pokračovat i v posuzování TON a TFN. Většinou však dochází k výměně organizátora, který se stává jedním z posuzovatelů.

**Ke stanovení TON** se přelije 100 ml vzorku do prachovnice, která se uzavře těsnící zábrusovou zátkou. Vybrání tři posuzovatelé hodnotí TON ze stejných prachovnic, které jsou označeny trojmístným kódem. Posuzovatel důkladně protřepe prachovnici, otevře ji a přičichne. Potom prachovnici opět pečlivě zavře. Stejně postupuje i u druhého vzorku v řadě. Mezi těmito vzorky (páry) může opakovaně posuzovat intenzitu vjemu pachu.

Po rozhodnutí, který z párových vzorků má pach výraznější, posuzovatel vyznačí své hodnocení do elektronického formuláře. Po zhodnocení daného ředění se již posuzovatel nesmí k tomuto ředění vracet. Pokud nenalezne rozdíl v páru porovnávací vody a testovaného vzorku, vyznačí ve formuláři shodu a analýzu dané testované vody ukončí.

**Ze stanovení TFN** vyloučí organizátor po vyhodnocení dle TNV 75 7340 [1] vzorky nepřijatelné pro odběratele. Vzorky jsou posuzovány v páru s porovnávací vodou obdobně jako u stanovení TON. Posuzovatel postupně ochutná oba vzorky prvního páru. Vzorky může ochutnávat opakovaně až do rozhodnutí, který vzorek má výraznější chuť. Posuzovatel porovnává vzorky, dokud je schopen rozlišit rozdíl v chuti oproti porovnávací vodě. Zjištěný rozdíl případně shodu mezi párovými vzorky posuzovatel opět vyznačí do elektronického formuláře.

Po ukončení hodnocení celé série TON / TFN se v elektronickém formuláři otevře list pro dalšího posuzovatele.

Poslední ředění, kdy posuzovatel rozpozná rozdíl mezi připraveným vzorkem a porovnávací vodou, se označí jako *výsledné prahové číslo pachu, resp. chuti vzorku daného posuzovatele*. Správně musí posuzovatel určit rozdíl také při posuzování předchozích párů vzorků a označit pach nebo chuť vzorku jako intenzivnější.

Výsledné prahové číslo TON / TFN vzorku se vyhodnotí s využitím připraveného programu dle následujících pravidel:

- TON / TFN = 1, když alespoň 2 ze 3 posuzovatelů nedokázali správně odlišit rozdíl v prvním páru vzorků (mezi neředěným vzorkem testované vody a porovnávací vodou).
- TON / TFN < 2, když alespoň 2 ze 3 posuzovatelů správně určili rozdíl mezi vzorky prvního páru, ale nedokázali rozlišit popř. rozlišili chybně rozdíl mezi vzorky druhého páru.
- TON / TFN = 2, když alespoň 2 ze 3 posuzovatelů správně rozlišili rozdíl mezi ředěným vzorkem a porovnávací vodou v druhém páru vzorků.
- TON / TFN > 2, když alespoň 2 ze 3 posuzovatelů správně určili rozdíl mezi vzorky třetího páru.

Dle vyhlášky [4] je na protokole uvedeno výsledné hodnocení pachu a chuti:

- Pach přijatelný, chuť přijatelná – stanoveno prahové číslo 1, < 2 a 2.
- Pach nepřijatelný, chuť nepřijatelná – stanoveno prahové číslo > 2.

## 2.6 Kontrola kvality, interní senzorké testy

Stejně jako u všech ostatních analýz prováděných v laboratoři je i u senzorkých testů zaveden systém kontroly a řízení kvality [3], který zahrnuje:

- opakované analýzy 5 až 10 % vzorků z celkového množství vzorků,
- posuzování repličních vzorků,
- interní senzorké testy posuzovatelů využívající referenční roztoky a látky se známými senzorkými charakteristikami.

Organizátor určí v každé sérii vzorků na stanovení pachu a chuti kontrolní vzorek k opakované analýze, který pod označením QC zařadí k posouzení jednotlivým posuzovatelům. Každý posuzovatel má při hodnocení pachu a chuti zařazen v sérii odlišný QC vzorek.

Vyhodnocuje se shoda v posouzení: organizátor srovná výsledky (stupně) analýzy QC vzorku a k němu odpovídajícího původního vzorku. Hodnocení QC vzorku posuzovatelem se může lišit o jeden stupeň od jeho hodnocení odpovídajícího původního vzorku. V případě většího rozdílu je daný posuzovatel nahrazen jiným členem senzorké skupiny.

Výsledné prahové číslo TON, resp. TFN určené jako výsledek hodnocení skupiny posuzovatelů u kontrolního vzorku QC organizátor porovná s prahovým číslem duplicitně připraveného vzorku testované vody.

Nezbytnou součástí procesu senzorkého posuzování vzorků je výběr, školení a soustavná kontrola schopností jednotlivých posuzovatelů a celé senzorké skupiny. Odezva posuzovatelů na podnět je proměnná v čase a nelze ji oddělit od jejich předešlých zkušeností a senzorkých podnětů z prostředí [12].

Výsledky interních senzorkých testů jsou zpracovány souhrnně pro celou senzorkou skupinu a zároveň jsou přehledně vedeny pro každého posuzovatele (je možno sledovat výsledky jednotlivých posuzovatelů v čase). Optimální by byla přibližně stejná citlivost všech posuzovatelů. Výsledky testů napomáhají k výběru nových posuzovatelů z řad pracovníků laboratoře a zařazení jednotlivých posuzovatelů do zkušební panelu. Všichni členové senzorké skupiny jsou nekuřáci.

Interní testy posuzovatelů [16] připravuje pověřený vedoucí senzorké skupiny v průběhu roku podle předem určeného harmonogramu. Jejich provedení vychází z řady metodologických norem pro senzorkou analýzu [8] až [15].

Pro sledování schopnosti posouzení pachu se k výcviku posuzovatelů používají tyto testy:

- Zkouška schopnosti rozlišovat a identifikovat běžně dostupné vůně (pachy): identifikují se pachové látky z různých skupin (koření, dezinfekční prostředky, vodné roztoky chemikálií, ...). Zkouška slouží k výcviku popř. k vyloučení anosmie na určitou skupinu látek. Provádíme 1× ročně.
- Zkouška duotrio slouží k procvičení pachové paměti, provádíme 1× ročně.
- Hodnocení pachu u vzorků trojúhelníkovou zkouškou, což je nucená výběrová zkouška, kdy úkolem posuzovatele je správně určit odlišný vzorek. Posuzovateli je předkládáno minimálně pět trojic vzorků, provádíme 1× ročně.
- Hodnocení prahového čísla pachu (TON) trojúhelníkovou zkouškou: vzorek se postupně ředí dle zvoleného poměru až do úrovně, kdy posuzovatel neumí odlišit pach ředěného vzorku od vzorků porovnávací vody. Provádíme 1× ročně.

V senzorkých testech sledujících schopnosti analýzy chuti pracujeme s roztoky základních chutí, mezi které se řadí chuť slaná, sladká, kyselá, hořká a umami („glutamátová“). Koncentrace roztoků připravujeme dle normy ČSN ISO 3972 [14] se zohledněním předešlých výsledků senzorké skupiny (zejména dle zjištěné prahové citlivosti posuzovatelů).

- Zkouška schopnosti rozlišovat základní chutě, provádíme 2× ročně.
- Zkouška na určení prahové citlivosti některé ze základních chutí slouží ke stanovení nejnižší koncentrace, při níž je posuzovatel schopen postřehnout rozdíl intenzity chuti vzorku od porovnávací vody a je schopen předloženou základní chuť určit. Provádíme 2× ročně.
- Zkouška na určení prahových chuťových rozdílů párovou zkouškou zjišťuje schopnost posuzovatele rozlišit dvě blízké intenzity téže chuti vzorku a schopnost toto určení správně opakovat. Provádíme 1× ročně s 5 až 7 páry roztoků dvou koncentrací.
- Hodnocení chuti vzorků vod trojúhelníkovou zkouškou provádíme 1× ročně.
- Hodnocení prahového čísla chuti (TFN) vzorku vody provádíme 1× ročně s využitím párové zkoušky.



### 3. VÝSLEDKY A DISKUZE

Na výsledky provedených senzorických analýz lze nahlížet z mnoha zorných úhlů. První, o co jsme se zajímali, byla shoda, resp. neshoda v názoru na to, zda je testovaná voda při posouzení pachu a chuti přijatelná či nepřijatelná pro odběratele. Je zajímavé, jak se vyhodnocení založené na srovnávaných normách liší.

#### 3.1 Srovnání nepřijatelnosti pachu

Začněme pachem, protože jeho analýza se dělá jako první, a pokud je výsledkem pach nepřijatelný pro odběratele, vzorek z testování chuti vyloučíme. Při vyhodnocování podle normy TNV 75 7340 [1] bylo ze 452 vzorků vyloučeno 38, což je 8,4 %, kdežto při vyhodnocování podle normy ČSN EN 1622 [2] bylo vyloučeno 34 vzorků, což je 7,5 %.

Na první pohled by se tedy mohlo zdát, že se oba výsledky nijak dramaticky neliší. To však platí jenom do té doby, než se podíváme na to, zda obě metody vylučují stejné vzorky (viz tabulku 4). Při tomto podrobnějším pohledu zjistíme, že se oba přístupy shodnou pouze u 11 ze 61 vzorků, které bychom měli podle jedné či druhé metody vyloučit, což je 18 %. Podle ČSN EN 1622 [2] se vyloučí 23 vzorků, které byly hodnocením dle TNV 75 7340 [1] označeny jako přijatelné pro odběratele a naopak stupněm 3 bylo ohodnoceno 27 vzorků, u kterých bylo stanoveno prahové číslo pachu  $TON \leq 2$ .

**Tabulka 4: Porovnání výsledků pachu dle norem [1] a [2]**

TON \ Stupeň	1	<2	2	>2	Stupeň celkem
0		1			1
1	35	32	11	3	81
2	74	148	90	20	332
3	5	12	10	9	36
4				2	2
<b>TON celkem</b>	<b>114</b>	<b>193</b>	<b>111</b>	<b>34</b>	<b>452</b>

Tabulka 4 ukazuje rozdílnost stanovených výsledků vyplývající z rozdílů v pojetí zkoušek podle jednotlivých norem. Všimněte si, že v pěti případech, kdy TON byl roven 1 (pach neředitelného vzorku nebyl odlišen od pachu porovnávací vody), vyšel stupeň 3 (znatelný pach). Naopak ve třech případech, kdy vyšel stupeň 1 (velmi slabý), tak byl TON větší než 2. Ve všech uvedených případech se jednalo o vzorky z distribuční sítě.

#### 3.2 Srovnání nepřijatelnosti chuti

U chuti (viz tabulku 5) je rozdíl mezi obdrženy výsledky ještě výraznější. Zde se významně liší již souhrnné hodnoty. Podle TNV 75 7340 [1] jsme jako nepřijatelné ohodnotili 14 ze 411 vzorků, tj. 3,4 %, kdežto podle ČSN EN 1622 [2] se vyloučilo 43 vzorků, tj. 10,5 %. Mohli bychom tedy říci, že posouzení TFN je výrazně přísnější.

**Tabulka 5: Porovnání výsledků chuti dle norem [1] a [2]**

TFN \ Stupeň	1	<2	2	>2	Stupeň celkem
1	18	30	17	5	70
2	53	124	114	36	327
3		7	5	2	14
<b>TFN celkem</b>	<b>71</b>	<b>161</b>	<b>136</b>	<b>43</b>	<b>411</b>

Podíváme-li se na to, jak se výsledky obou metod u jednotlivých vzorků shodnou, je rozdíl ještě markantnější: z 55 společně vyloučených vzorků se porovnávané metody shodly pouze na dvou vzorcích, tj. na 3,6 %. Při zkoumání původu 41 vzorků, které prošly vyhodnocením dle stupňů, ale neprošly podle TFN, jsme zjistili, že v 7 případech se jednalo o dechlorované vzorky na výstupu z úpravy, v jednom případě o vzorek balené pramenité vody a v ostatních případech o vzorky z distribuční sítě, z nichž se 13 vzorků před posouzením dechlorovalo a 20 vzorků se nedechlorovalo (nízká koncentrace chloru). Poměr dechlorovaných a nedechlorovaných vzorků, u kterých byla vyhodnocena chuť nepřijatelná pro odběratele ( $TFN > 2$ ) byl tedy prakticky shodný, 20 : 21.

### 3.3 Porovnání výsledků pachu při 20 °C a při 60 °C

Tabulka 6 přináší porovnání výsledků zjištěného pachu při 20 °C a při 60 °C. Na diagonále je počet analýz, v nichž vyšla při obou teplotách stejná hodnota. Nad diagonálou je uveden počet analýz, při nichž byla při 60 °C zjištěna vyšší hodnota, pod diagonálou pak počet analýz, u nichž byla hodnota zjištěná při 60 °C nižší. Jak vidíme, většina zjištěných hodnot skončí na diagonále – při obou teplotách byl zjištěn stejný stupeň pachu. Souhrnně vychází, že ze 452 posouzených vzorků byl u 342 zjištěn při obou teplotách stejný stupeň pachu, u 101 vzorků byl při vyšší teplotě zjištěn horší stupeň pachu a u 9 vzorků byl při vyšší teplotě zjištěn nižší stupeň pachu.

Tabulka 6: Porovnání počtů výsledků pachu při 20 °C a při 60 °C dle [1]

60 °C \ 20 °C	0	1	2	3	4	Celkem při 20 °C
0	1	6				7
1		75	85			160
2		7	240	10		257
3			2	24		26
4					2	2
Celkem při 60 °C	1	88	327	34	2	452

Pokud se hodnoty zjištěné při různých teplotách liší, tak bychom intuitivně předpokládali, že vyšší stupeň pachu bude zjištěn při vyšší teplotě. Tabulka 6 však ukazuje, že to platí pouze pro nízké hodnoty pachu (stupně 0 a 1). S rostoucí intenzitou pachu tato tendence slábne a u vzorků s vysokou intenzitou pachu (stupně 3 a 4) je dokonce obrácená: pokud se intenzita pachu liší, tak stupeň pachu zjištěný při vyšší teplotě je menší.

Tuto skutečnost názorně ukazuje tabulka 7, v níž jsou absolutní počty měření převedeny na poměrné procentní hodnoty. Byl-li při 20 °C zjištěn stupeň 0, tak v 86 % případů byl při 60 °C zjištěn vyšší stupeň pachu. Při zjištěném stupni 1 byl po zvýšení teploty zjištěn vyšší stupeň jen v 53 % případů a při zjištěném stupni 2 už při pouhých 4 % případů. Při tomto stupni byl dokonce ve 3 % případů po zvýšení teploty zjištěn nižší stupeň pachu. Při zjištěném stupni 3 již po zvýšení teploty nebyl ani jednou zjištěn vyšší stupeň pachu, ale v 8 % případů byl zjištěn stupeň nižší.

Tabulka 7: Procentuální podíl stupňů zjištěných při 60 °C oproti stupňům zjištěným při 20 °C

60 °C \ 20 °C	0	1	2	3	4	Celkem při 20 °C
0	14 %	86 %				100 %
1		47 %	53 %			100 %
2		3 %	93 %	4 %		100 %
3			8 %	92 %		100 %
4					100 %	100 %

## 4. ZÁVĚR

Príspevek porovnáva výsledky sensorických měření prováděných podle normy TNV 75 7340 [1] s výsledky stanovenými dle normy ČSN EN 1622 [2]. Obě normy se principiálně liší. Testování podle normy TNV patří mezi zkoušky využívající stupnice a kategorie, kdežto testování podle normy ČSN EN patří mezi rozdílové zkoušky pro určení pravděpodobnosti rozdílu.

Rozdílný princip obou zkoušek se výrazně projevil i v rozdílných výsledcích. Obě sady výsledků se přitom nelišily pouze v drobných posunech hodnot, ale i v zásadních rozhodnutích, kterou vodu prohlásit za přijatelnou a nepřijatelnou pro odběratele. V testované sadě se objevilo několik vzorků, jejichž hodnocení vyšlo podle jedné normy jako nepřijatelné, kdežto podle druhé normy vyšly jako velmi dobré, a vedle toho vzorky, u nichž to bylo právě naopak. Výraznější rozdíly se přitom projeví u stanovení chuti a TFN. Podle TFN bylo vyloučeno mnohem více vzorků, avšak nejzajímavější byl pouze cca 4% průnik množin vzorků označených jako nepřijatelné pro odběratele v ukazateli chuť.

V závěru příspěvek porovnáva výsledky měření pachů při různých teplotách dle TNV 75 7340 [1] a nalézá mezi nimi zajímavé závislosti.

**LITERATURA**

- [1] TNV 75 7340 Jakost vod – Metody orientační senzorické analýzy. Hydroprojekt CZ, a.s., 2005
- [2] ČSN EN 1622 (75 7330) Jakost vod – Stanovení prahového čísla pachu (TON) a prahového čísla chuti (TFN). Český normalizační institut, 2007.
- [3] EA-4/09 Akreditace laboratoří působících v oblasti senzorického zkoušení. Publikace Evropské spolupráce po akreditaci, 2004
- [4] Vyhláška MZd. č. 252/2004 Sb., kterou se stanoví hygienické požadavky na pitnou a teplou vodu a četnost a rozsah kontroly pitné vody.
- [5] Vyhláška MZd. č. 275/2004 Sb., o požadavcích na jakost a zdravotní nezávadnost balených vod a o způsobu jejich úpravy.
- [6] ČSN ISO 13300-1 (56 0693): Senzorická analýza – Všeobecné pokyny pro pracovníky senzorické laboratoře – Část 1: Odpovědnosti pracovníků. ÚNMZ, 2011
- [7] ČSN ISO 8589 (56 0036): Senzorická analýza – Obecná směrnice pro uspořádání senzorického pracoviště. Český normalizační institut, 2008
- [8] ČSN ISO 8586-1 (56 0037): Senzorická analýza – Obecná směrnice pro výběr, výcvik a sledování činnosti posuzovatelů – Část 1: Vybraní posuzovatelé. Český normalizační institut, 2002
- [9] ČSN EN ISO 8586-2 (56 0037): Senzorická analýza – Obecná směrnice pro výběr, výcvik a sledování činnosti posuzovatelů – Část 2: Odborní senzoričtí posuzovatelé. ÚNMZ, 2010
- [10] ČSN EN ISO 5495 (56 0032): Senzorická analýza – Metodologie – Párová porovnávací zkouška. ÚNMZ, 2009
- [11] ČSN EN ISO 4120 (56 0032): Senzorická analýza – Metodologie – Trojúhelníková zkouška. ÚNMZ, 2009
- [12] ČSN ISO 6658 (56 0050): Senzorická analýza – Metodologie – Všeobecné pokyny. ÚNMZ, 2009
- [13] ČSN ISO 5496 (56 0031): Senzorická analýza – Metodologie – Zasloučení do problematiky a výcvik posuzovatelů při zjišťování a rozlišování pachů. ÚNMZ, 2009
- [14] ČSN ISO 3972 (56 0039): Senzorická analýza – Metodologie – Metoda zkoumání citlivosti chuti. ÚNMZ, 2013
- [15] POKORNÝ, J., VALENTOVÁ, H., PUDIL, F.: Senzorická analýza potravin, laboratorní cvičení. Skripta VŠCHT Praha, 1997
- [16] PALASOVÁ J.: Senzorické zkoušky v analytice vody. Sborník ze semináře Analýzy v oblasti základního chemického rozboru. Tábor 2004.



# STANOVENÍ FOREM KOVŮ METODOU HPLC-ICP MS - PRVNÍ POZNATKY

Eva Hrdličková, Hana Smolíková

*Zdravotní ústav se sídlem v Ústí nad Labem*

Prvky se mohou vyskytovat ve složkách životního prostředí v různých formách, které se výrazně liší svými chemickými a fyzikálními vlastnostmi a především účinkem na živé organizmy. Z tohoto důvodu vyplývá potřeba stanovení hodnoty toxické formy prvku, která více vypovídá o zdravotní závažnosti než hodnota celkového obsahu prvku.

Předmětem zájmu speciální analýzy bývá často arsen, který tvoří toxické anorganické sloučeniny  $As^{3+}$  a  $As^{5+}$ . Méně toxické nebo netoxické jsou některé organické sloučeniny, např. arseno-betain nebo arseno-cholin. Arseno-betain se do organismu dostává stravou, především konzumací ryb a mořských plodů. V organismu není metabolizován a je vylučován močí.

Z hlediska legislativy je větší zájem věnován různým oxidačním formám chromu. Trojmocný chrom je biogenní forma prvku a je obsažen v řadě nezbytných enzymů regulujících např. hladinu cukru v krvi. Oproti tomu šestimocný chrom, jakožto silně oxidující látka, je pro organismus toxický, napadá pokožku, dýchací a zažívací cesty, je karcinogenní.

Pro speciální analýzu kovů se obvykle používají kombinované techniky, tj. účinná dělicí metoda v kombinaci s dostatečně citlivou detekční metodou.

V laboratoři Zdravotního ústavu v Ústí nad Labem je pro stanovení prvků používána technika ICP-MS. Tato metoda, založená na tvorbě iontů analytu v indukčně vázaném plazmatu a jejich následné filtraci dle hmotností ( $m/z$ ) v kvadrupólu, vyniká vysokou citlivostí - meze detekce se pohybují v setinách až jednotkách ppb pro většinu prvků. Tato technika byla použita v kombinaci s technikou HPLC a byly vyzkoušeny některé aplikace v oblasti analýzy forem arsenu a v oblasti analýzy různých oxidačních stupňů chromu.

## STANOVENÍ FOREM ARSENU

### Přístrojové uspořádání:

ICP-MS spektrometr ThermoElemental X-series vybavený kolizní celou  
pumpa Laboratorní přístroje Praha  
dávkovací ventil Rheodyne, 20  $\mu$ l smyčka  
separační kolona Hamilton PRP-X100 s předklonkou

### Pracovní podmínky:

isokratický režim  
mobilní fáze: 20 mmol  $(NH_4)_2CO_3$  / 10 mmol  $NH_4NO_3$  a 10 mmol  $(NH_4)_2HPO_4$ , pH 9  
objem dávkovaného vzorku: 20  $\mu$ l  
průtok: 1 – 1,3 ml/min  
spektrometr v režimu kolizního plynu (eliminace polyatomických iontů)

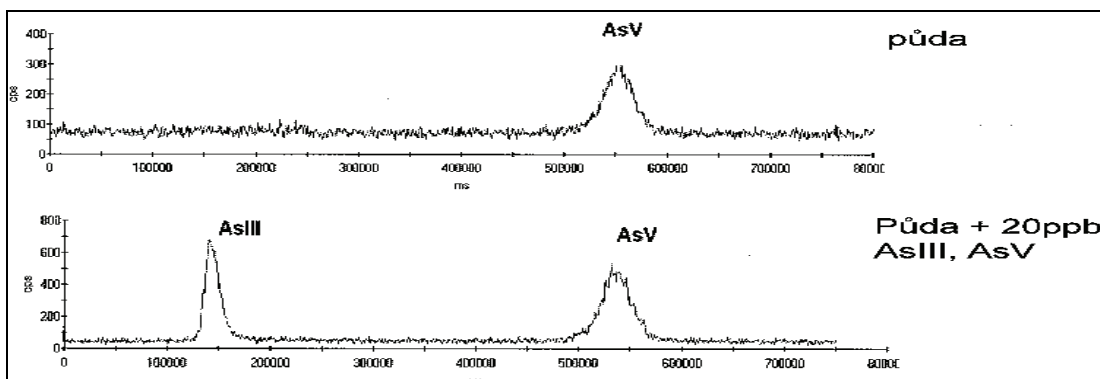
V tomto uspořádání byly sledovány formy arsenu: anorganicky vázaný trojmocný arsen ( $As^{III}$ ), anorganicky vázaný pětímocný arsen ( $As^{V}$ ), As-betain (AB), kyselina monomethyl arseničná (MMA) a dimethylarseničná (MMA).

Postup stanovení forem arsenu v moči byl ověřen úspěšnou účastí v MPZ (Institut and Out-Patient Clinic for Occupational, Social and Environmental Medicine of the University Erlangen-Nuremberg).

Metoda byla dále aplikována v rámci studie: Expozice dětí As ve vztahu ke kontaminaci půdy.

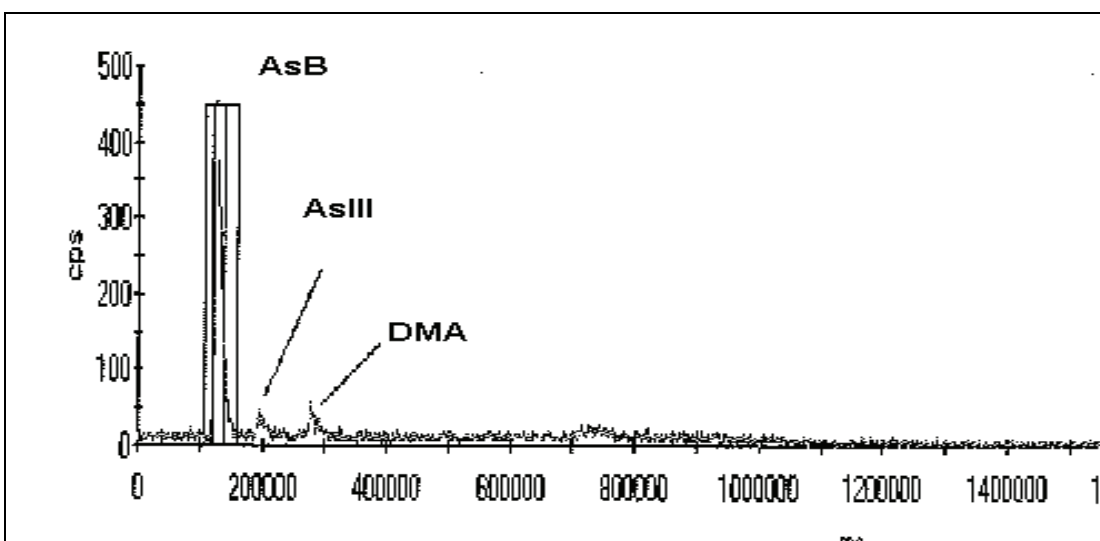
V rámci této studie byly analyzovány vzorky půd z několika mateřských školek a vzorky močí dětí z těchto školek. Ze vzorků půd byly připraveny extrakty (1 mol/l  $H_3PO_4$  a 0,1 mol/l kyseliny askorbové). Extrakty i vzorky močí byly před analýzou ředěny mobilní fází a zpracovány výše popsaným postupem.

Ve vzorcích půdy byl detekován pouze  $As^{5+}$  - viz obr. 1



Obr.1

Ve vzorcích močí byl zjištěn převážně arsenobetain (AsB) - viz obr.2



Obr.2

Na základě získaných výsledků nebylo možno potvrdit zatížení sledovaných dětí toxickými formami As.

### STANOVENÍ OXIDAČNÍCH FOREM CHROMU

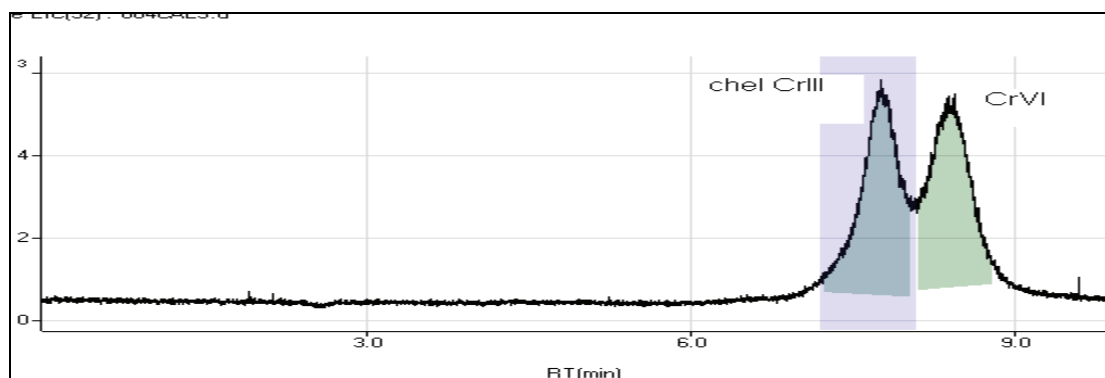
Rozdělení a stanovení obou oxidačních forem chromu na jedné koloně – anexu – je možné pouze po předchozí chelataci trojmocného chromu. Chelatace probíhá za zvýšené teploty, v našem případě byl použit chelaton III, teplota 70°C.

Přístrojové uspořádání – viz analýza forem As

Přístroj ICP MS ThermoElemental byl v roce 2012 nahrazen typem Agilent 7700x.

Mobilní fáze: 60 mmol  $\text{NH}_4\text{NO}_3$

Uvedeným postupem byly získány pouze nedokonale rozdělené píky chelátu CrIII a šestimocného chromu, viz obr.3



Obr.3

Metodu bude nutno dopracovat (předpoklad užití jiné kolony nebo jiné mobilní fáze).

V několika aplikacích byl tento problém řešen tím, že byl stanoven pouze šestimocný chrom (bez chelatace vzorku). Metoda byla aplikována např. na tyto zakázky:

Výluhy předmětů pro děti do tří let (textil i kůže), Vyhláška 84/2001 Sb

Výluhy usně (ČSN EN ISO 17075 Usně)

Analýza pracovního ovzduší – svářečské dýmy

Obsah  $\text{Cr}^{6+}$  byl vyhodnocen metodou přidavku standardu. Mez detekce (10ppb) bude možno snížit použitím smyčky dávkovače o větším objemu a dalšími úpravami postupu.

Po dopracování a validování metody bude tento postup stanovení  $\text{Cr}^{3+}$  a  $\text{Cr}^{6+}$  kvalitní, pravděpodobně i citlivější alternativou ke klasické spektrofotometrické metodě stanovení  $\text{Cr}^{6+}$ , s výhodou samostatného stanovení  $\text{Cr}^{3+}$ .

#### LITERATURA:

Thermo Electron Corporation Application Note: 40720 Determination of Arsenic Species in Urine Using HPLC Coupled with X Series ICP-MS

Chethaka Kahakachchi, Peter C. Uden and Julian F. Tyson, Analyst 129 (2004), 714

Varian, The Application Notebook – March 2006





# DLOUHODOBÝ MONITORING ZNEČIŠTĚNÍ V POVODÍ VODÁRENSKÉ NÁDRŽE ŠVIHOV

Lucie Černá, Nina Strnadová, Martin Pečenka

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

## 1 ÚVOD

Povrchové vody představují z hlediska množství hlavní část vodních zdrojů v České republice. Jejich využití k daným účelům je však často limitováno jakostí těchto vod. Míra významnosti jednotlivých zdrojů znečištění a následně jejich dopady na kvalitu povrchových vod hrají klíčovou úlohu při návrhu nutných opatření vedoucích ke zlepšení stavu. Správná identifikace hlavní příčiny znečištění umožňuje efektivní návrh opatření vedoucích k jeho eliminaci [1].

V období od března 2008 do října 2011 byla sledována kvalita povrchových vod přitékajících do řeky Želivky a následně do VN Švihov. Jednalo se o monitorování povodí řek Trnavy, Bělé a Hejlovky s odběrem bodových vzorků vody jednou měsíčně. Cílem získání dat o kvalitě vody v povodí bylo podle Směrnice Evropského parlamentu a Rady 2000/60/ES v aktualizovaném znění zabránění nebo alespoň snížení dalšího zhoršování kvality vod. Tato data mohou sloužit jako podklad pro přijetí specifických opatření proti znečišťování vody jednotlivými znečišťujícími látkami nebo skupinami těchto látek, které představují významné riziko pro vodní ekosystém, včetně rizika pro vody užívané k výrobě pitné vody [2].

VN Švihov je dlouhodobě znečišťována přítoky především z plošných zemědělských zdrojů. Toto zatížení představuje cca 75-85 % z celkového přitékajícího znečištění vyjádřené především formou dusíku, fosforu a uhlíku. V důsledku malého procenta zastoupení ploch travních porostů a naopak velké rozlohy zemědělsky obhospodařovaných ploch jsou v povodí VN Švihov výrazné problémy s erozí půdy. Výsledkem je zanášení místních rybníků, předzdrží, vodních nádrží i vodárenských objektů sedimenty. Tyto sedimenty pak společně s nutrienty potenciálně ohrožují jakost vody v nádrži [3].

Z ukazatelů běžně sledovaných v povrchových vodách byly vybrány a hodnoceny především nutriční ukazatele, tedy dusík, fosfor, rozpuštěný organický uhlík (DOC) a jeho část využitelná mikroorganismy, tj. biodegradabilní rozpuštěný organický uhlík (BDOC).

## 2 METODIKA STANOVENÍ BDOC A PROVÁDĚNÍ MONITORINGU

Metoda stanovení BDOC spočívá ve sterilizaci vzorku vody membránovou filtrací a jeho inokulaci přírodní autochtonní směsnou kulturou mikroorganismů z povrchové vody. Z inokula jsou odstraněny řasy a prvoci filtrací a inokulovaný vzorek je inkubován 28 dní při 20 °C v termostatu. Hodnota BDOC je vyhodnocena z obsahu DOC na počátku a na konci testu [4] [5].

Základním předpisem klasifikace jakosti povrchových vod do 5 tříd je ČSN 75 7221 (Jakost vod – klasifikace povrchových vod), která je ve zkrácené podobě formou mezních hodnot vybraných ukazatelů uvedena v **tab. I**. Předmětem uvedené normy je jednotné určení třídy jakosti tekoucích povrchových vod – klasifikace, která slouží k porovnání jejich jakosti na různých místech a v různém čase. Hodnocením jakosti vod se v této normě rozumí vyhodnocování výsledků kontroly jakosti vody na číselné charakteristické hodnoty a ty pak na slovní vyjádření stavu jakosti vody (s následnou možnou grafickou interpretací). *Charakteristická hodnota* ukazatele jakosti vody je hodnota s pravděpodobností nepřekročení 90 % ( $C_{90}$ ) [6].

Jakost vody se klasifikuje zvlášť pro každý jednotlivý ukazatel a hodnocené ukazatele jsou členěny do pěti skupin. Ve skupině pak rozhoduje ukazatel s nejnepříznivější hodnotou klasifikace a o celkové klasifikaci jakosti vody v toku rozhoduje nejhorší klasifikace ze skupin [6].

**Tab. I: Mezní hodnoty tříd jakosti vody – vybrané ukazatele [mg/l] [6]**

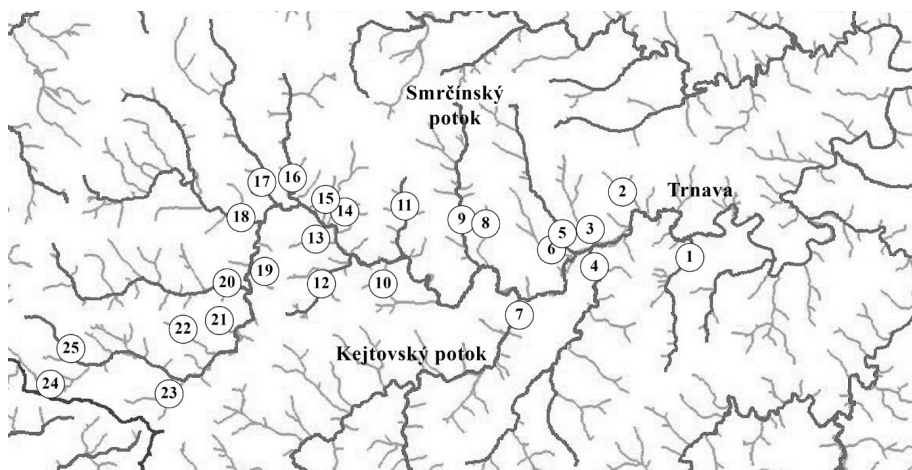
Ukazatel	Třída				
	I	II	III	IV	V
Celkový organický uhlík	< 7	< 10	< 16	< 20	≥ 20
Dusičnanový dusík	< 3	< 6	< 10	< 13	≥ 13
Celkový fosfor	< 0,05	< 0,15	< 0,4	< 1	≥ 1

### 3 CHARAKTERISTIKA ŘEK A JEJICH POVODÍ

#### Řeka Trnava

Trnava je největší [přítok](#) řeky [Želivky](#). Pramení jihovýchodně od osady Blanička v Přírodním parku Polánka na Pacovsku v nadmořské výšce 678 m n. m. Horní úsek je bystřinného charakteru s úzkým kamenitým korytem, místy s břehovým porostem. Délka toku je 56,3 [km](#) a na říčním kilometru 52,5 se vlévá do řeky Želivky. Mezi větší levé přítoky patří Novomlýnský potok, Barborka, Vočadlo, Hutský a Smrčinský potok a Přední žlab. Mezi pravé přítoky pak patří hlavně potok Kejtovský a Bořetický [7].

Kvalita vody v řece Trnavě byla hodnocena ve 25 měrných profilech na přítocích znázorněných na **obr. 1**. Profil 25 se nachází nejvýše na samotném toku, ostatní profily charakterizují významné přítoky. Tímto způsobem je monitorováno především bodové znečištění daných toků.



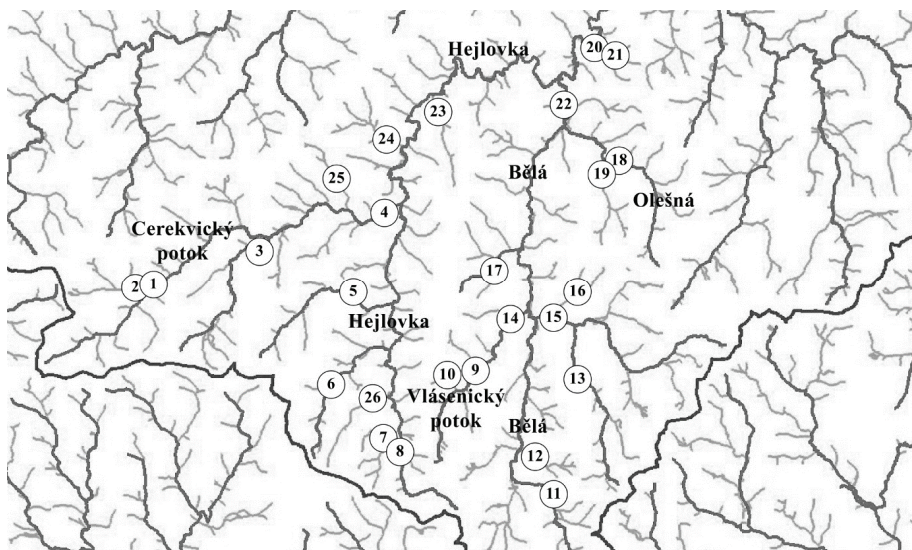
Obr. 1: Měrné profily v povodí řeky Trnavy

#### Pramenná oblast řeky Hejlovky (Želivky)

Řeka Želivka je největším přítokem Sázavy. Pod názvem Hejlovka pramení v Křemešnické vrchovině. Od hráze Sedlické nádrže je řeka již nazývána [Želivkou](#). Celková délka toku Želivky (včetně Hejlovky, která čítá 40 km) je 103,9 km, plocha jejího povodí je 1 188,4 km<sup>2</sup> a průměrný průtok u ústí do vodní nádrže je 6,98 m<sup>3</sup>/s [7].

Bělá je malá říčka v západní části kraje [Vysočina](#), která také patří do povodí řeky [Želivky](#). Délka jejího toku je 20,5 [km](#). Plocha [povodí](#) měří 130,6 [km<sup>2</sup>](#). Říčka protéká městem Pelhřimov a nedaleko Krasíkovice ústí do Hejlovky. Mezi větší přítoky patří Nemojovský potok, Vlášnický potok, Myslotínský potok a Olešná [7].

Kvalita vody v řece Bělé společně s prameništěm Hejlovky byla hodnocena ve 26 měrných profilech (MP) viz **obr. 2** **Chyba! Nenalezen zdroj odkazů.** Měrné profily byly navrženy tak, aby byla zachycena změna kvality vody podél sledovaného hlavního toku. Zároveň byly monitorovány i významné přítoky obou toků.



Obr. 2: Měrné profily v povodí řeky Hejlovky a Bělé

## 4 HODNOCENÍ MONITORINGU

### Trnava

Z hlediska hodnot DOC byl do třetí kategorie znečištění, tedy jako znečištěná voda, klasifikován jeden měrný profil – MP 8, kde charakteristická hodnota DOC byla 10,6 mg/l.

Tři profily (MP 22, 23 a 24) byly hodnoceny z pohledu DOC jako mírně znečištěná voda (II. třída), tedy jako voda sice ovlivněná lidskou činností, ale bez vlivu na vodní ekosystém. U zbylých profilů nepřesáhla charakteristická hodnota DOC 7 mg/l, a tak byly charakterizovány jako voda neznečištěná - I. třída jakosti. Nárazově extrémně vysoká hodnota DOC – 407,5 mg/l byla stanovena na MP 13 v důsledku havarijní situace v povodí (pravděpodobně únik odpadních vod ze zemědělsky hospodařícího subjektu).

Vysoké hodnoty BDOC byly stanoveny v profilech číslo 8, 13 a 23. Hodnoty  $C_{90}$  se u těchto vzorků pohybovaly v intervalu od 2 do 6 mg/l. Nejvyšší maximální hodnota 394 mg/l byla stanovena v souvislosti s maximální hodnotou DOC u MP 13 v listopadu roku 2009.

Koncentrace  $N-NO_3^-$  a  $P-PO_4^{3-}$  přiřazují povrchovou vodu do horší třídy jakosti než samotné koncentrace organického uhlíku. Do třídy V (velmi silně znečištěná voda) bylo zařazeno z pohledu dusičnanového dusíku 56 % sledovaných měrných profilů. Do třídy IV, tedy jako silně znečištěná voda, byly zařazeny tři profily a do třídy III sedm měrných profilů. V rámci hodnocení z pohledu fosforečnanového fosforu bylo dosaženo nejvýše třídy IV, a to u čtyř měrných profilů (16 %).

Nejvyšší hodnota  $C_{90}$  ( $N-NO_3^-$ ) byla dosažena u profilu číslo 10, a to 26,1 mg/l. Měrný profil se nachází na odtoku z Trubárního rybníku v zemědělsky obdělávané lokalitě.

Nejvyšší naměřená koncentrace dusičnanového dusíku 30,3 mg/l byla stanovena u profilu číslo 11 na Sádeckém potoce pod obcí Huť, a to v květnu roku 2009. Tato hodnota byla na toku výjimkou v rámci dlouhodobého průměru 6,18 mg/l. Pomocí hodnoty  $C_{90}$  ( $P-PO_4^{3-}$ ) byl tento tok hodnocen třídou II – mírně znečištěná voda.

Z pohledu koncentrací  $P-PO_4^{3-}$  byl alarmující stav zaznamenán na již zmíněném profilu číslo 8 pod obcí Lesná. Maximální hodnota zde dosáhla 4,05 mg/l. Hodnotou  $C_{90}$  0,822 mg/l byl tok zařazen do třídy IV.

### Bělá, Hejlovka

Do třetí kategorie znečištění, tedy jako znečištěná voda, je z pohledu hodnot organického uhlíku klasifikován jediný měrný profil – MP 5. Charakteristická hodnota  $C_{90}$  organického uhlíku byla 10,8 mg/l. Sedm profilů pak bylo klasifikováno třídou II, tedy jako voda sice zasazená lidskou činností, ale bez vlivu na vodní ekosystém. Oproti povodí řeky Trnavy se častěji jedná o velmi krátké toky s malým průtokem, které organickými látkami biologického původu nejsou zatíženy v takové míře, jako profily na dolních tocích řek. Výjimku pak tvoří odběry po výraznějších dešťových srážkách doprovázených smyvy z orných půd a zviřením dnových sedimentů. U zbylých profilů nepřesáhla hodnota  $C_{90}$  pro DOC 7 mg/l, byly tudíž zařazeny do I. třídy jakosti jako voda neznečištěná.

Stanovené koncentrace  $N-NO_3^-$  a  $P-PO_4^{3-}$  opět řadí povrchovou vodu do horší třídy jakosti než samotné koncentrace DOC. Osm profilů z celkového počtu 26 (tzn. 31 %) bylo svou kvalitou při hodnocení podle  $N-NO_3^-$  zařazeno do nejvyšší – V. třídy znečištění, tedy jako velmi silně znečištěná voda. Dle uvedené normy se jedná o takový stav povrchové vody, který byl ovlivněn lidskou činností natolik, že ukazatele jakosti vody dosahují hodnot, které vytvářejí podmínky umožňující existenci pouze silně nevyváženého ekosystému. Pět měrných profilů (tzn. 19 %) náleží klasifikace do třídy IV - silně znečištěná voda. Pouze jeden profil byl zařazen do třídy II. Zbylých dvanáct profilů (tzn. 46 %) je označeno třídou III, kdy ukazatele jakosti vody dosahují hodnot, které nemusí vytvořit podmínky pro existenci bohatého, vyváženého a udržitelného ekosystému.

Z pohledu hodnocení koncentrace  $P-PO_4^{3-}$  bylo pět toků zařazeno do třídy IV, kdy se hodnota  $C_{90}$  pohybovala v rozmezí 0,495 až 0,885 mg/l. Ostatní měrné profily byly zařazeny do třídy III jako mírně znečištěná voda.

Charakteristické hodnoty ( $C_{90}$ )  $N-NO_3^-$  se u všech profilů pohybovaly kolem průměru 11,6 mg/l, u  $P-PO_4^{3-}$  kolem 0,33 mg/l. Největší znečištění v monitorovaném povodí řek Hejlovky a Bělé bylo prokázáno v měrných profilech 10, 25 a 26.

Průměrná koncentrace  $N-NO_3^-$  se v MP 10 pohybovala kolem 18,4 mg/l. Nejvyšší hodnoty  $N-NO_3^-$  byly každý rok stanoveny vždy v jarních měsících. Je možné konstatovat, že ze všech sledovaných hodnot bylo 65 % vyšších než limitní hodnota 13 mg/l uvedená pro třídu V. Tok byl tudíž zařazen do nejvyšší, páté třídy znečištění. Z pohledu koncentrací  $P-PO_4^{3-}$  lze tok zařadit podle  $C_{90}$  na úrovni 0,539 mg/l do třídy IV.

Extrémní hodnoty DOC 54,6 mg/l a BDOC 46,8 mg/l byly stanoveny u MP 26 v květnu 2008. Koncentrace  $N-NO_3^-$  byla 0,20 mg/l a  $P-PO_4^{3-}$  pod mezí stanovitelnosti. Vysoké koncentrace  $P-PO_4^{3-}$  však byly stanoveny v podzimních měsících 2008 (září 1,34 mg/l, listopad 1,74 mg/l), v květnu a červnu 2009 (0,93 a 0,71 mg/l) a absolutního maxima bylo dosaženo v říjnu roku 2009 – 2,83 mg/l. Podle vypočtené charakteristické hodnoty  $C_{90}$  ( $P-PO_4^{3-}$ ) byl tento tok ze všech sledovaných profilů nejvíce zatížen fosforem.

Následující tabulky shrnují kvalitu povrchové vody sledovaných povodí. **Tab. 2** uvádí výsledné průměrné koncentrace  $C_{90}$  sledovaných ukazatelů a rozmezí jejich hodnot za celé sledované období. **Tab. 3** pak

procentuální zastoupení jednotlivých MP v jednotlivých třídách znečištění (v závorce je uveden počet MP). **Tab. 4** zachycuje konkrétní zařazení jednotlivých profilů do dané třídy znečištění dle ČSN 75 7221.

**Tab. 2:** Výsledné průměrné charakteristické hodnoty C<sub>90</sub> [mg/l] pro monitorované povodí řeky Trnavy a pramenné oblasti řeky Hejlovky

	Povodí řeky Trnavy				Pramenná oblast řeky Hejlovky (Želivky)			
	DOC	BDOC	N-NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	P-PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	DOC	BDOC	N-NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	P-PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>
C <sub>90</sub>	6,07	1,92	13,1	0,33	6,85	2,00	11,6	0,33
Rozmezí	2,98-10,6	1,09-3,88	3,41-26,1	0,15-0,82	4,94-10,8	0,97-2,64	5,91-18,4	0,16-0,89

**Tab. 3:** Výsledná klasifikace všech měrných profilů dle ČSN 75 7221

Třída	Trnava	Hejlovka
III	32 % (8)	50 % (13)
IV	12 % (3)	19 % (5)
V	56 % (14)	31 % (8)

**Tab. 4:** Výsledková tabulka - klasifikace tříd jakosti vody pro povodí řeky Trnavy a pramenné oblasti řeky Hejlovky

Povodí řeky Trnavy																									
Profil	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25
Třída	III	V	V	V	V	V	IV	V	V	V	IV	V	V	V	III	III	III	III	V	III	V	IV	III	III	V

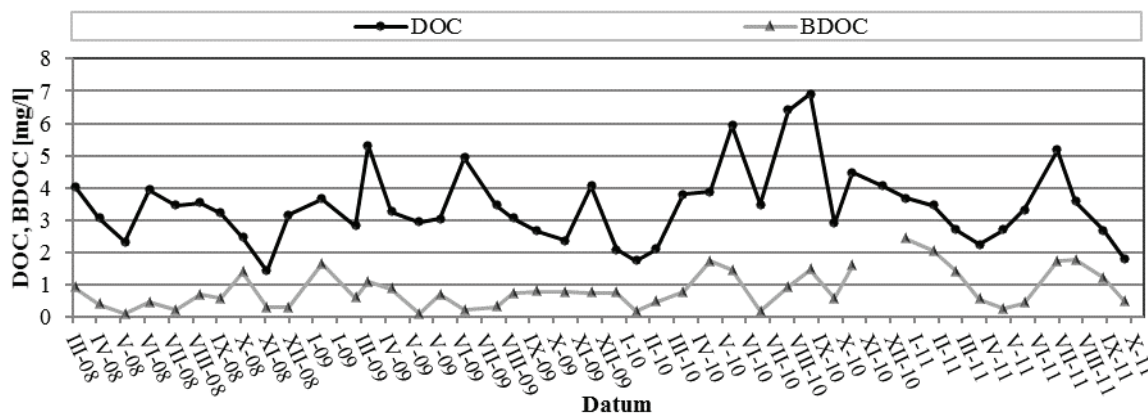
Pramenná oblast řeky Hejlovky (Želivky)																										
Profil	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26
Třída	III	IV	III	III	III	III	III	III	V	V	III	III	III	V	III	IV	IV	V	V	III	V	III	V	IV	V	IV

Z důvodu velkého souboru dat jsou dále pro povodí Trnavy uvedeny a diskutovány pouze profily číslo 10 a 13, které byly vyhodnoceny jako toky s největším znečištěním. V rámci monitoringu pramenné oblasti řeky Hejlovky je pozornost zaměřena na nejvýše a nejnižše položená odběrová místa na vlastních tocích Hejlovky a Bělé. Ke zvýšení koncentrací sledovaných ukazatelů zde může docházet vlivem bodového znečištění, ale také může být zaznamenáno snížení hmotnostních koncentrací z důvodu ředění jakostně lepšími přítoky, adsorpce na dnových sedimentech (fosfor, uhlík), či díky biologickému využití biodegradabilních složek znečištění.

**Trnava – měrný profil číslo 10 – od Trubárního rybníka**

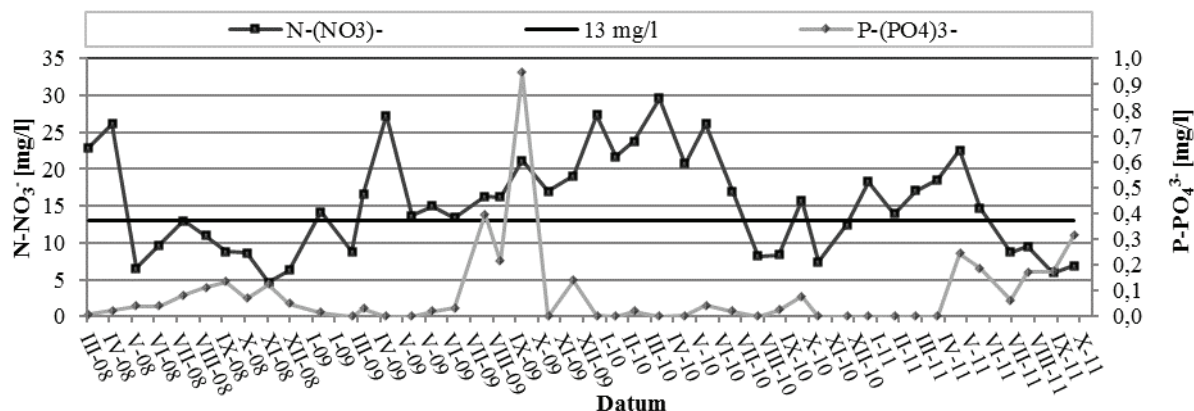
Pro pravobřežní přítok od Trubárního rybníka je charakteristické vějířovité povodí, délka toku nad odběrným profilem je 1,2 km, plocha povodí 0,89 km<sup>2</sup>. Odběrový profil se nachází v údolí nad propustkem silnice směr Pacov – Velká Chyška. Koryto je upravené, zpevněné polovegetačními tvánicemi. Průměrný dlouhodobý průtok Q<sub>a</sub> je 0,007 m<sup>3</sup>/s [8].

**Obr. 3** zachycuje průběh hodnot DOC a BDOC. Koncentrace organického uhlíku se v průběhu sledování pohybovala v intervalu 1,5 až 7 mg/l. Svou hodnotou C<sub>90</sub> 5,22 mg/l byl tok zařazen do I. třídy - neznečištěné vody.



**Obr. 3:** Koncentrace DOC a BDOC – měrný profil č. 10

**Obr. 4** znázorňuje průběh koncentrací  $\text{N-NO}_3^-$  a  $\text{P-PO}_4^{3-}$ . Hodnota  $C_{90}$  ( $\text{N-NO}_3^-$ ) řadí tok do třídy V jako velmi silně znečištěnou vodu. Zároveň se jedná o nejvíce znečištěný tok z pohledu dusičnanového dusíku v celém povodí řeky Trnavy. Maxima byla zachycena vždy v jarních měsících – duben 2008 (26,1 mg/l), duben 2009 (27,3 mg/l), duben 2010 (29,6 mg/l) a květen 2011 (22,5 mg/l). Přímkou na **obr. 4** jsou odděleny odběry s koncentrací  $\text{N-NO}_3^-$  vyšší než 13 mg/l a řadí tak tok do velmi silně znečištěné vody, třídy V. Jedná se o téměř 64 % odběrů z celého monitorovacího období (44 odběrů).



**Obr. 4: Koncentrace  $\text{N-NO}_3^-$  a  $\text{P-PO}_4^{3-}$  – měrný profil č. 10**

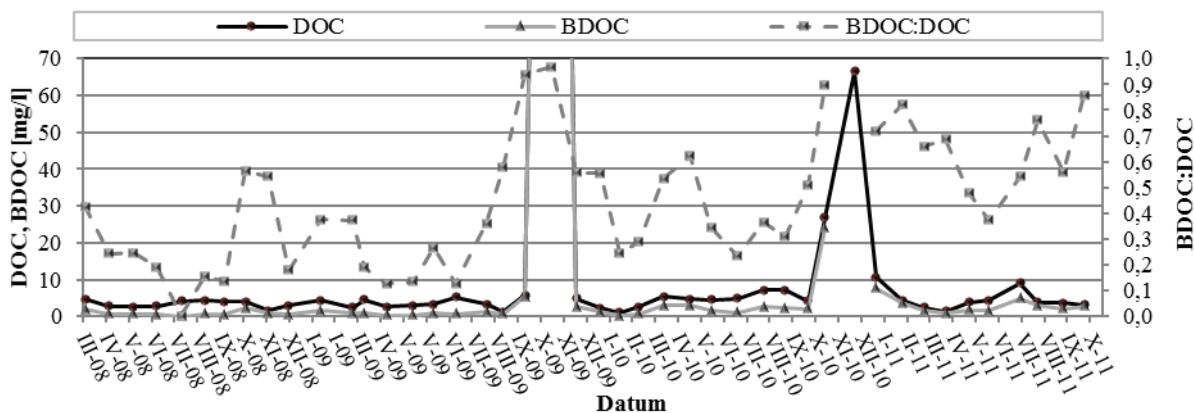
Koncentrace  $\text{P-PO}_4^{3-}$  dosáhly výrazného maxima v srpnu a především pak v říjnu roku 2009 – 0,95 mg/l. Další období maximálních hodnot následovalo od května 2011, koncem vlastního sledování měly hodnoty vzestupnou tendenci. Vzhledem k tomu, že fosfor bývá ve vodách limitujícím nutriem, signalizují vysoké koncentrace biologicky využitelného fosforu pokles mikrobiálního oživení toku v souvislosti s ročním obdobím.

#### Trnava – měrný profil číslo 13 – od Jetřichovce

Pravobřežní přítok Trnavy od Jetřichovce se vyznačuje vějířovitým povodím, délka toku nad měrným profilem je 1,6 km, plocha povodí je 1,62 km<sup>2</sup>. Měrný profil se nachází u výtoku z trubního kanálu pod silnicí směr Salačova Lhota – Pacov v širokém údolí. Koryto je upravené, zpevněné polovegetačními tvárnicemi. V horním úseku toku jsou pod zemědělským areálem dva dočišťovací rybníčky, ve kterých je voda eutrofizována. Průměrný dlouhodobý průtok  $Q_a$  je 0,012 m<sup>3</sup>/s [8].

**Obr. 5** zachycuje průběh hodnot DOC a BDOC. Již na první pohled jsou zde patrná dvě velmi výrazná maxima. K prvnímu znečištění toku došlo v listopadu 2009. Koncentrace DOC vzrostla na 408 mg/l, hodnota BDOC na 394 mg/l (z důvodu přehlednosti jsou tyto hodnoty v grafu pouze naznačeny). Vzorek odebrané vody velmi silně zapáchal po zkyslém mléce.

K druhému výraznému maximu došlo v listopadu a následně i prosinci roku 2010, kdy hodnoty DOC dosáhly až 66,5 mg/l. Mimo uvedené extrémní hodnoty vykazovaly koncentrace organického uhlíku velmi vyrovnaný průběh, v průměru DOC 4,05 mg/l a BDOC 1,77 mg/l. Jednalo se tedy o havarijní situaci, resp. o nezodpovědné jednání ze strany zemědělského družstva.



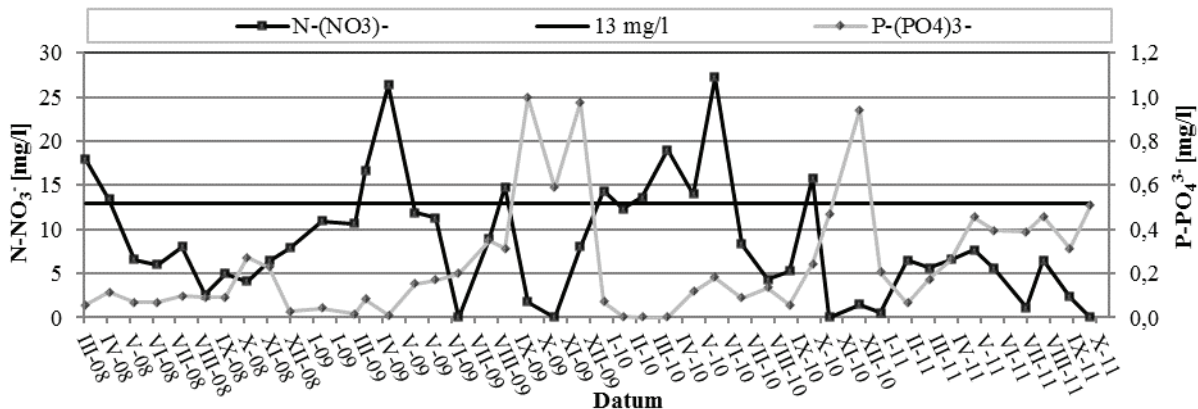
**Obr. 5: Koncentrace DOC, BDOC a BDOC:DOC – měrný profil č. 13**

Na **obr. 5** je zobrazen také průběh poměrné hodnoty BDOC:DOC (přerušovaná křivka), která vyjadřuje možnost porušení biologické stability vody. Čím je hodnota poměru vyšší, tím nižší je odolnost vody proti biologickému



oživení. Tento ukazatel v rámci měrného profilu 13 mnohdy dosahuje hodnot vyšších než 0,6 (až 0,97 v listopadu 2009), což představuje poměrně vysoké využití organického uhlíku pro tvorbu nové biomasy.

Na **obr. 6** jsou uvedeny koncentrace  $\text{N-NO}_3^-$  a  $\text{P-PO}_4^{3-}$  v MP 13. Maximální koncentrace dusičnanového dusíku se vyskytovaly především v jarních měsících každého roku sledování, kdy dosahovaly až 27,2 mg/l. Z pohledu koncentrací dusíku se tak profil řadí do nejvyšší třídy znečištění (25 % odběrů leží nad hranicí 13 mg/l). Koncentrace  $\text{P-PO}_4^{3-}$  na uvedeném profilu č. 13 vykazovaly maxima v měsících odpovídajících maximálním hodnotám rozpuštěného organického uhlíku.



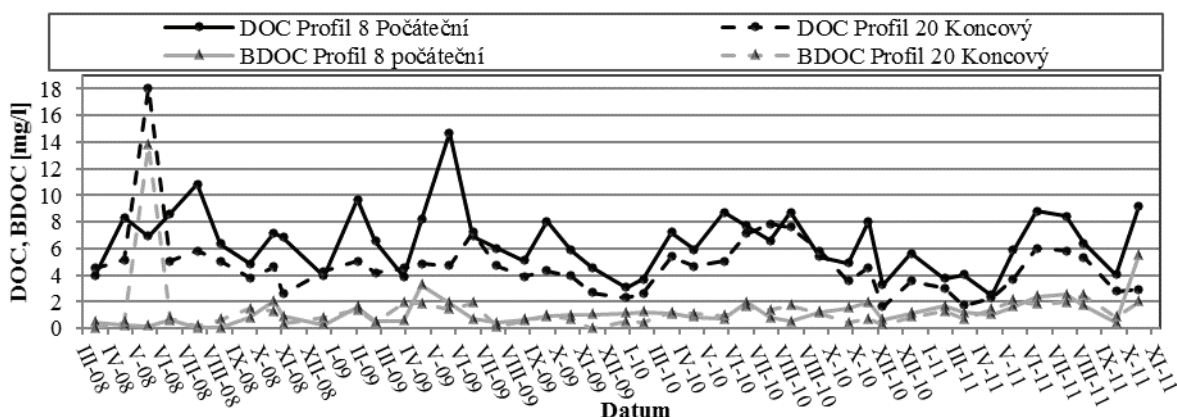
**Obr. 6: Koncentrace  $\text{N-NO}_3^-$  a  $\text{P-PO}_4^{3-}$  – měrný profil č. 13**

Ke zmíněným maximálním koncentracím došlo i přesto, že se v horním úseku toku pod zemědělským areálem nachází dva dočišťovací nádrže, ve kterých by měly být nutrienty zcela využity. Pro zvládnutí extrémních výkyvů však rybníčky mají poddimenzovanou kapacitu a v důsledku toho i krátkou dobu zdržení. Jejich efekt je pak minimální, ne-li nulový.

#### Řeka Hejlovka – měrný profil číslo 8 a 20

Profil č. 8 se nachází nedaleko prameniště Hejlovky. Vzorčky byly odebírány před nátokem do Mlýnského rybníka pod obcí Vlášence – Drbohlavy. Profil č. 20 představoval na řece Hejlovce nejnižší položené odběrové místo, několik kilometrů po soutoku s řekou Bělou.

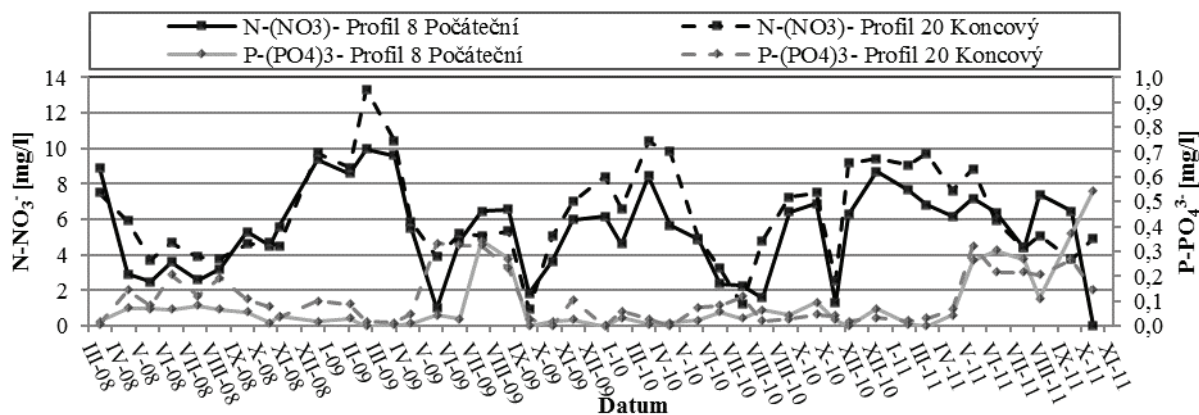
Porovnáme-li hodnoty DOC počátečního a koncového profilu (viz **obr. 7**) je zřejmé, že koncentrace organického uhlíku stanovené u koncového profilu byly nižší než u profilu počátečního. Průměrné hodnoty DOC u profilu č. 8 dosahovaly 6,5 mg/l, u profilu č. 20 pak 4,8 mg/l. Hodnoty BDOC byly téměř totožné – 1,2 a 1,3 mg/l. Biologicky nevyužitelnou složku DOC tvoří huminové látky především z horního toku Hejlovky. Z **obr. 7** je v roce 2008 zřejmé u profilu 20 pod obcí Kojetice červnové maximum DOC (18,1 mg/l) a BDOC (13,8 mg/l), což může být způsobeno nedefinovaným a nezjistitelným náhlým znečištěním.



**Obr. 7: Počáteční a koncový profil – řeka Hejlovka – DOC a BDOC**

**Obr. 8** znázorňuje časový sled koncentrací  $\text{N-NO}_3^-$  a  $\text{P-PO}_4^{3-}$ . I přes poměrně velkou vzdálenost mezi oběma měrnými profilemi (8 a 20) a velký rozdíl průtoků, vykazují křivky téměř shodný průběh. U koncentrací  $\text{N-NO}_3^-$  ve srovnání s **obr. 7** leží křivka pro koncový profil výše než pro profil počáteční, což znamená, že v průběhu toku dochází ke zvyšování koncentrací dusičnanů. V průměru u profilu číslo 8 dosahovaly hodnoty  $\text{N-NO}_3^-$  5,36 mg/l, u profilu 20 pak 6,25 mg/l, což představuje cca 15 % navýšení. Stejný trend představovaly koncentrace  $\text{P-PO}_4^{3-}$ ,

kdy se průměrné hodnoty  $P-PO_4^{3-}$  0,084 mg/l zvýšily na 0,107 mg/l (navýšení cca 25 %). Graf potvrzuje úvahu o každoročních jarních maximech koncentrací  $N-NO_3^-$  vždy v měsíci březnu (aplikace hnojiv je prováděna na podzim), kdy ve sledované oblasti po tání sněhu doprovázeném půdními smyvy začíná zemědělská činnost. Maximální koncentrace  $P-PO_4^{3-}$  byly zjištěny v srpnu a září 2009, trvaleji zvýšené hodnoty byly patrné od června až do listopadu 2011.

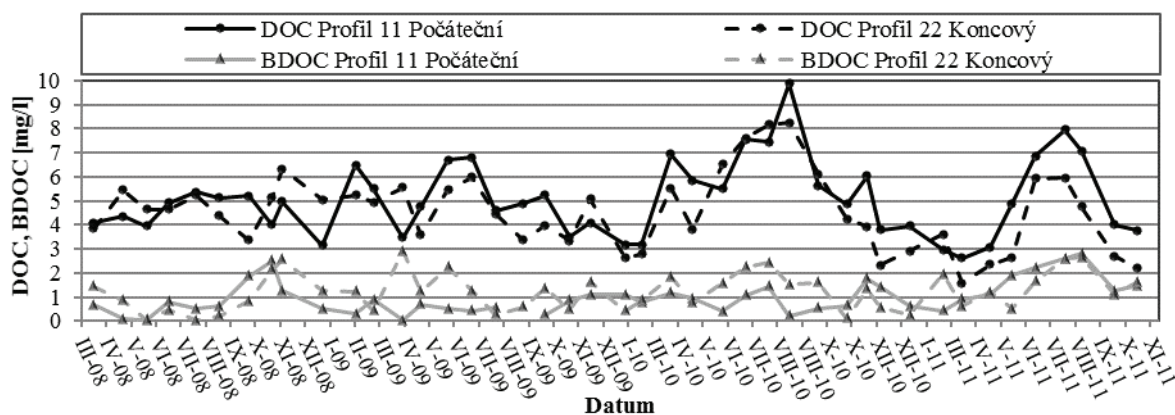


Obr. 8: Počáteční a koncový profil – řeka Hejlovka –  $N-NO_3^-$  a  $P-PO_4^{3-}$

#### Řeka Bělá – měrný profil číslo 11 a 22

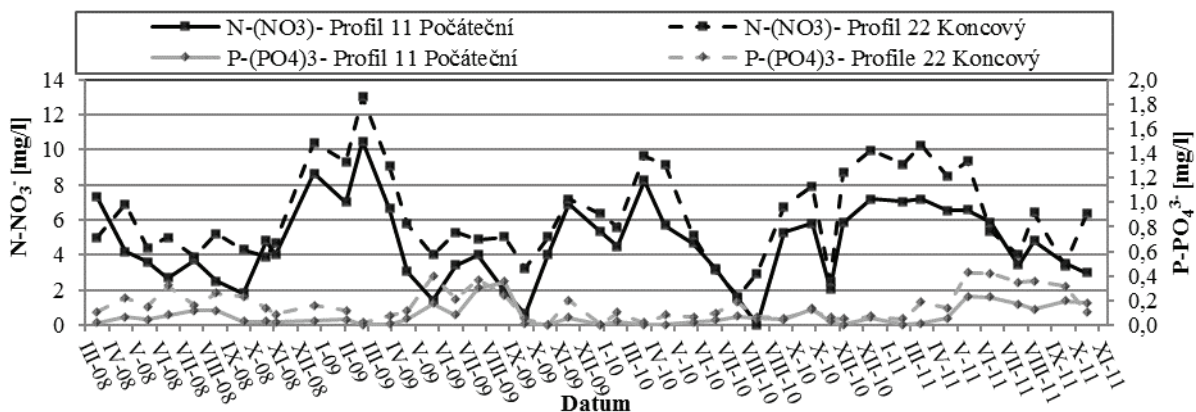
Nejvýše položený měrný profil na řece Bělé (MP 11) se nachází u silnice Janovice – Benátky. Nejnižší profil (MP 22) je umístěn před soutokem s Hejlovkou u Poříčského Dvora.

Trend hodnot BDOC na obr. 9 kopíruje průběh koncentrací DOC. Biodegradabilní podíl DOC u profilu 11 byl přibližně 20 %, u profilu 22 pak 28 %. Maxima koncentrací organického uhlíku bylo u obou profilů dosaženo v srpnu roku 2010 – 9,88 mg/l, resp. 8,23 mg/l a následně v létě roku 2011. Při posouzení hodnoty  $C_{90}$  pro DOC se oba profily řadí do třídy I (hodnota  $C_{90}$  do 7 mg/l DOC).



Obr. 9: Počáteční a koncový profil – řeka Bělá – DOC a BDOC

Při sledování podélného profilu řeky Bělé docházelo každoročně k významným změnám koncentrací  $N-NO_3^-$  (obr. 10). Průměrná koncentrace  $N-NO_3^-$  byla 4,65 mg/l u profilu č. 11 a u profilu č. 22 pak 6,22 mg/l, což představuje zvýšení koncentrace cca o 34 %. K nejvyšším změnám docházelo v jarních měsících, v některých případech z necelého 1 mg/l stanoveného na podzim až k 13 mg/l stanoveným na jaře. Minimální koncentrace  $N-NO_3^-$  většinou souvisí s maximálními koncentracemi DOC (srovnání obr. 9 a 10 např. pro září 2009 a srpen 2010).



Obr. 10: Počáteční a koncový profil – řeka Bělá –  $\text{N-NO}_3^-$  a  $\text{P-PO}_4^{3-}$

Průměrná koncentrace  $\text{P-PO}_4^{3-}$  se podél toku zvýšila z hodnoty 0,077 mg/l na 0,162 mg/l, což představuje cca 45% navýšení. Vyšší koncentrace byly stanoveny především v letních měsících.

Obecně lze konstatovat, že ve většině případů byla v řece Bělé koncentrace  $\text{N-NO}_3^-$  a  $\text{P-PO}_4^{3-}$  vždy vyšší v koncovém profilu. Kvalita toku je pravděpodobně značně ovlivňována zemědělským družstvem v obci Libkova Voda, svažitými poli, absencí čistíren odpadních vod v obcích a průtokem městem Pelhřimov. V počátečním i koncovém profilu je možno tok z hlediska tříletého sledování zařadit do třídy III, tedy jako znečištěnou vodu.

## 5 ZÁVĚR

Monitoring povodí je důležitou součástí snahy o zlepšování kvality vody a tím i životního prostředí a díky jeho zaměření může předpovědět možné zdroje znečištění a může pomoci šetřit finanční prostředky nutné jak na revitalizaci toků, tak i na intenzifikaci úpravy povrchové vody na vodu pitnou. Monitoring prováděný na povodí řek nad vodní nádrží Švihov přináší především informace o zemědělském znečištění ( $\text{N-NO}_3^-$ ) a znečištění komunálními odpadními vodami ( $\text{P-PO}_4^{3-}$ ). Dusík je v porovnání s fosforem podstatně více rozšířen ve všech složkách prostředí a jeho pohyblivost je též obecně podstatně vyšší. Zaznamenána byla jeho typická maxima v jarních měsících. Společným sledováním hmotnostních koncentrací biogenních prvků včetně rozpuštěného organického uhlíku a jeho biodegradabilní části lze monitorovat bodové, ale i plošné znečištění a předpovědět tak zhoršení kvality surové vody pro výrobu pitné vody. Na druhé straně s sebou toto sledování, zaměřené i na ukazatel BDOC, přináší indicie o organickém znečištění, které do toku přitéká a následně způsobuje problémy s vyšším biologickým oživením povrchové vody. Je proto bezpodmínečně nutné zmapovat místa vniku znečišťujících látek, které by mohly způsobovat problémy při výrobě pitné vody. Nutno poznamenat, že bez implementace získaných výsledků a poznatků do přípravy nápravných řešení v povodí (dodržování správné zemědělské praxe, vybavení i malých obcí v povodí čistírnami odpadních vod a celkové uvážené hospodaření v povodí) je výsledek monitoringu pouhou sumarizací naměřených reálných dat.

## PODĚKOVÁNÍ

Tento příspěvek byl zpracován s podporou projektu VZ MSM 6046137308.

## 6 POUŽITÁ LITERATURA

- [1] Strnadová N., Janda V.: Technologie vody I, Vydavatelství VŠCHT, Praha, (1999).
- [2] Směrnice Evropského parlamentu a Rady 2000/60/ES v aktualizovaném znění (platnost od 22. 12. 2000).
- [3] Plán oblasti povodí Dolní Vltavy, 2010; Povodí Vltavy, státní podnik (2010).
- [4] Servais P., Anzil A., Ventresque C. Simple Method for Determination of Biodegradable Dissolved Organic Carbon in Water, Applied and Environmental Microbiology, 55, 10, 2732-2734, (1989).
- [5] Strnadová N., Němcová M., Hušková R. Hodnocení kvality vody v pražské distribuční síti z pohledu ukazatele BDOC, 125-130, Sborník Vodárenské biologie 2005, 2.-3.2. 2005, Praha.
- [6] ČSN 75 7221, Jakost vod – klasifikace povrchových vod, Datum vydání: Říjen 1998.
- [7] www.wikipedia.cz (21. 5. 2013).
- [8] Pečenka M., Holas J., Wanner J., Vojtěchovský R. Zhodnocení zátěže povodí vodárenské nádrže Švihov nutrienty, Průběžná zpráva, VŠCHT Praha, (2007).



# VYBRANÉ CHEMICKÉ PARAMETRY BAZÉNOVÉ VODY A JEJICH VÝZNAM NA SLEDOVÁNÍ JEJÍ KVALITY

Svatopluk Krýsl, Pavla Gálová, Irena Křížová

*Zdravotní ústav se sídlem v Ústí nad Labem*

Dezinfekce bazénových vod se neobjede bez využití sloučenin chlóru. Vzhledem k jeho reaktivitě je nasnadě, že reakční produkty mohou znamenat určité riziko nejen pro bakterie ale i pro plavce, popřípadě pro personál. Vhodným reaktantem pro chlór a jeho sloučeniny jsou látky obsahující dusík resp. uhlík: amonné ionty, aminokyseliny, kreatinin, kyselina močová. Tyto látky jsou vnášeny do bazénové vody plavci, pokud již nebyly přítomny ve zdroji vody pro bazén.

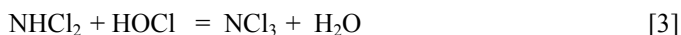
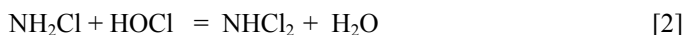
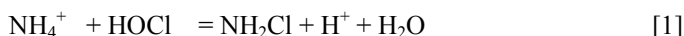
Koupající se osoby přinášejí do bazénové vody dusík především vylučovanou močí a potem. Poměr dusíku pocházejícího z moči vzhledem k dusíku z potu je více než desetinásobný – viz tab. 1.

**Tab.1 Obsah dusíkatých látek v moči a potu<sup>1</sup>**

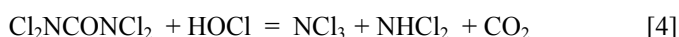
	moč		pot	
	celkový dusík (%)	koncentrace (mg/l)	celkový dusík (%)	koncentrace (mg/l)
močovina	87	10200	68	680
čpavek (NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> )	4,4	540	18	180
aminokyseliny	4,3	520	5	45
kreatinin	3,6	440	1	7
kyselina močová	0,7	85	8	80
celkový dusík	100	12200	100	992

Produktů dezinfekce je dnes známa celá řada<sup>3,4,5</sup>. Především jde o chloraminy a chlorderiváty močoviny (ukazatelem je vázaný chlór), trihalomethany, chlorečnany, chlorderiváty organických kyselin, aldehydů a ketonů, byla prokázána přítomnost halogenovaných acetonitrilů, chlorpikrinu, chlorkyanu. Podle současných poznatků je největším zdravotním rizikem přítomnost trichloraminu a trihalomethanů. Koupání tak může mít vedle nesporných relaxačních účinků na pohybový aparát člověka i jistý negativní dopad na jeho zdraví.

Reakce přítomného organicky vázaného dusíku v molekule močoviny nejsou zdaleka tak jednoznačné jako v případě amonných iontů. U nich probíhá chlorace relativně rychle a vede ke vzniku chloraminů:



Podmínky bazénové vody neumožňují hydrolyzu močoviny, která jinak snadno probíhá při vyšší teplotě nebo za přítomnosti enzymu ureázy. Základní reakcí je chlorace močoviny probíhající do vzniku tetrachlorovaného derivátu. Další chlorační stupeň vede k rozkladu na dichloraminy a trichloramin za uvolnění oxidu uhličitého:



Dichloramin se za přítomnosti nadbytku chlornanu může oxidovat až na dusičnan:



Z uvedeného sledu reakcí je patrné, že při zvýšené chloraci dochází i k navýšení koncentrace dusičnanů, které jsou produktem chlorace močoviny, popřípadě dalších forem organického dusíku včetně amonných iontů.

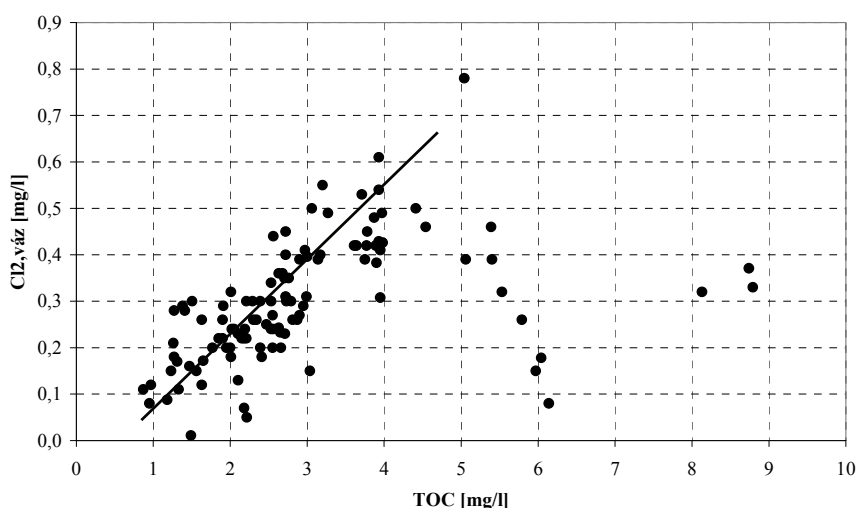
Sledovat produkty chlorace bazénové vody by bylo z analytického hlediska jistě velmi zajímavé, ale zřejmě i nákladné a kvůli náročnosti na analytickou techniku i nepraktické. Proto již v minulosti se zájem o posouzení kvality bazénové vody soustředil kromě sledování vázaného chlóru na významný prekurzor - samotnou močovinu, která je monitorována pomocí stanovení celkového organického uhlíku. Tento parametr se dříve ukázal jako mnohem významnější než původně prováděné stanovení chemické spotřeby kyslíku<sup>2</sup>.

Ke zvýšení koncentrace dusičnanů, dalšího sledovaného parametru bazénových vod, dochází především při zvýšeném použití chlóru (někdy jde o tzv. chlorový šok), při nízkém zatížení bazénové vody organickými látkami je jejich změna nevýznamná. Ostatní chemické parametry (zákal, pH) sledované podle vyhlášky 238/2011 v bazénových vodách se svoji vypovídací hodnotou vztahují k technologickým parametrům úpravy recirkulované bazénové vody.

V našem příspěvku chceme především shrnout naše zkušenosti s využitím sledovaných parametrů: vázaného chlóru, zvýšení koncentrace organického uhlíku a koncentrace dusičnanů. Presentované výsledky zahrnují analýzy bazénové vody prováděné v roce 2012 na území Plzeňského kraje. Je do nich zahrnut i alternativní postup analytického stanovení parametru TOC setem Hach, který je méně citlivý pro běžné koncentrace TOC a jeho výsledky jsou pro oblast zájmových koncentrací zatížené i vyšší nejistotou.

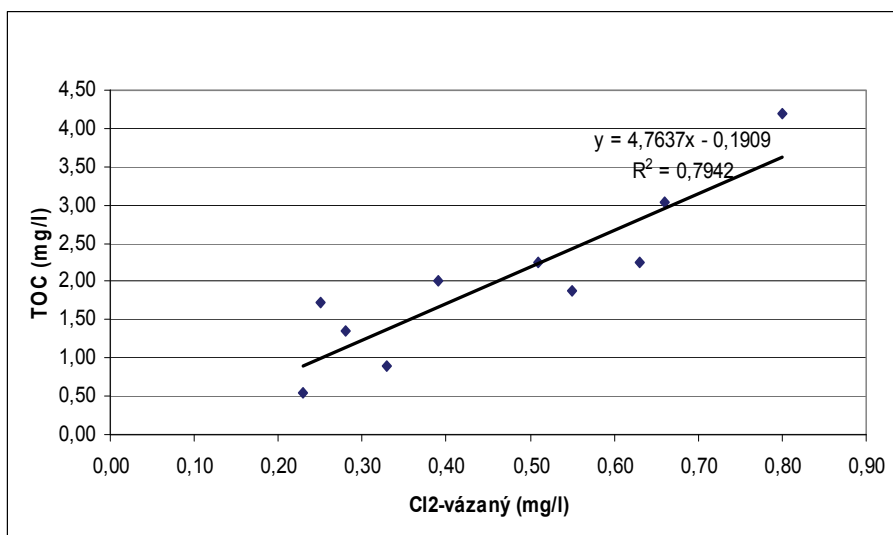
### CHLORACE VODY A ORGANICKÝ UHLÍK

Z předešlého přehledu chemických reakcí je zřejmé, že chlorace močoviny je stupňovitý děj, navíc dosti pomalý, který může za jistých podmínek vést k úplnému odbourání organicky vázaného chlóru. Dobře to dokumentuje následující obrázek, kde jsou shrnutá data pro parametr TOC a vázaný chlór:



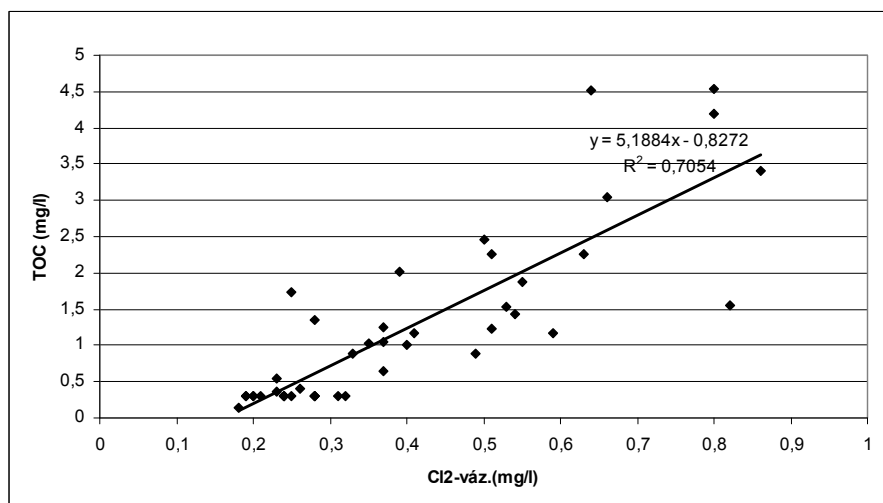
**Obr.1 Korelace TOC a vázaného chlóru ( $y = 0,12x - 0,01$ ,  $r^2 = 0,65$ )**

Chlorový šok, neboli přidavek několikanásobné koncentrace chlóru ukončil vzájemnou korelaci obou parametrů, do hodnoty koncentrace TOC 5 mg/l. Tento výsledek korelace je však obecný, týká se různých typů bazénů i technologií úprav vody. Přesnější korelaci lze dosahovat pro jednotlivé bazény. Vzájemnou závislost stanovených parametrů pro organicky zatížený whirlpool ukazuje obrázek 2. Z této korelace je patrné, že již při koncentraci organického uhlíku 1,5 mg/l nad hodnotou plnicí vody, je dosaženo limitní koncentrace vázaného chlóru (0,3 mg/l). U méně zatížených bazénů je tato hodnota TOC až 2,5 mg/l. Ještě citlivěji reaguje technologie využívající ozonizace, kdy k vázaný chlór dosti často překračuje stanovený limit – obr.3. Zde je patrné, že vysoký obsah vázaného chlóru nalézáme již při hodnotách koncentrace organického uhlíku pod 1 mg/l.



**Obr. 2 Korelace TOC a vázaného chlóru pro whirlpool**

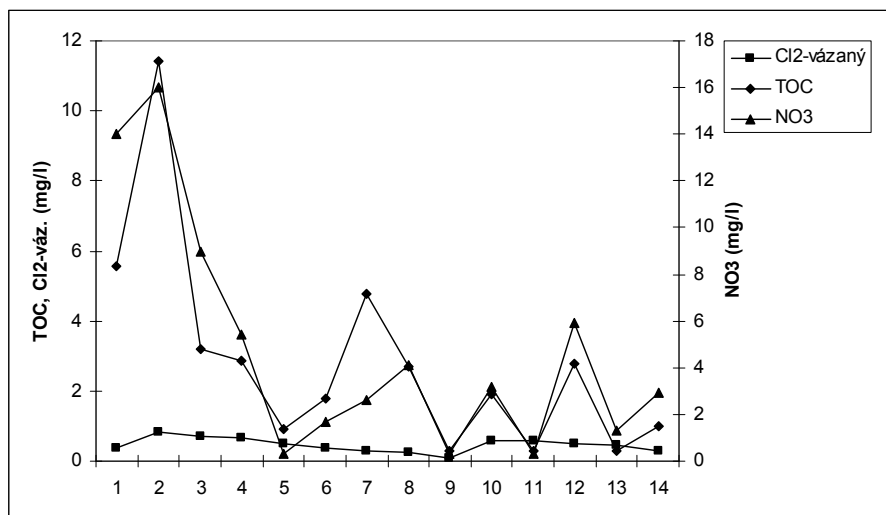
To jsou dosti překvapivé výsledky, které zatím nebyly zcela objasněny. V případě ozonizace lze pouze předpokládat, že fragmentace organických látek (především močoviny) ozónem (navíc většinou spojena s intenzivním UV zářením) může zvyšovat rychlost reakce mezi chlórem a uhlíkovým prekurzorem. V případě whirlpoolu, kde nebyla použita ozonizační technologie pak může rychlost reakce močoviny a chlóru ovlivňovat vyšší teplota vody.



**Obr. 3 Korelace TOC a vázaného chlóru pro bazén s ozonizací**

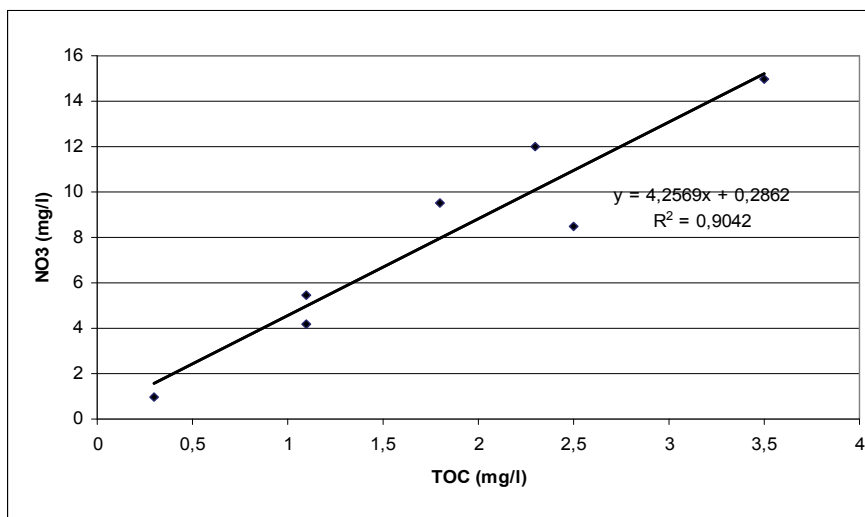
### CHLORACE VODY A DUSIČNANY

Pro vzájemné korelace vázaného chlóru s vybranými parametry bazénové vody bylo relativně jednoduché zvolit metodu stanovení organického uhlíku katalytickým spalováním a následným stanovením oxidu uhličitého metodou NADIR (dle ČSN EN 1484), vzhledem k tomu, že většina laboratoří je příslušnou instrumentací již běžně vybavena. Korelace organického dusíku s obsahem vázaného chlóru je rovněž známa jako dobře fungující vztah, avšak stanovení organického dusíku je spojeno buď s vyšší pracností metody nebo s náročnějším přístrojovým vybavením. Hledal se tedy náhradní způsob korelace vázaného chlóru směrem k dusíku a jako vhodný parametr se ukázaly dusičnany. Jejich přítomnost v bazénové vodě nad hodnotu koncentrace plnicí vody je rovněž spojena s působením chlóru - tentokrát s jeho oxidačními vlastnostmi, jak ukazuje rovnice č.5. Tato závislost je významná teprve tehdy, když jde o silně zatížený bazén. Pak tato korelace může pro jednotlivé typy technologií a jednotlivé bazény poskytnout obrázek o chemických reakcích, které zde probíhají. Historii provozu náhodně zvoleného whirlpoolu ukazuje obrázek č.4, který časově vystihuje průběh úpravy vody během sledovaného ročního období. Zahrnuje všechny sledované parametry, tj. vázaných chlór, organický uhlík a dusičnany. Z časového průběhu je navíc patrné, že úprava provozních podmínek vedla v důsledku ke snížení obsahu vázaného chlóru.



**Obr. 4** Časový průběh koncentrace organického uhlíku, dusičnanů a vázaného chlóru u whirlpoolu

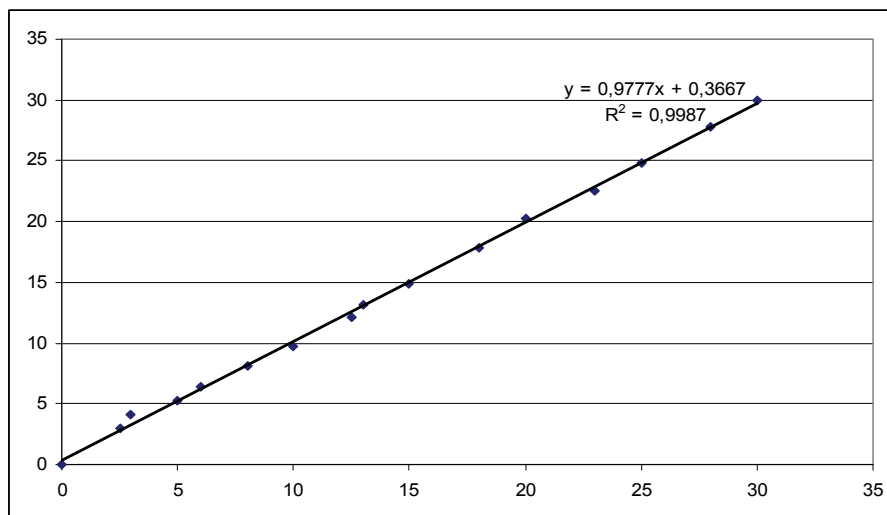
Jiný příklad této závislosti tentokrát u „klasického“ bazénu s chloranovou technologií je uveden na obr. 5. Zde je dosaženo velmi dobré korelace ukazující na to, že kromě chlorace močoviny vedoucí ke vzniku chloraminů zde dochází k jejich následné oxidaci až na dusičnan. To však vede v důsledku ke snížení obsahu organického zatížení bazénové vody (produktem jsou chloridy, dusičnany a oxid uhličitý).



**Obr. 5** Korelace dusičnanů a organického uhlíku

#### ALTERNATIVNÍ STANOVENÍ ORGANICKÉHO UHLÍKU POMOCÍ SETŮ

Jak již bylo nahoře zmíněno, existuje kromě obvyklé přístrojové metody stanovení TOC založené na katalytické oxidaci organického uhlíku spalováním v proudu vzduchu a následným stanovením oxidu uhličitého metodou NDIR ještě jeho náhradní verze – stanovení pomocí setu. Principem je rovněž oxidace organického uhlíku po okyselení kyselinou fosforečnou, kdy uvolněný oxid uhličitý prochází membránou do kyvety s indikátorem, kde dochází ke změně barvy a následuje fotometrické měření. Tato metoda je v porovnání s metodou „přístrojovou“ méně citlivá, mez stanovitelnosti je u modelových roztoků sice celkem dostačující (kolem 0,6 mg TOC/l), avšak u reálných vzorků je nutné provést metodu standardního přidavku právě pro oblast koncentrace dusičnanů běžně přítomných v bazénových vodách, aby bylo možné přesněji určit její správnou hodnotu. Kalibrační křivka pro stanovení TOC je uvedena na obr. 6. Z ní je patrné, že nízké koncentrace organického uhlíku jsou zatíženy vyšší nejistotou, než je tomu v vyšších koncentracích. Z toho hlediska není použití této metody pro uvažovanou oblast koncentrací příliš výhodné.



Obr. 6 Kalibrační křivka pro stanovení TOC setem Hach

### ZÁVĚR

Získané výsledky analýzy bazénových vod prokazují, že korelace organického uhlíku s vázaným chlórem závisí na daných podmínkách provozu bazénu: používané technologii a pravděpodobně i teplotě vody. Tento stav je ovlivněný především několikastupňovou reakcí chloru s močovinou, jako nejvýznamnějšího prekursoru organického uhlíku. Ukazuje se, že nové technologie úpravy bazénové vody přináší s sebou i problém navýšení koncentrace vázaného chlóru než jsou koncentrace, se kterými se setkáváme u běžného způsobu chlorace. Tento stav lze do jisté míry ovlivnit snížením dávkování chlóru, pokud ovšem nedojde k jeho snížení pod daný limit. Ukazuje se, že bude nutné vyhodnotit dosahované výsledky vzhledem k používané technologii, typu bazénu či teplotě. Pak bude možné blíže specifikovat nové požadavky na (individuální) hygienické limity.

### POUŽITÁ LITERATURA

1. Guidelines for Safe Recreational-water Environments Final Draft for Consultation, Vol. 2: Swimming Pools, Spas and Similar Recreational-water Environments, August 2000
2. Krýsl S. a kol.: Význam celkového uhlíku a celkového dusíku pro hodnocení kvality bazénových vod, Hydroanalytika 2007, s.103
3. Zwiener C., Richardson S.D., DeMarini D.M., Grummt T., Glauner T., Frimmel F.H.: *Drowning in disinfection byproducts? Assessing Swimming Pool Water*. Environ. Sci. Tech. 41, 363-372 (2007).
4. Kim H., Shim J., Lee S.: *Formation of disinfection by-products in chlorinated swimming pool water*. Chemosphere 46, 123-130 (2002).
5. Judd S.J., Jeffrey J.A.: Trihalomethane formation during swimming pool water disinfection using hypobromous and hypochlorous acids, Water Res., 29, 1203-1206 (1995).



## DROGY A JEJICH METABOLITY V ODPADNÍCH VODÁCH

Věra Očenášková, Petr Tužil, Danica Pospíchalová, Alena Svobodová, Magdalena Kvíčalová

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

Drogy doprovázejí lidstvo od nepaměti. Jistě i pračlověk při ochutnávání různých bobulí zjistil, že některé mají zajímavý účinek. Byly součástí podomácku vyráběných léčebných přípravků i lékařských receptů. Jejich užívání či spíše zneužívání jako látek přinášejících nějaký požitek, se začalo rozvíjet až v 17. století, kdy se významně začínají rozvíjet technické vědy a syntetická výroba nových látek (Nožina et al., 1997)

V naší současné společnosti se drogová závislost stala závažným problémem, V roce 2005 užívalo podle Úřadu pro drogy a kriminalitu při OSN (UNODC) nelegální drogy přibližně 200 milionů obyvatel (UNODC 2009), z toho více než polovina (110 milionů) pravidelně. (Gonzales-Marino et al., 2010) Většinou zpracovávané údaje pocházejí ze socioepidemiologických studií, lékařských zpráv, kriminálních šetření či výroby a záchytu drog a různých dotazníkových akcí. Tyto údaje mohou být zatíženy určitým zkreslením a mohou vést k nepřesným závěrům. V úvahu je rovněž nutno brát skutečnost, že velká část těchto údajů pochází přímo od uživatelů drog – tuto. Nejsou tak zachyceni uživatelé drog, kteří ještě nemají zdravotní potíže a ani se v důsledku užívání drog nedopustili kriminálních činů.

Ve zvláštní zprávě Evropského monitorovacího centra pro drogy a drogovou závislost (EMCDDA) z roku 2008 byl popsán nový přístup k monitorování a zpřesnění odhadu prevalence a užívání drog v populaci pomocí tzv. epidemiologie odpadních vod – sewage epidemiology. (EMCDDA 2008)

První zmínka a hypotéza o použití výsledků sledování koncentrací nelegálních druhů drog v komunálních odpadních vodách ke zpětnému výpočtu spotřeby drog v populaci přinesli Daughton a Ternes v roce 1999 a 2001. (Daughton, Ternes, 1999, Daughton, 2001) Vycházeli z toho, že i drogy a jejich metabolity svou povahou jsou v podstatě běžnými chemickými látkami, které lze sledovat v jakémkoli prostředí pomocí nově se vyvíjejících vědeckých metod analytické organické chemie a stali se tak pomyslnými zakladateli epidemiologie odpadních vod – sewage epidemiology. Moderní metody analytické chemie a stále dokonalejší přístrojové vybavení umožňují stanovovat různé látky již při velmi nízkých koncentracích (řádově 1 – 0,1 ng/l) a to v jakékoli matici. Rozvoj analytických metod byl zaznamenán zejména na počátku 21. století a umožnil výzkumným subjektům stanovovat i velmi nízké koncentrace nelegálních druhů drog a jejich metabolitů v odpadních a povrchových vodách. Výše uvedenou hypotézu metodicky později v praxi rozvedl Zuccato et al., když v roce 2005 publikoval tento postup na příkladu kokainu jako modelové drogy (Zuccato et al., 2005) a jako první potvrdil, že výsledky sledování drog a jejich metabolitů korelují s odhadovaným množstvím spotřeby drog v „odkanalizovaném“ vzorku populace. Castiglioni v roce 2006 dále rozpracoval postupy pro zpětné bilancování spotřeby drog v populaci na základě výsledků koncentrací drog a jejich metabolitů v komunálních odpadních vodách (Castiglioni et al., 2006). Nové moderní metody v analytické chemii umožnily identifikovat nelegální drogy a jejich hlavní metabolity vyloučené v moči do odpadních vod již při velmi nízkých koncentracích. Lze to přirovnat k velmi zředěnému vzorku moči celé populace (namísto jednoho uživatele). Za určitých předpokladů lze z množství jednoho metabolitu v surových komunálních odpadních vodách výpočtem zpětně dojít k určitému odhadu množství „mateřské“ drogy spotřebované ve společnosti (EMCDDA, 2011).

Stanovení množství nelegálních drog (mateřských drog a/nebo jejich metabolitů) v odpadních vodách může tedy být použito pro zpětný výpočet látkového množství mateřských drog a/nebo jejich metabolitů. Tyto výsledky mohou následně sloužit při odhadu spotřebovaných dávek za časový interval v gramech/den nebo dávkách/den – back calculation. Pro prezentaci výsledků lze použít i různé vyjádření např. gramy/den na 1000 obyvatel nebo počet dávek/den na 1000 obyvatel a tímto způsobem mohou být porovnány různé odkanalizované lokality, aglomerace apod. Tento metodický přístup byl aplikován ve výzkumech spotřeby různých druhů drog, zejména kokainu (Zuccato et al.; 2005; Zuccato et al, 2008; Huerta-Fontela et al., 2008; Boleda et al., 2009; Kasprzyk-Hordern et al., 2009; van Nuijs et al., 2009; Postigo et al., 2010).

V roce 2010 proběhla v Radě EU diskuse na téma výměny informací o výzkumu souvisejícím s drogami. V rámci této diskuse Evropská komise předložila přehled jí financovaných výzkumných projektů a zdůraznila vysokou přidanou hodnotu těchto aktivit a iniciativ. Centrum EMCDDA prezentovalo přehled mechanismů a témat výzkumu souvisejících s drogami v členských státech EU a doporučení svého vědeckého výboru ohledně budoucích priorit výzkumu v této oblasti. Priority dalšího výzkumu zahrnují pět klíčových oblastí (EMCDDA, 2011):

- Intervence
- Politická analýza
- Nabídka nelegálních drog

- Epidemiologický výzkum – doporučuje se série dlouhodobých srovnávacích studií, aby bylo možné pochopit dlouhodobý průběh různých vzorců užívání látek, a nadále je nutné pokračovat ve zdokonalení a zpřesnění metody pro odhad velikosti populací užívajících drogy zejména pomocí moderních analytických metod komunálních odpadních vod.
- Základní výzkum v oblasti etiologie a průběhu užívání drog.

Vzhledem k výše uvedeným prioritním oblastem výzkumu v oblasti monitorování užívání drog v populaci (zejména na základě 4. bodu) lze označit epidemiologii odpadních vod (sewage epidemiology) jako moderní vědní nástroj, který je vhodný k monitorování a tím ke zpřesnění údajů o konzumaci drog v různých oblastech a populacích.

V porovnání s klasickými metodami průzkumu a screeningu spotřeby drog v populaci jsou metody „sewage epidemiology“ méně finančně nákladné, anonymní a lze je provádět v reálném čase. Tato metoda s sebou nese i řadu dalších obecných výhod v porovnání s konvenčními metodami průzkumu a vzhledem ke své určité univerzálnosti může být dále použita i například pro (van Nuijs, 2011):

- rychlou identifikaci tzv. hot-spots míst z pohledu užívání drog v určité lokalitě,
- testování a porovnatelnosti programů prevence užívání drog v určité lokalitě,
- validaci výsledků konvenčních způsobů zjišťování spotřeby drog v populaci,
- odhad množství peněžních prostředků na drogovém trhu v dané lokalitě.

Oblast epidemiologického výzkumu odpadních vod se za deset let své existence stala multidisciplinárním oborem, který se dále rozvíjí za významného přispění řady dalších oborů, včetně analytické chemie, fyziologie, biochemie, technologie odpadních vod, environmentálního inženýrství a konvenční epidemiologie. Setkání odborníků v rámci EMCDDA v minulém roce, které se konalo na téma analýzy odpadních vod, identifikovalo nejméně osmnáct výzkumných skupin působících ve třinácti evropských zemích, které v této oblasti realizují své výzkumné aktivity. Setkání konstatovalo, že první výzkumy se zaměřovaly především na zjišťování přítomnosti kokainu a jeho metabolitů v odpadních a povrchových vodách, další výzkumy již přinesly výsledky odhadů spotřeby a míře užívání konopí, amfetaminu, metamfetaminu, heroinu a metadonu. Rovněž nejnovější výzkumy zaměřené na ketamin a další psychoaktivní látky poskytují zajímavé a slibné výsledky. Jako prioritní úkol do nejbližší budoucnosti je možné označit dosažení určité shody a harmonizace metod odběru vzorků a použitých nástrojů, a dále vytvoření kodexu správné praxe pro tuto oblast (EMCDDA, 2011). Letos se v centru EMCDDA v Lisabonu setkala 100 odborníků z 26 zemí na konferenci Testing the waters: first international multidisciplinary conference on detecting illicit drugs in wastewater.

Projektový tým Výzkumného ústavu vodohospodářského T. G. Masaryka, veřejné výzkumné instituce (VÚV TGM, v.v.i.) řeší aplikaci metody „sewage epidemiology“ v podmínkách České republiky v rámci projektu **Stanovení množství nezákonných drog a jejich metabolitů v komunálních odpadních vodách – nový nástroj pro doplnění údajů o spotřebě drog v České republice**. Projekt financovaný z prostředků Ministerstva vnitra ČR, je zaměřen na sledování nelegálních druhů drog a jejich metabolitů v surových komunálních odpadních vodách se zaměřením na jednotlivá klíčová místa – uzly kanalizační sítě velkých aglomerací. Ze získaných výsledků sledování budou odhadnuta množství spotřebovaných drog v jednotlivých aglomeracích. Novým přístupem, který bude použit, je právě monitorování koncentrací drog a jejich metabolitů v surových komunálních odpadních vodách v uzlových bodech kanalizační sítě, což umožní odhadnout množství spotřebovaných drog v jednotlivých větších městských částech nebo obvodech, které jsou odkanalizovány na společnou městskou čistírnu odpadních vod.

Jako modelové aglomerace pro aplikaci metod epidemiologie odpadních vod byly v projektu po konzultaci s Národním monitorovacím centrem pro drogy a jiné závislosti a Národní protidrogovou centrálou vybrány – Praha, Brno, Ostrava, Plzeň a Ústí nad Labem. Obecnou charakteristiku krajů a oblastí, ze kterých jsou vybraná města, uvádí Lejčková (Lejčková et al, 2004). Kromě těchto lokalit jsou odběry prováděny i v dalších městech v moravskoslezském kraji.

Praha je charakterizována jako oblast s výrazně nepříznivou charakteristikou sociálního prostředí, dochází zde ke koncentraci kriminality včetně drogové, koncentruje se zde časté experimentování s nelegálními drogami. Mládež má nadprůměrné zkušenosti s drogami, je zde vysoká prevalence problémového užívání drog a vyšší počet žádostí o léčbu v souvislosti s užíváním heroinu. Je zde ale také vyšší vzdělanost obyvatelstva, nadprůměrně vysoká mzda a vysoké dotace na drogovou politiku. Má relativně příznivou demografickou strukturu a dobrý zdravotní stav obyvatelstva.

V Jihomoravském kraji je příznivé sociální prostředí i příznivá situace v oblasti užívání drog, ani zde nedochází ke koncentraci kriminality. Rovněž sociodemografická situace a zdravotní stav obyvatelstva je příznivý.

Moravskoslezský a Plzeňský kraj mají podobnou charakteristikou. Vyznačují se nižším výskytem experimentálního a problémového užívání drog, nižším počtem žádostí o léčbu v souvislosti s užíváním heroinu,



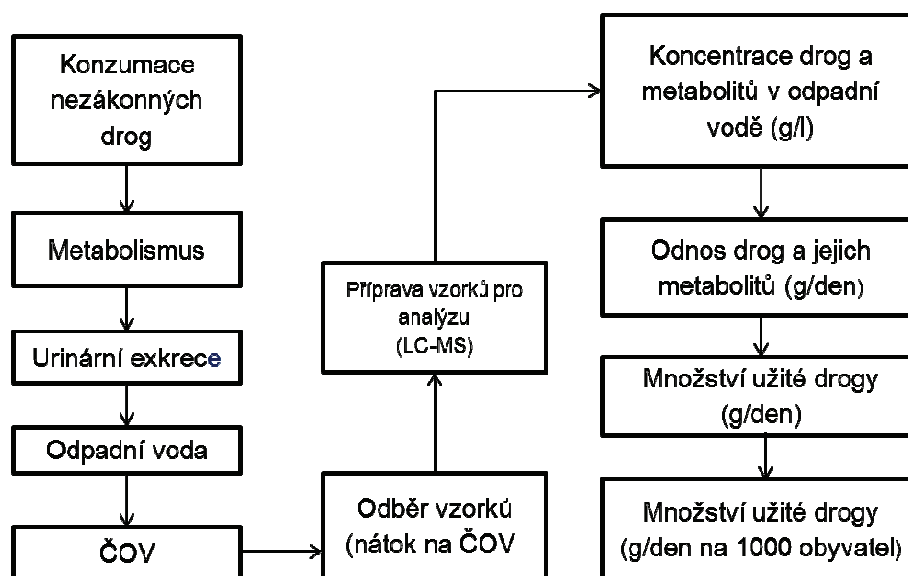
průměrnou sociodemografickou strukturou a zdravotním stavem obyvatelstva. Ostrava a Plzeň však jsou regionálními centry, do kterých se mohou koncentrovat rizikové sociální jevy.

Ústecký kraj je charakteristický nepříznivým sociálním prostředím - koncentrací problémových sociálních jevů, především v oblasti užívání drog nebo kriminality. Stejně jako Praha se vyznačuje vyšší celoživotní prevalencí s užíváním drog, vyšším počtem problémových uživatelů a žadatelů o léčbu v souvislosti s užíváním heroinu. Zároveň je zde nepříznivé demografické prostředí a horší zdravotní stav obyvatelstva, nižší vzdělanost a nízký podíl věřícího obyvatelstva.

V každé z výše uvedených lokalit je vybráno několik vzorkovacích míst podle možností dané kanalizační sítě. Odebírány jsou slévané 24hodinové vzorky, podle možností jsou buď bezprostředně po odběru zpracovány nebo zamrazeny a do zpracovávání uchovávány při  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Postup, kterým jsou vzorky dále zpracovány a analyzovány, je popsán v příspěvku Ing. Pospíchalové. V letošním roce jsou plánovány celkem čtyři sedmidenní odběrové kampaně.

V současné době jsou sledovány následující látky: amfetamin (AMP), metamfetamin (MAMP), extáze (MDMA), heroin (HER), morfin (MOR), LSD, kokain (CO) a dva metabolity kokainu: kokaethylen (COE) a benzoylecgonin (BE).

Ze získaných výsledků je prováděn zpětný výpočet (back calculation) odhadu spotřeby nelegálních drog v dané lokalitě. Schematicky je tento přístup znázorněn na obr. 1.



Obrázek 1. Schematický přehled epidemiologického přístupu

Metoda je založena na znalosti metabolizace jednotlivých drog v těle. Odhad celkové spotřeby vyplývá ze vztahu

$$\text{Spotřeba (g/den)} = M \text{ (ng/l)} \times \text{průtok (l/den)} \times \text{PF},$$

kde:

spotřeba = denní spotřeba zvolené drogy;

M = koncentrace látky (metabolitu dané drogy, případně drogy nezměněné), ze které výpočet vychází; stanovené na nátoku na ČOV,

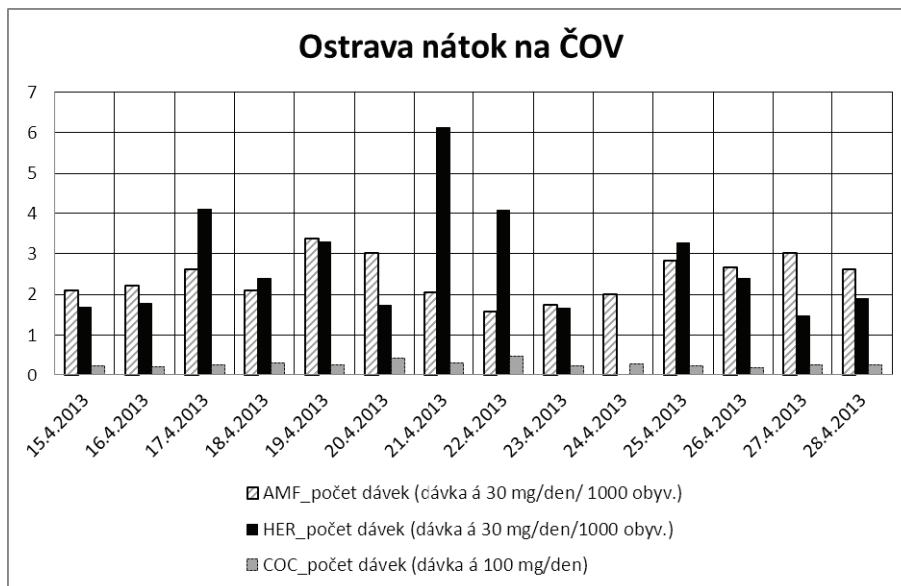
průtok = průtok odpadní vody ČOV za den;

PF = přepočítávací faktor, který se stanoví jako poměr molekulárních hmotností zvolené drogy a specifické látky (metabolitu nebo nezměněné drogy) násobený průměrnou procentuální metabolizací drogy na zvolený metabolit, příp. nemetabolizaci - prochází-li droga tělem částečně nezměněna.

Tyto kalkulace mohou být ovlivněny celou řadou faktorů: - procentuální složení metabolitů jednotlivých drog má poměrně široké rozmezí, liší se u jednotlivých osob (např. v závislosti na pH moči), některé látky mohou metabolizovat na stejné metabolity (např. amfetamin metabolizuje z 7% na amfetamin, metabolity některých farmakologických přípravků se shodují s amfetaminy). Pokud se jako základ pro kalkulace volí nezměněné

drogy, není jisté, zda tyto drogy byly použity nebo přímo zlikvidovány. Všechny tyto faktory pak mohou způsobovat v konečném hodnocení nadhodnocení, případně podhodnocení výsledků.

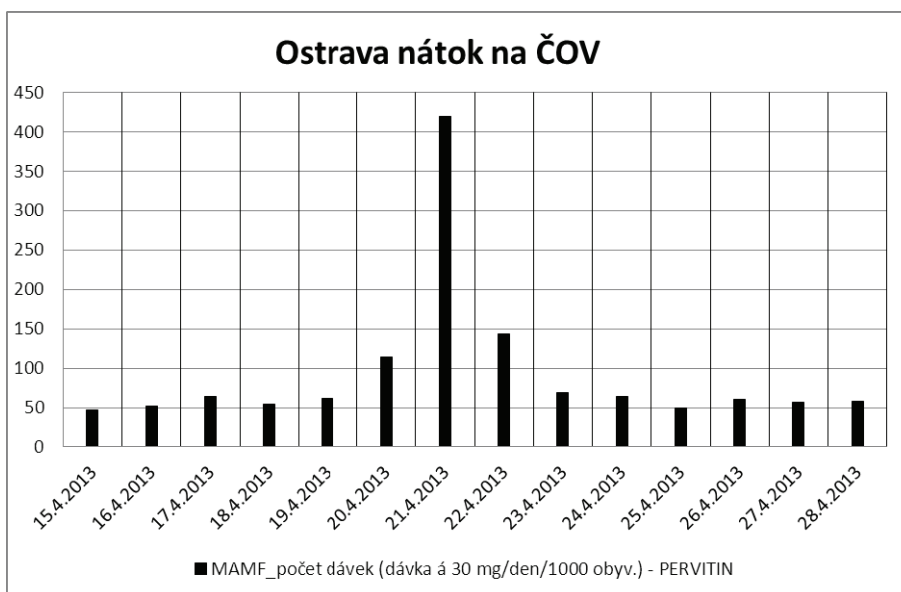
V následujících grafech jsou znázorněny některé výsledky z první odběrové kampaně. Na grafu 1 jsou znázorněny nálezy amfetaminu a heroinu vyjádřené v dávkách na 1000 obyvatel, kokain je vyjádřený pouze v dávkách na den. Populární české droze metamfetaminu (pervitin) je věnován samostatný graf 2, neboť počet dávek na 1000 obyvatel je více než 10x vyšší a znázornění na jednom grafu by bylo nepřehledné.



**Graf 1: Počet dávek amfetaminu, heroinu a kokainu vypočítaných z koncentrací jednotlivých drog ve vzorcích odpadní vody z nátok na ČOV**

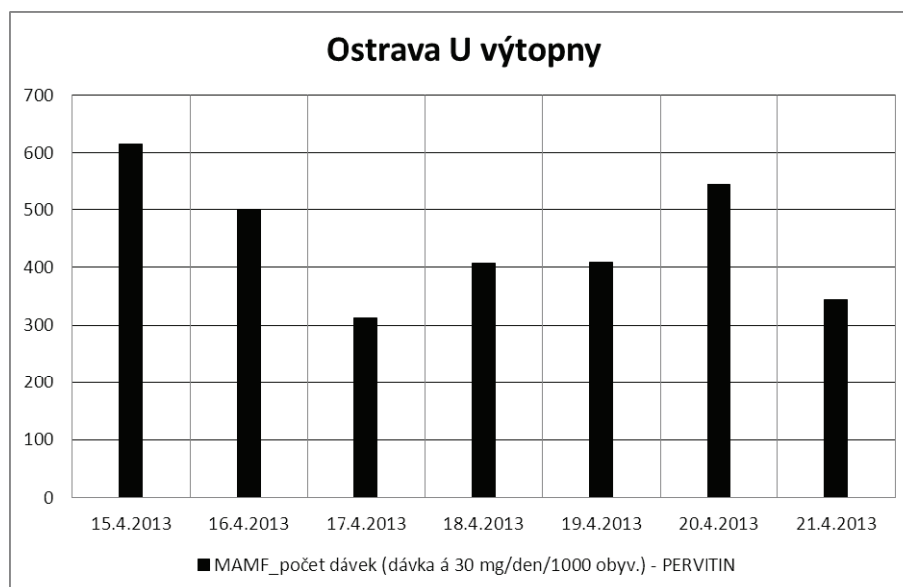
V této lokalitě je dispozici několik odběrových míst na jednotlivých větvích stokové sítě. Jaké jsou rozdíly mezi celkovým nátokem na čistírnu a mezi vybranými oblastmi je vidět na následujících grafech. Jako modelová droga byl použit pervitin, tedy droga, která je u nás nejrozšířenější.

Na prvním grafu jsou znázorněny výsledky, které byly získány na celkový nátok na čistírnu. Odběry zde probíhaly celkem 14 dní. Dne 21. 4. Došlo k nějaké mimořádné situaci, možná byla očekávána policejní razie a výrobci drogy se zbavovali důkazů.

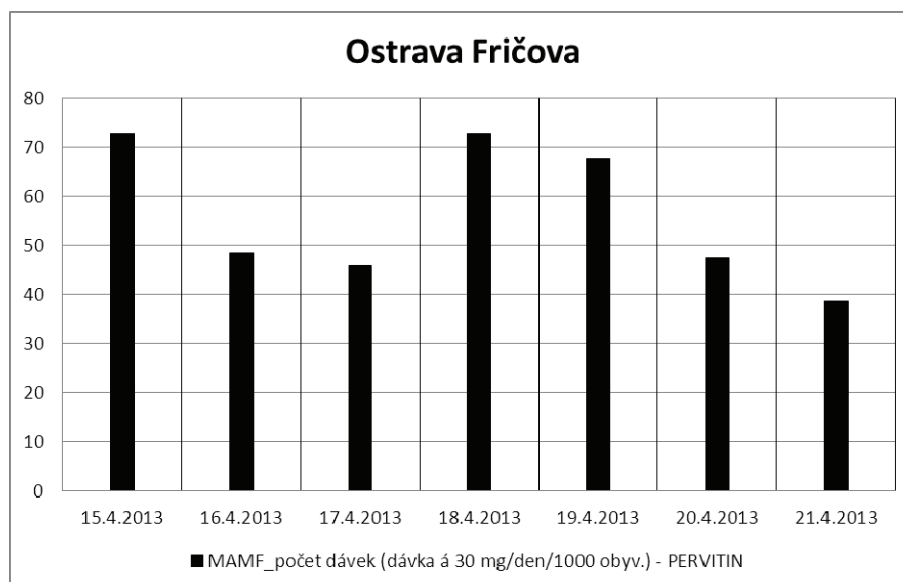


**Graf 2: Počet dávek metamfetaminu vypočítaných z koncentrací ve vzorcích odpadní vody z nátok na ČOV**

Na dalších dvou grafech je velmi výrazně vidět rozdíl mezi jednotlivými oblastmi města. Je zřejmé, že k uzlovému bodu kanalizační sítě na grafu 3 je svedena komunální odpadní voda z problematické části města.

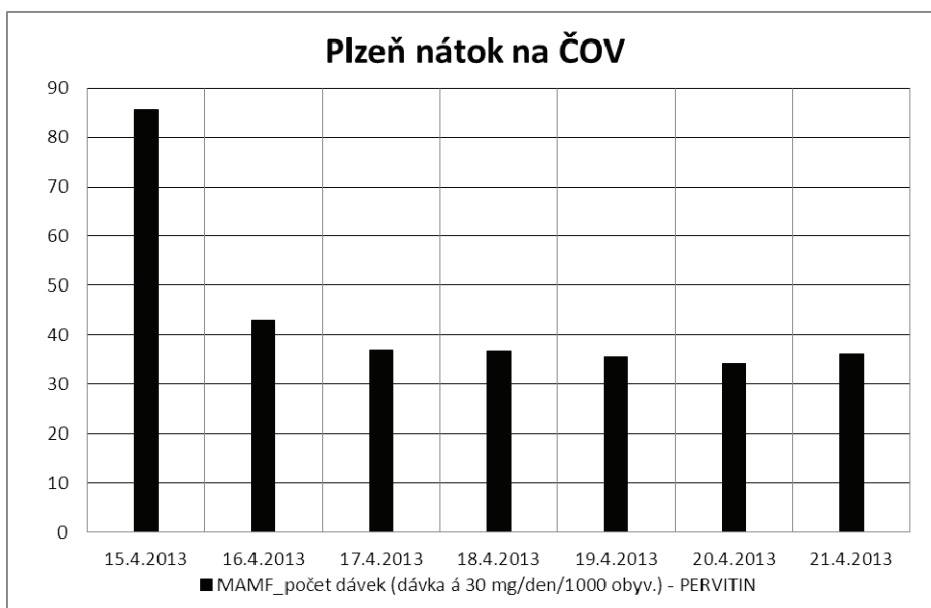


**Graf 3: Počet dávek metamfetaminu vypočítaných z koncentrací ve vzorcích odpadní vody v uzlovém bodu kanalizační sítě U Výtopy**



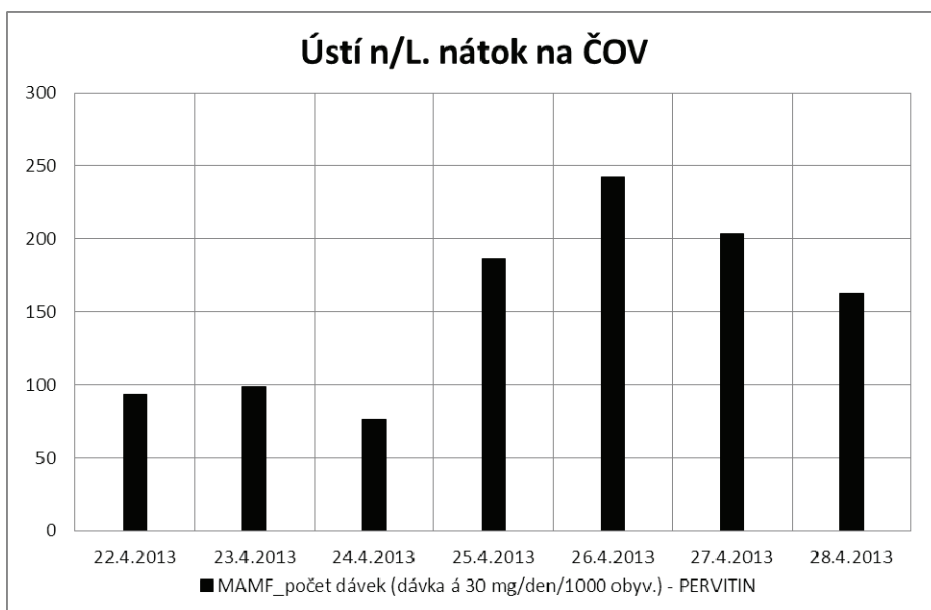
**Graf 4: Počet dávek metamfetaminu vypočítaných z koncentrací ve vzorcích odpadní vody v uzlovém bodu ostravské kanalizační sítě Fričova**

V dalším městě – Plzni – jsou vzorky odebírány pouze na nátoky na čistírnu. Z výsledků, které jsou znázorněny na grafu 5 lze usuzovat, že v průměru je zde drogová situace lepší než v předchozí lokalitě (graf 2) i v lokalitě z grafu 6. Bohužel, v Plzni nemůžeme porovnávat nálezy v jednotlivých částech města.

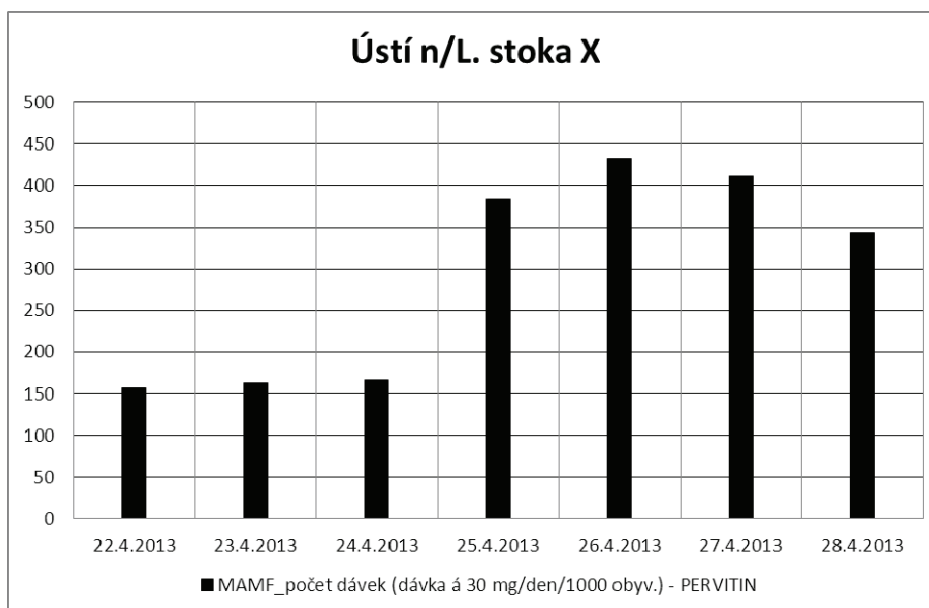


**Graf 5: Počet dávek metamfetaminu vypočítaných z koncentrací ve vzorcích odpadní vody z nátoků na ČOV v Plzni.**

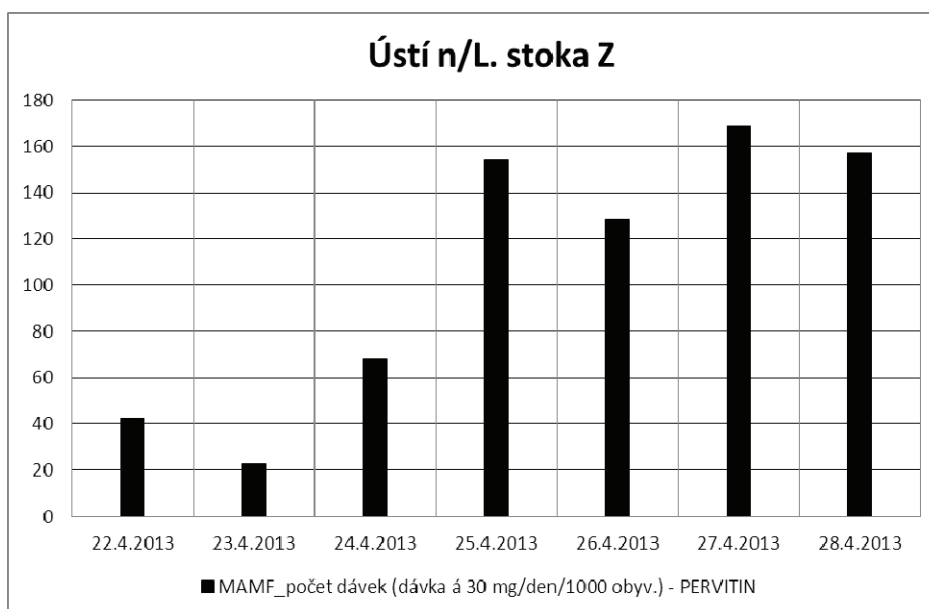
V poslední z lokalit uvedených v tomto příspěvku lze zvláště v některých částech města očekávat vysoké nálezy drog. Výsledky toto očekávání potvrzují. Na grafu 6 je celková situace v aglomeraci, do uzlového bodu na stoce X je svedena odpadní voda z problematické části města (graf 7), výsledky znázorněné na grafu 8 jsou poněkud optimističtější.



**Graf 6: Počet dávek metamfetaminu vypočítaných z koncentrací ve vzorcích odpadní vody z nátoků na ČOV v Ústí nad Labem.**



**Graf 7: Počet dávek metamfetaminu vypočítaných z koncentrací ve vzorcích odpadní vody v uzlovém bodě ze stoka X (Ústí nad Labem)**



**Graf 8: Počet dávek metamfetaminu vypočítaných z koncentrací ve vzorcích odpadní vody v uzlovém bodě ze stoka Z (Ústí nad Labem)**

V tomto příspěvku je uvedena jen část výsledků, z koncentrací jednotlivých látek je postupně prováděna zpětná kalkulace. V době konání konference se zpracovávají vzorky již z třetí odběrové kampaně. Na jakékoliv závěry je příliš brzo, projekt končí až v roce 2015. Je samozřejmé, že i možnost odhadování spotřeby drog prostřednictvím analýzy odpadních vod má své nejistoty, existuje mnoho faktorů, které mohou výsledky a jejich interpretaci ovlivňovat. I projekt DRAGON si klade za cíl tyto nejistoty zmenšit.

### PODĚKOVÁNÍ

Projekt Stanovení množství nezákonných drog a jejich metabolitů v komunálních odpadních vodách – nový nástroj pro doplnění údajů o spotřebě drog v České republice, identifikační číslo VG 20122015101, zkrácený název DRAGON, je řešen v rámci Programu bezpečnostního výzkumu České republiky v letech 2010 – 2015 (BV II/2 – VS) a je financovaný formou dotace z rozpočtové kapitoly Ministerstva vnitra České republiky. Projekt by nebylo možno realizovat bez spolupráce s následujícími institucemi: Pražské vodovody a kanalizace, a.s., Vodárna Plzeň, Ostravské vodárny a kanalizace, a.s., Severočeské vodovody a kanalizace, a.s., Brněnské vodárny a kanalizace, a.s., VEOLIA Voda Česká republika, a.s., Aqualia , gestion integral del aqua, S.A.

**POUŽITÁ LITERATURA:**

1. Unated Nations Office on Drugs and Crime (UNODC), World Drug Report 2008. Unated Nations Office on Drugs and Crime (UNODC), World Drug Report 2008.  
[http://www.unodc.org/documents/wdr/WDR\\_2008/WDR\\_2008\\_eng\\_web.pdf](http://www.unodc.org/documents/wdr/WDR_2008/WDR_2008_eng_web.pdf), duben 2009,
2. Nožina M. (1997), Svět drog v Čechách, KLP-Koniasch Latin Press, ISBN 80-85917-36-X
3. Daughton, C. G., Ternes, T. A., (1999). Environ.Health Perspect. 107, 907-942.
4. Daughton, C. G., (2001). Illicit drugs: Contaminants in the environment and utility in forensic epidemiology. Rev. Environ. Contam. Toxicology, 210, 59-110.
5. EMCDDA (2008) Assessing illicit drugs in wastewater. Potential and limitation of a new monitoring approach, EMCDDA Insights No 9, Luxemburg: Office for Official Publicatios of the European Communities, ISBN 978-92-9168-317-8
6. EMCDDA (2011), Annual report on the state of the drugs problem in Europe, EMCDDA, Lisbon, November 2011.
7. Gonzales-Marino I, Benito Quintana, J., Rodríguez I., Rodil, R., Gonzales-Penas, J., Cela, R. (2009); Comparison of molecularly imprinted, mixed-mode and hydrophylic balance sorbents performance in the solid-phase extraction of amphetamine drugs from wastewater samples for liquid chromatography-tandem mass spectrometry determinativ. Journal of Chromatography, 1216:8435-41.
8. Zuccato, E., Chiabrando, Ch., Castiglioni, S., Calamari, D., Bagnati, R., Chiarea, S., Fanelli, R., (2005). Environ. Health, 414-420.
9. Castiglioni, S., Zuccato, E., Crisci, E., Chiabrando, C., Fanelli, R., Bagnati, R., (2006). Identification and measurement of illicit drugs and their metabolites in urban wastewater by liquid chromatography-tandem mass spektrometry. Anal. Chemistry, 78, 8421-8429.
10. Zuccato, E., Chiabrando, C., Castiglioni, S., Calamari, D., Bagnati, R., Fanelli, R. (2008); Estimating community drug abuse by wastewater analysis. Environ. Health Persp., 116, 1027-1032.
11. Huerta-Fontela, M., Galceran, M. T., Martin-Alonso, J., Ventura, F, (2008). Occurence of psychoactive stimulatory drugs in wastewaters in north-east Spain. Sc. Total Environ. 397, 31-40.
12. Boleda, M. R., Galceran, M. T., Ventura, F. Monitoring of diates, cannabinoids and their metabolites in wastewater, surface water and finished water in Catalonia, Spain. Water Research, (2009); 43, 1126-1136.
13. Kasprzyk-Hordern, B., Dinsdale, R. M., Guwy, A. J. (2009) Illicit drugs and pharmaceuticals in the environment-forensic application of environmental data. Part 1: Estimation of the usage of drugs in local communities. Environmental Pollution, 157:1773-1777.
14. van Nuijs, A., Pecceu, B., Theunis, L., Dubois, N., Charlier, C., Jorens, P. G. (2009) Cocaine and metabolites in waste and surface water across Belgium. Environmental Pollution, 157, 123-129.
15. Postigo, C., Lopez de Alda, M. J., Barcelo, D. (2010) Drugs of abuse and their metabolites in the Ebro river bassin: occurence in sewage and surface water, sewage treatment plants removal efficiency, and collective drug usage estimation. Environment. Int., 36, 75-84.
16. van Nuijs, A., Mougel, J.F., Tarcomnicu, I., Bervoets, L., Blust, R., Jorens, P.G., Neels, H., Covaci, A. (2011) Sewage epidemiology – a real time approach to estimate the consumption of illicit drugs in Brussels, Belgium. Environ. Int., 37, 612-621.
17. Lejčková, P., Mravčík, V., Radimecký, J. (2004) Srovnání užívání drog a jeho dopoadů v krajích České republiky v roce 2002: Situační analýza v širším demografickém a socioekonomickém kontextu. Praha: Úřad vlády ČR, ISBN 80-86734-14-5

# METODA STANOVENÍ NELEGÁLNÍCH DROG A JEJICH METABOLITŮ V ODPADNÍCH VODÁCH.

Danica Pospíchalová, Věra Očenášková, Pavla Doubravová, Alena Svobodová

*Výzkumný ústav vodohospodářský T.G. Masaryka, v.v.i., Podbabská 30, 160 00 Praha 6*

## ÚVOD

Drogy, jejich užívání i zneužívání provázejí lidstvo po velkou část jeho historie. Užívání drog poškozuje zdraví a kvalitu života nejenom vlastních konzumentů a jejich blízkých, ale v důsledku negativních zdravotních, sociálních, ekonomických a bezpečnostních dopadů, které s ním souvisejí, ohrožuje zdravý vývoj celé společnosti [1]. Problém drog je problém globální [1] a proto se jednotlivé vlády snaží získat co nejpřesnější představu o spotřebě drog na území svého státu.

Nový přístup k problematice představuje metoda založená na měření koncentrace nelegálních drog nebo jejich metabolitů v odpadních vodách přítékajících na čistírny odpadních vod, do kterých se zmíněné sloučeniny dostávají z moče konzumentů drog cestou kanalizační sítě. Získat přesnější údaje o spotřebě drog v České republice by měl pomoci i projekt „Stanovení množství nelegálních drog a jejich metabolitů v komunálních odpadních vodách – nový nástroj pro doplnění údajů o spotřebě drog v České republice“, který řešíme v našem ústavu. Tématem tohoto příspěvku je zavedení analytické metody stanovení koncentrace drog v odpadních vodách, výsledky měření jsou uvedeny jinde.

## MOŽNOSTI STANOVENÍ

Majoritně používanou metodou pro detekci a kvantifikaci drog a jejich metabolitů v odpadních vodách je LC-MS/MS [2-17]. Protože se jedná o sloučeniny málo těkavé lze je stanovit pomocí GC-MS po předcházející derivatizaci na trimethylsilyl-deriváty [18].

Vzhledem k nízkým koncentracím sledovaných látek a nutnosti omezit vlivy nežádoucích nečistot ve vzorcích je nutné analyty před LC-MS/MS analýzou separovat a prekoncentrovat.

Při metodě LC-MS/MS je k chromatografické separaci sloučenin nejčastěji použita kolona s reverzní stacionární fází a středně polární mobilní fází, která obsahuje organickou fází A (nejčastěji acetonitril nebo methanol) a vodnou fází B (např. voda s přísadkou mravenčanu nebo octanu amonného) v proměnlivém poměru podle nastaveného programu gradientu [2-17].

Pro stanovení kokainu a jeho metabolitů, amfetaminových stimulantů a opiátů lze použít také HILIC separaci (chromatografie s hydrofilní interakcí) [16].

K ionizaci molekul rozdělených analytů dochází pomocí elektrospreje. Většina sledovaných sloučenin je lépe ionizována v pozitivním modu (ESI+) s výjimkou kannabinoidů, které vykazují uspokojivé výsledky u pozitivní (ESI+) i negativní ionizace (ESI-)[3].

Odpadní vody jako složitá matrice obsahují velké množství koelujících sloučenin, které mohou ve velké míře negativně ovlivňovat ionizaci sledovaných analytů [2]. Ke kompenzaci tohoto efektu je účinné přidávat ke vzorku odpadních vod před extrakcí roztok interních standardů - izotopově značených (deuterovaných) izomerů jednotlivých analytů a kvantifikaci obsahu sledovaného analytu provádět metodou interního standardu.

K detekci a kvantifikaci drog je nejvíce používán MS detektor typu triple quadrupol (QQQ), méně často se objevuje kombinace quadrupol-iontová past (QLIT) [2].

V práci [4] je uveden přehled limitních hodnot pro jednotlivé drogy a jejich metabolity, kterých různé výzkumné týmy dosáhly při validaci svých metod. Obecně lze konstatovat, že při použití SPE (v off-line i on-line uspořádání) jsou meze kvantifikace (LOQ) pro stanovení koncentrace v odpadních vodách odebraných na nátok ČOV pro většinu sledovaných analytů v jednotkách ng/l výjimečně převyšují hodnotu 10 ng/l. Při použití přímého velkoobjemového nástřiku [6] jsou tyto hodnoty přibližně o řád vyšší.

Vzhledem k tomu, že instrumentální vybavení laboratoří (LC-MS/MS) je na podobné úrovni, je faktorem nejvíce ovlivňujícím hodnoty LOD a LOQ extrakce vzorku tuhým fází (SPE) v on-line nebo off-line zapojení. K extrakci drog a jejich metabolitů jsou nejčastěji používány kolony Oasis HLB a Oasis MCX, dále potom Strata-XC [4], SupelMIP, UCTxRDAH [17], pro bazické analyty Bond-Elut Certify LRC - [4].

**EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST**

V naší práci jsme vycházeli z plně automatizované on-line SPE a LC-MS/MS metody stanovení drog uvedené v citaci [2], kde bylo dobrých výsledků dosaženo s instrumentální technikou shodnou s vybavením laboratoře VÚV.

Pro počáteční experimenty bylo vybráno 9 analytů: amfetamin (AMP), metamfetamin (MAMP), extáze (MDMA), heroin (HER), morfin (MOR), LSD, kokain (CO) a dva metabolity kokainu: kokaethylen (COE) a benzoylecgonin (BE).

**CHEMIKÁLIE**

K analýzám byly použity roztoky standardů a deuteriovaných vnitřních standardů od firmy Cerilliant Corporation (USA), jejich přehled je uveden v tabulce 1.

**Tabulka 1 Přehled standardů a deuteriovaných standardů**

Analyt	CAS	koncentrace	rozpouštědlo
kokain (CO)	50-36-2	1 mg/ml	ACN
benzoylecgonin (BE)	519-09-5	1 mg/ml	MeOH
kokaethylen (COE)	529-38-4	1 mg/ml	ACN
amfetamin (AMP)	300-62-9	1 mg/ml	MeOH
metamfetamin (MAMP)	4846-07-5	1 mg/ml	MeOH
3,4-methylen-dioxy-metamfetamin (MDMA)	42542-10-9	1 mg/ml	MeOH
heroin (HER)	561-27-3	1 mg/ml	ACN
morfin (MOR)	57-27-2	1 mg/ml	MeOH
diethylamid kyseliny lysergové (LSD)	50-37-3	1 mg/ml	ACN
kokain-D3 (CO-D3)		1 mg/ml	ACN
kokaethylen-D3 (COE-D3)		100 µg/ml	ACN
LSD-D3		25 µg/ml	ACN
amfetamin-D5 (AMP-D5)		1 mg/ml	MeOH
metamfetamin-D14 (MAMP-D14)		1 mg/ml	MeOH
MDMA-D5		1 mg/ml	MeOH
heroin-D9 (HER-D9)		1 mg/ml	ACN
morfin-D3 (MOR-D3)		1 mg/ml	MeOH
benzoylecgonin-D8 (BE-D8)		1 mg/ml	MeOH

Z dodaných roztoků byly naředěny základní roztoky jednotlivých analytů v acetonitrilu a poté směsný zásobní kalibrační roztok. Ředěním zásobního kalibračního roztoku byl připraven pracovní kalibrační roztok drog, který byl používán pro kalibraci a průběžnou kontrolu účinnosti chromatografické separace.

Obdobně byl připraven z deuteriovaných analytů směsný pracovní roztok vnitřních standardů (ISTD) o koncentraci 1 ng/µl, který byl přidáván ke každému vzorku před analýzou.

Všechny roztoky standardů byly uchovávány v temnu při teplotě -20°C.

K přípravě modelových vzorků a mobilní fáze byla použita ultračistá voda (UHQ), acetonitril a methanol pro LC-/MS, kyselina mravenčí (suprapur), ledová kyselina octová (suprapur) a octan amonný p.a. (vše od firmy Merck) a mravenčan amonný p.a. (Fluka).

**VZORKOVÁNÍ A PŘÍPRAVA VZORKŮ K ANALÝZE**

Byly odebrány kompozitní vzorky na nátoku ČOV po dobu 24 hodin. Po odběru byly vzorky zpracovány do 48 hodin, v některých případech byly zamrazeny a skladovány při -20°C.

Před vlastním stanovením je nezbytné odstranit ze vzorku pevné částice nejprve odstředěním po dobu 10 minut (4000 ot./min) a potom filtrací přes nylonové membránové filtry o porozitě 0,45 µm. Po přidavku směsného roztoku vnitřních standardů byl vzorek připraven k LS-MS/MS analýze s on-line SPE prekoncentrací.



## INSTRUMENTÁLNÍ PODMÍNKY

LC/MS/MS analýza byla prováděna na kapalinovém chromatografu Agilent 1200 RR s binárním čerpadlem, degaserem, termostatovaným autosamplerem, termostatem kolon a hmotnostním detektorem Applied Biosystems–Sciex 4000 Q Trap s trojitým kvadrupólem a elektrosprejem jako iontovým zdrojem v pozitivním módu. Výše uvedený autosampler byl použit pouze pro optimalizaci chromatografické metody a kontrolu výtěžnosti metody porovnáním ploch píků získaných při on-line analýze s plochami píků naměřenými po přímém nástřiku 5  $\mu$ l směsi standardů o ekvivalentních koncentracích.

K on-line prekoncentraci vzorků byl použit autosampler GX-271 Aspec firmy Gilson a kolona Hypersil Gold 20 x 2,1 mm, 12  $\mu$ m (Thermo Scientific), na kterou bylo 5 ml vzorku vloženo průtokem 0,5 ml/min. Potom byla kolonka ještě promyta 1 ml UHQ vody, aby se dokončil transfer vzorku a odstranily některé interference a analyty byly eluovány mobilní fází jejím průtokem koncentrační kolonkou v protisměru.

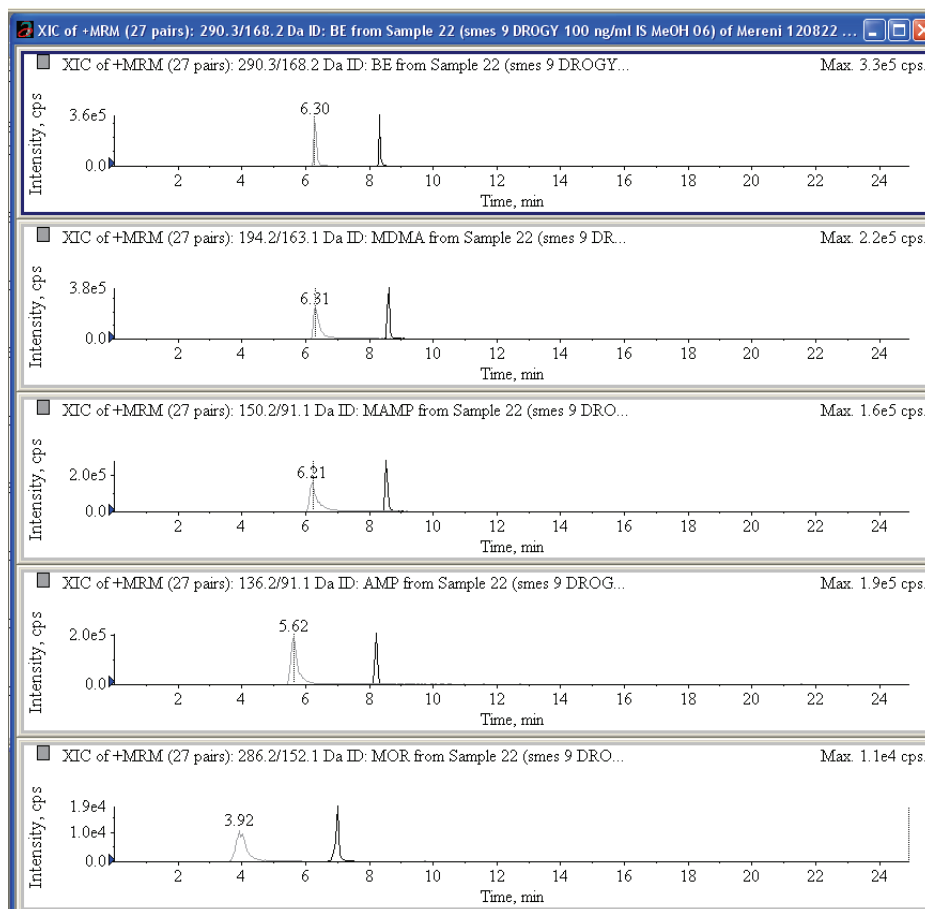
## VÝSLEDKY

K chromatografické separaci byly testovány dvě kolony: Purospher Star RP-18 endcapped (125 x 2 mm, 5  $\mu$ m) s předkolonou LiChroCART Guard column (Merck) a Synergi Hydro – RP80A (150 x 2,00 mm, 4  $\mu$ m) se Security guard cartridge AQC18 4 x 20 mm (Phenomenex).

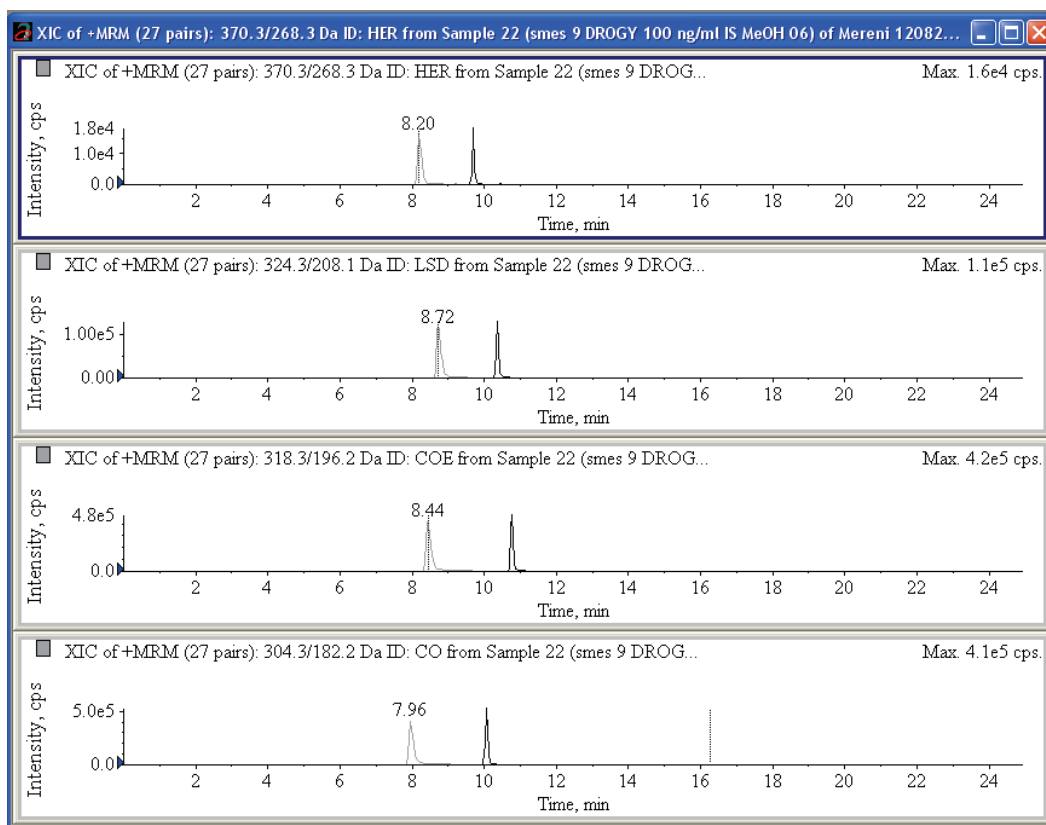
### Optimalizace chromatografické metody

První měření byla provedena s kolonou Purospher Star RP-18 endcapped (125 x 2 mm, 5  $\mu$ m) a mobilní fází voda/acetronitril v gradientové eluci podle [2] a s nástřikem 5  $\mu$ l roztoku standardů v methanolu. Byly naměřeny značně chvostující a malé píky analytů. Změny složení mobilní fáze a gradientu nevedly k uspokojivému zlepšení. Píky stále chvostovaly, pozitivní vliv na odezvy detektoru měla úprava mobilní fáze A, přídavek 5 mM  $\text{NH}_4\text{COOH}$  do vody.

Proto jsme se rozhodli vyzkoušet kolonu Synergi Hydro – RP80A (150 x 2,00 mm, 4  $\mu$ m). Tvary píků na této koloně byly lepší, jak je vidět na obrázcích, na kterých jsou zobrazeny chromatogramy sledovaných analytů na obou testovaných kolonách.



Obrázek 1 LC-MS/MS analýzy BE, MDMA, MAMP, AMP a MOR ve směsi standardů (100 ng/ml). Kolona: Purospher Star RP-18 (šedá barva), Synergi Hydro – RP80A (černá barva)



**Obrázek 2 LC-MS/MS analýzy HER, LSD, COE a CO ve směsi standardů (100 ng/ml). Kolona: Purospher Star RP-18 (šedá barva), Synergi Hydro – RP80A (černá barva)**

#### LC-MS/MS stanovení s on-line prekoncentrací vzorku.

Ke stanovení drog byla používána kapalinová chromatografie na koloně Synergi Hydro – RP80A (150 x 2,00 mm, 4 µm) a mobilní fáze voda s 5 mM NH<sub>4</sub>COOH/acetonitril v gradientové eluci:

čas	mobilní fáze A	mobilní fáze B
0	98	2
1	98	2
11	2	98
13	2	98
17	98	2
35	98	2

Průtok mobilní fáze: 300 µl/min

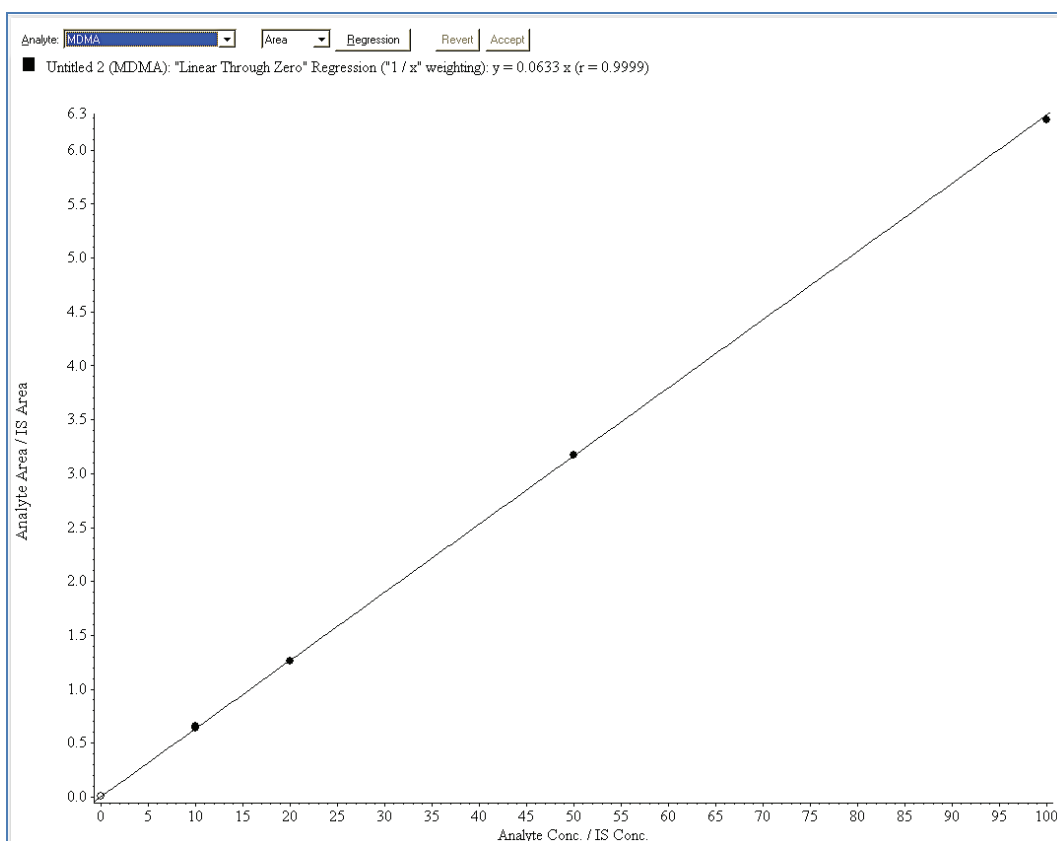
Nástřík na on-line SPE: 5 ml

Hmotnostní detekce elektrosprejem v pozitivním modu (ESI<sup>+</sup>). Použité přechody k hmotnostní detekci v MRM (multiple reaction monitoring) modu uvádí tabulka 2.

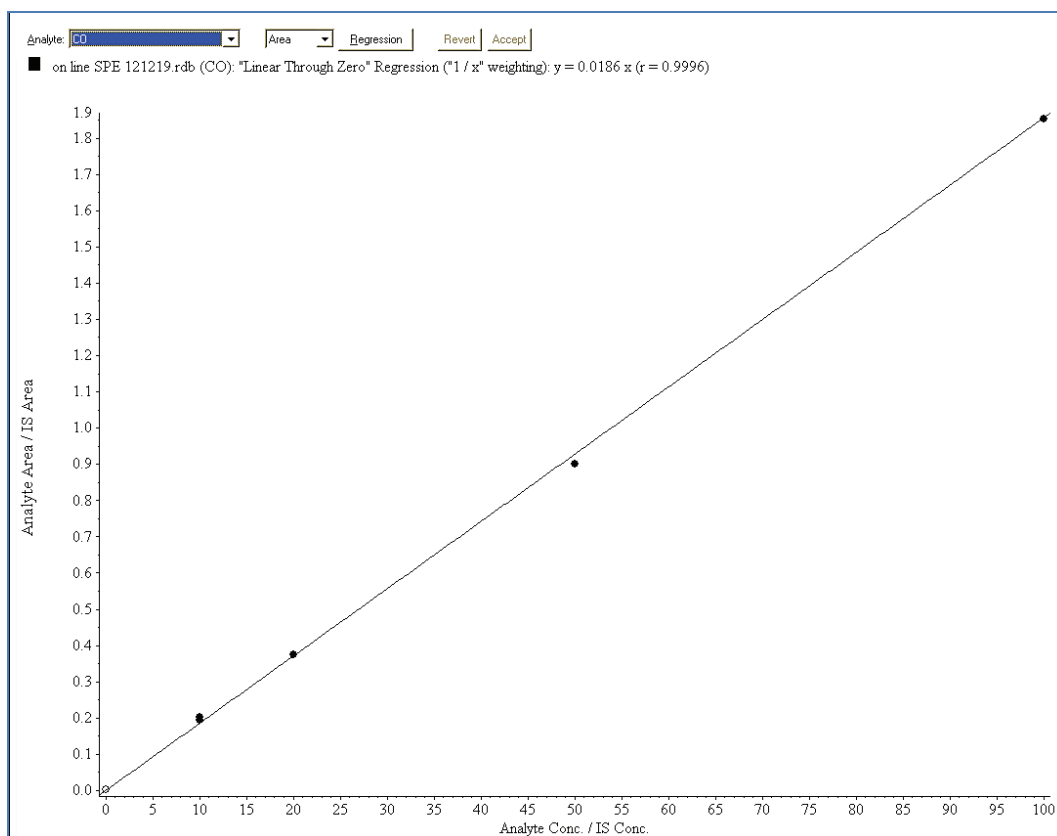
**Tabulka 2 Vybrané diagnostické ionty používané při stanovení**

Analyt	Q1	Q3
AMP-D5	141,2	123,9
AMP	136,2	91,1
	136,2	119,1
CO-D3	307,3	185,1
Kokain CO	304,3	182,2
	304,3	77,0
BE - D8	298,3	171,0
BE	290,3	168,2
	290,3	77,2
MAMP-D14	164,3	98,0
MAMP	150,2	91,1
	150,2	119,0
COE - D3	321,3	199,2
COE	318,3	196,2
	318,3	77,2
LSD-D3	327,3	226,1
LSD	324,3	208,1
	324,3	223,1
HER-D9	379,4	272,1
HER	370,3	268,3
	370,3	165,0
MDMA -D5	199,2	135,0
MDMA	194,2	163,1
	194,2	105,1
MOR -D3	289,2	152,0
MOR	286,2	152,1
	286,2	128,1

Jednotlivé látky se identifikují porovnáním retenčních časů s retenčními časy standardů a shodnosti poměru intenzit dvou sledovaných přechodů dané látky ve vzorku a v kalibračním roztoku. Kvantifikace se provádí na základě hodnot vypočtených pomocí kalibračních křivek metodou kalibrace s vnitřními standardy (deuteriované standardy sledovaných farmak). Ukázky naměřených kalibračních křivek pro stanovení MDMA a CO (0,1 – 100 ng/l vody) jsou na obrázcích 3a4 .



Obrázek 3 Kalibrační graf pro stanovení MDMA



Obrázek4 Kalibrační graf pro stanovení CO

Limity detekce (LOD) a kvantifikace (LOQ) byly experimentálně stanoveny z on-line analýzy spikované UHQ vody jako koncentrace analytu, která má poměr signál/šum 3 a 10. Reprodukovatelnost metody byla vypočítána jako relativní standardní odchylka (RSD) šesti opakování analýzy UHQ vody s přidavkem směsi standardů o výsledné koncentraci 50 ng/l. Vypočítané hodnoty jsou uvedeny v tabulce 3.

**Tabulka 3 Kontrolní parametry analytické metody: LOD, LOQ a RSD (n=6, 50ng/l)**

Analyt	LOD [ng/l]	LOQ [ng/l]	RSD %
CO	0,01	0,04	2,3
BE	0,02	0,06	3,8
COE	0,02	0,05	2,3
AMP	0,09	0,3	4,0
MAMP	0,04	0,09	1,2
MDMA	0,03	0,09	1,1
HER	0,06	0,2	3,6
MOR	0,05	0,2	1,2
LSD	0,01	0,02	4,6

### ZÁVĚR

Cílem práce bylo vypracovat metodiku stanovení devíti nelegálních drog a jejich metabolitů (amfetamin (AMP), metamfetamin (MAMP), extáze (MDMA), heroin (HER), morfin (MOR), LSD, kokain (CO) a dva metabolity kokainu: kokaethylen (COE) a benzoylecgonin (BE)) v odpadní vodě.

Stanovení bylo prováděno kapalinovou chromatografií s hmotnostní detekcí po separaci a zakoncentrování analytů extrakcí tuhými fází v on-line uspořádání.

Metodou byly zpracovány vzorky odebírané z nátoků na komunální čistírny odpadních vod v České republice. Výsledky stanovení jsou uvedeny v příspěvku V. Očenáškové a kol.

### PODĚKOVÁNÍ

Příspěvek byl zpracován s podporou projektu „Stanovení množství nelegálních drog a jejich metabolitů v komunálních odpadních vodách – nový nástroj pro doplnění údajů o spotřebě drog v České republice, identifikační číslo VG20122015101, DRAGON“.

Tento projekt je řešen v rámci Programu bezpečnostního výzkumu České republiky v letech 2010 – 2015 (BV II/2 – VS) a je financovaný formou dotace z rozpočtové kapitoly Ministerstva vnitra České republiky.

### LITERATURA

- Kalina K. a kol. Drogen a drogové závislosti. Mezioborový přístup., 1.1, 1.2 Radimecký J., Úřad vlády ČR, 2003, ISBN 80-86734-05-6
- Postigo C., Lopez de Alda M.J., Barcelo D. (2008): Fully automated determination in the low nanogram per Liter level of different classes of drugs of abuse in sewage water by on-line Solid-Phase Extraction-Liquid Chromatography-Electrospray-Tandem Mass Spectrometry, *Anal. Chem.* 80, 3123-3134
- Huerta-Fontela M., Galceran M.T. et al. (2008): Occurrence of psychoactive stimulatory drugs in wastewaters in north-eastern Spain, *Science of the Total Environment* 397, 31-40
- Baker D.R., Kasprzyk-Hordern (2011): Critical evaluation of methodology commonly used in sample collection, storage and preparation for the analysis of pharmaceuticals and illicit drugs in surface water and wastewater by solid phase extraction and liquid chromatography–mass spectrometry, *J. Chromatogr. A* 1218, 8036-8059
- Loganathan B., Phillips M. et al. (2009): Contamination profiles and mass loadings of macrolide antibiotics and illicit drugs from a small urban wastewater treatment plant, *Chemosphere* 75, 70-77
- Chiaia A.C., Banta-Green C., Field J. (2008): Eliminating solid phase extraction with Large-Volume Injection LC/MS/MS. Analysis of illicit and legal drugs and human urine indicators in US wastewaters, *Environmental Science and Technology* 42, 8841-8848
- Postigo C., López de Alda M., Barceló D. (2011): Evaluation of drugs of abuse use and trends in a prison through wastewater analysis, *Environment International*. 37, 49-55

8. Zuccato E., Chiabrando Ch., Castiglioni S. et al.(2008): Estimating Community Drug Abuse by Wastewater Analysis, *Environmental Health Perspectives* 116, 1027-1032
9. Bijlsma L., Sancho J.V. et al.(2009): Simultaneous ultra-high-pressure liquid chromatography–tandem mass spectrometry determination of amphetamine and amphetamine-like stimulants, cocaine and its metabolites, and a cannabis metabolite in surface water and urban wastewater, *J. Chromatogr. A* 1216, 3078-3089
10. Alexander L.N. van Nuijs, Mougél J.F., Tarcomnicu I. et al.(2010): Sewage epidemiology — A real-time approach to estimate the consumption of illicit drugs in Brussels, Belgium, *Environment International*. 37, 612-62
11. Baker D.R., Kasprzyk-Hordern B. (2011): Multi-residue analysis of drugs of abuse in wastewater and surface water by solid-phase extraction and liquid chromatography–positive electrospray ionisation tandem mass spectrometry, *J. Chromatogr. A* 1218, 1620-1631
12. Yu-Chen Lin A., Wang X.H., Cheng-Fang Lin (2010): Impact of wastewaters and hospital effluents on the occurrence of controlled substances in surface waters, *Chemosphere* 81, 562-570
13. Kasprzyk-Hordern B., Dinsdale R.M., Guwy A.J.(2007): Multi-residue method for the determination of basic/neutral pharmaceuticals and illicit drugs in surface water by solid-phase extraction and ultra performance liquid chromatography–positive electrospray ionisation tandem mass spectrometry, *J. Chromatogr. A* 1161, 132-145
14. Boleda R., Galceran T., Ventura F.(2007): Trace determination of cannabinoids and opiates in wastewater and surface waters by ultra-performance liquid chromatography–tandem mass spectrometry, *J. Chromatogr. A* 1175, 38-48
15. Roberts P.H., Thomas K.V.(2006): The occurrence of selected pharmaceuticals in wastewater effluent and surface waters of the lower Tyne catchment, *Science of the Total Environment* 356, 143-153
16. Alexander L.N. van Nuijs, Mougél J.F., Tarcomnicu I. et al.(2011): Sewage epidemiology — A real-time approach to estimate the consumption of illicit drugs in Brussels, Belgium, *Environment International*. 37, 612-621
17. Karolak S., Nefau T. et al. (2011): Estimation of illicit drugs consumption by wastewater analysis in Paris area (France), *Forensic Science International* 210, 69-73
18. González-Mariño I., Quintana J.B., Rodríguez I., Cela R. (2010): Determination of drugs of abuse in water by solid-phase extraction, derivatisation and gas chromatography–ion trap-tandem mass spectrometry, *J. Chromatogr. A* 1217, 1748-17

# KVALITATIVNÍ STANOVENÍ VYBRANÝCH LÉČIVÝCH LÁTEK, NĚKTERÝCH HUMÁNNÍCH METABOLITŮ A NÁHRADNÍCH SLADIDEL

Štěpánka Smrčková, Jan Bindzar, Aleš Kordík

Ústav technologie vody a prostředí, VŠCHT v Praze, Technická 5, 166 28 Praha 6

e-mail: stepanka.smrckova@vscht.cz

## 1. ÚVOD

Jednou ze skupin organického znečištění všech druhů vod včetně pitné jsou nejrůznější formy výskytu humánních léčivých látek (formy podávané pacientovi, humánní metabolity nebo konjugáty, produkty další biotické či abiotické transformace). Některé z těchto metabolitů a transformačních produktů vykazují oproti výchozím formám i vyšší farmakologický účinek, informací o jejich toxicitě není dosud k dispozici dostatečné množství.

Za markery znečištění vody léčivými látkami jsou považovány čistírenskými procesy obvykle obtížně eliminovatelné léčivé látky diklofenak (ATC protizánětlivá a protirevmatická léčiva, myorelaxancia [1]) a karbamazepin (ATC antiepileptika [1]). Potenciálně by k těmto látkám mohl být přiřazen estron (přírodní estrogen a metabolit  $17\beta$ -estradiolu či androgenů) [2]. Co se týče identifikace znečištění odpadní vodou z domácností, jedná se o kofein jako složku některých kompozitních farmaceutických přípravků (ATC analgetika, antienemika [1]) s velice širokým a všeobecně známým využitím nejen ve farmaceutickém, ale i potravinářském průmyslu.

Samostatnou kapitolu představují náhradní sladidla. Podobně jako v USA, kde je jako potenciální marker znečištění vody domácím odpadem zvažována mj. sukralosa, by v Evropě mohl posloužit acesulfam-K [2,3,4]. Náhradní sladidla jsou obecně považována za látky s nízkou ekotoxickou, nicméně sukralosa by hypoteticky vodní ekosystém ovlivnit mohla. Ohledně karcinomu močového měchýře, neurologických obtíží a ekotoxicity náhradních sladidel byla již publikována řada studií ovšem a to ne zřídka s protichůdnými závěry [4,5].

Jednou z dalších specifických skupin organických polutantů jsou jodované kontrastní látky (ICMs). Není jisté, zda jsou sami o sobě rizikové pro necílové organismy, nicméně jopromid je pokládán za látku s estrogení aktivitou. Na místě jsou především obavy z míry ekotoxicity transformačních produktů těchto látek (přírodní fotolýza [6]). Vzhledem k fyzikálně-chemickým vlastnostem ICMs nepodléhají procesům čištění odpadních vod, na druhé straně je známa chemická struktura celé řady biotransformačních produktů získaných v experimentech s aktivovaným kalem za laboratorních podmínek [7,8,9]. Nalézány jsou ve všech druzích vod včetně vody pitné (některé v relativně vysoké koncentraci  $> 1 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ) [10,7,11]. Z uvedených důvodů se mohou také stát součástí monitoringu vodního prostředí.

S ohledem na kontinuální přísun zmíněných organických polutantů do životního prostředí (byť v nízkých koncentracích) se tyto stávají víceméně potenciálně rizikové pro necílové organismy. S vývojem metody jejich efektivní eliminace souvisí potřeba časově a ekonomicky nenáročných analytických metod kvalitativního i kvantitativního stanovení co nejvyššího počtu látek během jedné analýzy v přijatelném čase s velmi dobrým rozlišením.

Experimentální činnost je v této souvislosti věnována separaci devatenácti organických látek na HPLC analytické koloně s dvousložkovým gradientem a UV detekcí. Jedná se o cílové analyty ze skupiny léčivé látky a některé jejich metabolity a ze skupiny náhradní sladidla. Další soubor cílových analytů představují vybrané látky ze skupiny ICMs.

## 2. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

### 2.1 Použité chemikálie a přístroje

Použité chemikálie kyselina salicylová (SALK), kyselina mravenčí a 100% kyselina octová (MERCK) byly čistoty p.a.. Methanol a acetonitril (J.T.Baker) byly kvality pro HPLC. Roztoky ibuprofenu (IB) a paracetamolu (PAC) byly připraveny z preparátu dodaného firmou ZENTIVA a. s.. Roztoky sodné soli naproxenu (NPX) a sodné soli diklofenaku (DFK),  $17\alpha$ -ethynylestradiolu (EE2), estronu (E1),  $17\beta$ -estradiolu ( $17\beta$ -E2), estriolu (E3), karbamazepinu (CBZ), karbamazepin-10,11-epoxidu (CBZepo), nimesulidu (NMS), fluoxetinu (FXN), kofeinu (COF), teobrominu (THB) a theophylinu (THF), stejně tak jako aspartamu (ASP), sacharinu (SAC) a acesulfamu draselného (ACS-K) byly připraveny z preparátů dodaných firmou Sigma Aldrich. Pro roztoky jodovaných kontrastních látek byly využity farmakologické přípravky IOMERON 400 inj. roztok (jomeprol  $816,5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ , tj.  $400 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  I; Bracco Imaging Deutschland GmbH), TELEBRIX 35

inj. roztok (meglumin joxithalamát 650,9 g·L<sup>-1</sup>, joxithalamát sodný 96,6 g·L<sup>-1</sup>, tj. 350 g·L<sup>-1</sup> I; Guerbet) a standardní látky johexol, jodipamid a josarkol (INTERPHARMA Praha a. s.). K přípravě vodných roztoků a vodných složek mobilní fáze byla použita ultračistá voda (UHQ).

Pro kvalitativní stanovení analytů metodou vysokoúčinné kapalinové chromatografie na reverzní fázi s UV detekcí (HPLC-UV) byl použit kapalinový chromatografický systém HPLC HP 1050 s multiply wavelenght detektorem (Hewlett-Packard, USA). Podmínky analýzy byly následující: analytická kolona Zorbax Eclipse Plus C18, 3,5 μm (4,6 x 150 mm), mobilní fáze: acetonitril (ACN)/0,1% kyselina mravenčí, průtoková rychlost 0,6 mL·min<sup>-1</sup>, objem nástřiku 20 μL, detekce-UV 230 nm (IB, NPX, DFK, CBZ, CBZepo, SALK, NMS, FXN, COF, THB, THX, EE2, E1, 17β-E2, E3, SAC, ASP), 228 nm (ACS-K), 247 nm (PAC).

Podmínky pro kvalitativní stanovení ICMS byly obdobné: totožná analytická kolona, mobilní fáze: 0,1% kyselina mravenčí v UHQ/0,1% kyselina mravenčí v ACN, průtoková rychlost 0,4 mL·min<sup>-1</sup>, objem nástřiku 20 μL, detekce-UV 245 nm (IOX, IOM), 242 nm (TBX), 239 nm (IOS, IDP).

## 2.2 Pracovní postupy

Z preparátů IB, NPX, DFK, SALK, PAC, NMS, CBZ, CBZepo, FXN, E1, EE2, 17β-E2, E3, COF, THB, THF, ASP, SAC a ACS-K byly připraveny základní roztoky (1 mg·mL<sup>-1</sup>) v methanolu. Ze základních roztoků byl ředěním UHQ vodou získán směsný modelový roztok s obsahem analytů 50 μg·mL<sup>-1</sup> (IB, NPX, NMS, FXN, E1, 17β-E2, EE2, ASP), 25 μg·mL<sup>-1</sup> (DFK, SALK, CBZ, CBZepo, E3, THF), 30 μg·mL<sup>-1</sup> (THB), 20 μg·mL<sup>-1</sup> (PAC, COF), 10 μg·mL<sup>-1</sup> (SAC) a 100 μg·mL<sup>-1</sup> (ACS-K).

Z jodovaných látek johexolu (IOX), josarkolu (IOS) byly připraveny základní vodné roztoky (1 mg·mL<sup>-1</sup>), z jodipamidu (IDP) základní roztok 100 μg·L<sup>-1</sup> v methanolu. Z preparátu TELEBRIX (TBX) byl postupným ředěním pomocí UHQ získán pracovní roztok s obsahem meglumin joxithalamátu 195,2 μg·mL<sup>-1</sup> a joxithalamátu sodného 96,6 μg·mL<sup>-1</sup>. Podobně z preparátu IOMERON byl pomocí UHQ připraven pracovní roztok s obsahem jomeprolu (IOM) 136,1 μg·mL<sup>-1</sup>. Směsný modelový roztok v UHQ vodě obsahoval 166,7 μg·mL<sup>-1</sup> IOX, 33,3 μg·mL<sup>-1</sup> IDP, 166,7 μg·mL<sup>-1</sup> IOS, 136,1 μg·mL<sup>-1</sup> IOM a 162,6 μg·mL<sup>-1</sup> (joxithalamát meglumin) + 4,83 μg·mL<sup>-1</sup> (joxithalamát sodný).

## 3. VÝSLEDKY A DISKUSE

Výběr některých cílových analytů je stručně odůvodněn v úvodní části, ostatní analyty byly vybrány na základě spotřeby a míry výskytu v různých druzích vod. Z hlediska fyzikálně-chemických vlastností, jsou ve zvoleném spektru analytů zastoupeny jak kyselé, tak i bazické látky. Bližší specifikaci cílových analytů uvádí tabulka 1. Složení mobilní fáze v závislosti na čase bylo testováno při průtokové rychlosti 0,80 nebo 0,60 mL·min<sup>-1</sup> v soustavách acetonitril/0,1% kyselina octová nebo acetonitril/0,1% kyselina mravenčí.

**Tab. 1** Vybrané fyzikálně-chemické charakteristiky [12] a farmakologická specifikace cílových analytů

analyt	sumární vzorec	ATC/ jiná specifikace	r. v H <sub>2</sub> O 25°C	pK <sub>a</sub>	log K <sub>ow</sub>
<b>IB</b>	C <sub>13</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub>	M01A,M02A	20 mg·L <sup>-1</sup>	4,91	3,97
<b>NPX</b>	C <sub>14</sub> H <sub>14</sub> O <sub>3</sub>	M01A,M02A	15,9 mg·L <sup>-1</sup>	4,15	3,18
<b>DFK</b>	C <sub>14</sub> H <sub>11</sub> C <sub>12</sub> NO <sub>2</sub>	M01A,M02A	2,37 mg·L <sup>-1</sup>	4,15	4,51
<b>SALK</b>	C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> O <sub>3</sub>	Metabolit AcSALK	2,24 g·L <sup>-1</sup>	2,97	2,26
<b>PAC</b>	C <sub>8</sub> H <sub>9</sub> NO <sub>2</sub>	N02B	14 g·L <sup>-1</sup>	9,38	0,46
<b>NMS</b>	C <sub>13</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O <sub>5</sub> S	M01A,M02A	26,9 mg·L <sup>-1</sup>	-	2,6
<b>CBZ</b>	C <sub>15</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O	N03A	17,7 mg·L <sup>-1</sup>	13,9	2,45
<b>CBZepo</b>	C <sub>15</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	metabolit CBZ	-	-	-
<b>FXN</b>	C <sub>17</sub> H <sub>18</sub> F <sub>3</sub> NO	N06A	0,60 g·L <sup>-1</sup>	10,05	4,05
<b>E1</b>	C <sub>18</sub> H <sub>22</sub> O <sub>2</sub>	G03C + metabolit 17β-E2	30 mg·L <sup>-1</sup>	10,5	3,13
<b>17β-E2</b>	C <sub>18</sub> H <sub>24</sub> O <sub>2</sub>	G03C	3,6 mg·L <sup>-1</sup>	10,71	4,01
<b>EE2</b>	C <sub>20</sub> H <sub>24</sub> O <sub>2</sub>	G03C	11,3 mg·L <sup>-1</sup>	10,5	3,67
<b>E3</b>	C <sub>18</sub> H <sub>24</sub> O <sub>3</sub>	G03C + metabolit 17β-E2	0,44 g·L <sup>-1</sup>	10,4	2,45
<b>COF</b>	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	stimulant	21,6 g·L <sup>-1</sup>	10,4	-0,07
<b>THB</b>	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	metabolit COF	0,33 g·L <sup>-1</sup>	9,9	-0,78
<b>THF</b>	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	metabolit COF	7,36 g·L <sup>-1</sup>	8,81	-0,02
<b>ASP</b>	C <sub>14</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	náhradní sladidlo	0,3 g·L <sup>-1</sup>	3,01	0,070

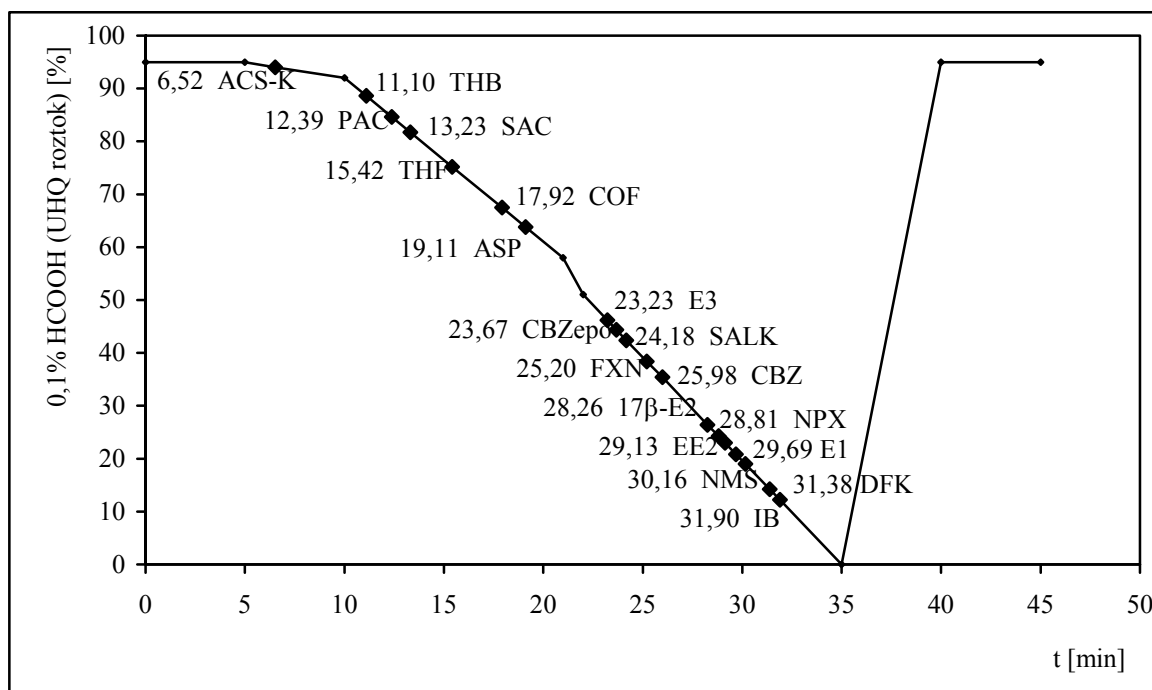


analyt	sumární vzorec	ATC/ jiná specifikace	r. v H <sub>2</sub> O 25°C	pK <sub>a</sub>	log K <sub>ow</sub>
SAC	C <sub>7</sub> H <sub>5</sub> NO <sub>3</sub> S	náhradní sladidlo	4 g·L <sup>-1</sup>	1,31	0,91
ACS-K	C <sub>4</sub> H <sub>5</sub> NO <sub>4</sub> SK	náhradní sladidlo	0,06 g·L <sup>-1</sup>	< 2,0	-
IOX	C <sub>19</sub> H <sub>26</sub> I <sub>3</sub> N <sub>3</sub> O <sub>9</sub>	V08A	107 mg·L <sup>-1</sup>	11,73	-3,05
IOM	C <sub>17</sub> H <sub>22</sub> I <sub>3</sub> N <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	V08A	-	11,73	-2,3
TBX I	C <sub>12</sub> H <sub>11</sub> I <sub>3</sub> N <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ·C <sub>7</sub> H <sub>17</sub> NO <sub>5</sub>	V08A	-	-	-
TBX II	C <sub>12</sub> H <sub>11</sub> I <sub>3</sub> N <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ·Na	V08A	-	-	-
IOS	C <sub>21</sub> H <sub>29</sub> I <sub>3</sub> N <sub>4</sub> O <sub>9</sub>	ICM	-	-	-
IDP	C <sub>20</sub> H <sub>14</sub> I <sub>6</sub> N <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	V08A	0,46 g·L <sup>-1</sup>	2,63	5,16

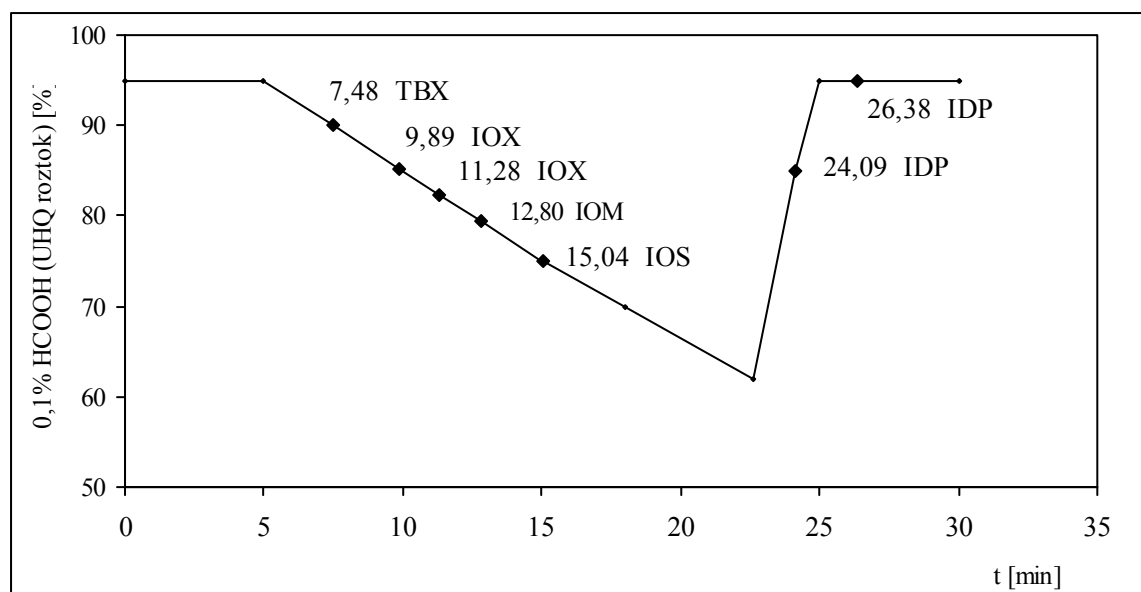
pK<sub>a</sub> – disociační konstanta, K<sub>ow</sub> – rozdělovací koeficient 1-oktanol/voda, r. H<sub>2</sub>O – rozpustnost ve vodě při 25°C, ATC – anatomicko-terapeutická skupina, M01A – nesteroidní protizánětlivá a protirevmatická léčiva, M02A – lokální léčiva k terapii bolestí svalů a kloubů, AcSALK – kyselina acetylsalicylová (ATC B01A – antikoagulancia, antitrombotika, N02B – jiná analgetika a antipyretika, S01B – protizánětlivá léčiva), N03A – antiepileptika, N06A – antidepressiva, G03C – estrogeny, V08A – rentgenokонтрастní jodované látky, TBX I – joxithalamát meglumin, TBX II – joxithalamát sodný, - hodnoty nenalezeny

V první fázi bylo třeba jasně definovat podmínky separace. S ohledem na dobré rozlišení v přijatelné době analýzy šlo o volbu složení mobilní fáze v závislosti na čase a o vhodnou průtokovou rychlost při daných parametrech stacionární fáze analytické kolony. Současně bylo třeba s ohledem na citlivost stanovení zvolit vhodné vlnové délky, při kterých detektor poskytne co nejvyšší odezvu pro každý jednotlivý analyt. Vlnové délky byly určeny na základě UV-spekter (přístroj umožňuje sběr spekter až 7 analytů během jedné analýzy). Cílové analyty byly detegovány při vlnových délkách 230 nm (IB, NPX, DFK, CBZ, CBZepo, SALK, NMS, FXN, COF, THB, THX, EE2, E1, 17β-E2, E3, SAC, ASP), 228 nm (ACS-K), 247 nm (PAC), 245 nm (IOX, IOM), 242 nm (TBX), 239 nm (IOS, IDP).

Za daných podmínek se pro separaci cílových analytů (kromě jodovaných látek) ukázala jako vhodnější soustava acetonitril/0,1% kyselina mravenčí, při průtokové rychlosti 0,60 mL·min<sup>-1</sup>, pro jodované kontrastní látky je vhodná soustava 0,1% kyselina mravenčí (vodný roztok)/0,1% kyselina mravenčí v ACN při průtokové rychlosti 0,4 mL·min<sup>-1</sup>. Optimální složení mobilní fáze v závislosti na čase a retenční časy cílových analytů jsou patrné z obrázků 1, 2.



Obr. 1 Složení mobilní fáze v závislosti na čase a retenční časy cílových analytů kromě jodovaných látek



**Obr. 2** Složení mobilní fáze v závislosti na čase a retenční časy cílových analytů (jodované látky)

IOX stejně jako IDP vykazují dvě eluční křivky. Multiplicita signálu je způsobena existencí diastereomerů každého z nich s rozdílnými fyzikálně-chemickými vlastnostmi.

#### 4. ZÁVĚR

Závěrem lze konstatovat, že byla úspěšně ověřena možnost separace devatenácti cílových analytů na definované HPLC analytické koloně. Cílové analyty lze rozdělit do dvou skupin a to na léčivé látky a některé jejich metabolity, druhá skupina je obvykle označována termínem náhradní sladidla. Za nalezených podmínek separace byly získány symetrické a ostré eluční křivky cílových analytů s velmi dobrým rozlišením až na základní linii, celková doba analýzy se jeví jako přiměřená. Totéž lze uvést i v případě kvalitativní analýzy směsi jodovaných kontrastních látek.

#### PODĚKOVÁNÍ

Práce byla provedena za finanční podpory výzkumného záměru MSM 6046137308.

#### 5. POUŽITÁ LITERATURA

- [1] *Medical Tribune Pharmaindex Breviř*. 21.th ed. Praha: MEDICAL TRIBUNE, 2012. ISBN 978-80-87135-36-5.
- [2] Oppenheimer J., Eaton A., Badruzzaman M., Haghani W. A.: *Water Res.* 45, 4019 (2011).
- [3] Scheurer M., Brauch H. J., Lange F. T.: *Anal. Bioanal. Chem.* 394, 1585 (2009).
- [4] Stempvoort D. R., Roy J. W., Brown S. J., Bickerton G.: *J. Hydrology* 401, 126 (2011).
- [5] Kim J-Y., Seo J., Cho K-H.: *Food Chem. Toxicol.* 49, 2899 (2011).
- [6] Steger-Hartmann T., Länge R., Schweinfurth H., Tschampel M., Rehmann I.: *Water Res.* 36, 266 (2002).
- [7] Schulz M., Löffler D., Wagner M., Ternes T. A.: *Environ. Sci. Technol.* 42, 7207 (2008).
- [8] Pérez S., Eichhorn P., Celiz M. D., Aga D. S.: *Anal. Chem.* 78, 1866 (2006)
- [9] Kormos J. L., Chultz M., Kohler H. P. E. Ternes T. A.: *Environ. Sci. Technol.* 44, 4998 (2010).
- [10] Chan T. W., Graham N. J. D., Wei Ch.: *J. Hazard. Mater.* 181, 508 (2010).
- [11] Chu W., Wang Z. R., Leung H. F.: *Chem. Engin. J.*: 178, 154 (2011).
- [12] <http://chem.sis.nlm.nih.gov/chemidplus/ProxyServlet?objectHandle=DBMaint&actionHandle=default&nextPage=jsp/chemidlite/ResultScreen.jsp&TXTSUPERLISTID=022204531>.

# **SEKCE POSTEROVÁ**



# ANALYTICKÉ STANOVENÍ SULFIDŮ A JEJICH OXIDAČNÍCH PRODUKTŮ

Pokorná Dana, Rýdl Pavel, Zábranská Jana

*Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Fakulta technologie ochrany prostředí  
Ústav technologie vody a prostředí  
Technická 5, 166 28 Praha 6  
Danka.Pokorna@vscht.cz*

## ABSTRAKT

Analytické stanovení sulfidů a jejich oxidačních produktů – síranů a thiosíranů, představuje nedílnou součást řešení problematiky spojené s odsiřováním bioplynu. Dostatečně přesná a spolehlivá metoda analýzy je nutná k vyhodnocování bilance jednotlivých forem síry a k celkovému řízení procesu odstraňování sulfanu z bioplynu. Vzhledem ke specifčnosti vzorků a nedostatečné publikovanosti této problematiky, bylo nutné ověřit a modifikovat metodiku stanovení sulfidů ve vodách jodometrickou titrací a vypracovat metodiku stanovení síranů a thiosíranů u těchto problematických vzorků za použití elektroanalytické metody kapilární izotachoforézy. Obsahem tohoto příspěvku je přehled analytických metod používaných k vyhodnocování a řízení biologické oxidace sulfidů a praktické zkušenosti získané s jejich použitím.

## KLÍČOVÁ SLOVA

sulfidy, sírany, thiosírany, jodometrie, kapilární izotachoforéza

## ÚVOD

Problematika odsiřování bioplynu jako alternativního zdroje energie se v současné době dostává stále více do popředí zájmu. Je to způsobeno zejména zpracováním některých odpadů v bioplynových stanicích, které obsahují proteiny s inkorporovanou sírou, nebo anaerobním čištěním některých průmyslových odpadních vod obsahujících větší množství síranů. Tyto látky jsou následně anaerobní mikrobiální kulturou přeměněny na sulfidickou síru, která ve formě plynného sulfanu přechází do bioplynu. Koncentrace sulfanu v bioplynu pak může dosahovat velmi významných hodnot a to i 500 ppmv až 20 000 ppmv (2 %). Následkem jeho přítomnosti je nejen nepříjemný zápach, ale také jeho korozivní působení na strojní zařízení stanice, hlavně kogenerační jednotky, a produkce oxidů síry ve spalínách. Je tudíž velice důležité, aby byl sulfan z bioplynu před jeho energetickým využitím odstraněn.

## BIOLOGICKÁ A CHEMICKÁ OXIDACE SULFIDŮ

Reálnou alternativou k chemickým a fyzikálně-chemickým metodám odstraňování sulfanu z bioplynu se stávají biologické metody, kdy jsou sulfidy pomocí sírných bakterií v přítomnosti limitovaného množství kyslíku oxidovány na elementární síru, případně až na sírany.



Paralelně s oxidací biologickou probíhá abiotická chemická oxidace sulfidů, která může pozitivně ovlivňovat biologickou aktivitu sírných bakterií tím, že snižuje inhibiční vliv přítomných sulfidů na mikroorganismy. Je proto vítaná zejména při oxidaci vysokých koncentrací sulfidů. Probíhá ve vodném alkalickém prostředí spontánně v přítomnosti dodávaného kyslíku a vede k tvorbě následujících meziproductů – elementární síry, polysulfidů, siřičitanů a thiosíranů. Mezi faktory, které ovlivňují stechiometrii a kinetiku chemické oxidace patří molární poměr sulfidy-kyslík, pH, teplota, iontová síla a přítomnost katalyzátorů příp. inhibitorů.

*Chen and Morris, 1972*, uvádějí, že při  $\text{pH} > 6$  probíhá chemická oxidace sulfidů téměř okamžitě reakcí přítomné elementární síry s dávkovanými sulfidy na polysulfidy (rov. 4 a 5), případně podlehnou chemické oxidaci přítomným kyslíkem, a to převážně na pentasulfidy (rov. 6)





Ty jsou následně dále chemicky oxidovány, pokud mají dostatek kyslíku, primárně na thiosíran, příp. siřičitany



Siřičitany jsou v silně alkalickém prostředí (pH 10) chemicky stabilní 1 den. Thiosíran jsou dále v aerovaném vodném abiotickém prostředí poměrně stabilní 2 – 3 dny. Jsou však energeticky velmi výhodným substrátem pro sírné bakterie, které jej dokážou podle množství dodaného oxidačního činidla zoxidovat až na síran. Jejich vymizení ze systému je tedy způsobeno právě jejich biologickou oxidací.



Z uvedeného je patrné, že při sledování biologického odstraňování sulfidů z bioplynu je nutné sledovat nejen pokles koncentrace sulfidů, ale rovněž koncentrace meziproductů a konečných produktů jejich oxidace, což významně přispívá k řízení procesu, zejména množství dodávaného kyslíku, na němž závisí průběh a konečný produkt oxidace.

### ANALYTICKÉ STANOVENÍ SULFIDŮ

Při monitorování sulfidů v životním prostředí jsou důležité rychlé analytické metody, které zaručí, že během analýzy nedojde k znehodnocení vzorku chemickou oxidací sulfidů. V současné době je k dispozici několik analytických metod, které jsou však použitelné na různé vzorky a na různé speciální účely.

Použitím *fotometrické metody s methylenovou modří* lze stanovit nízké koncentrace sulfidů v rozmezí od 0,1 mg·l<sup>-1</sup> do 20 mg·l<sup>-1</sup> (Pawlak et al., 1999; Lawrence et al., 2000). Potenciometrické stanovení sulfidů prováděné pomocí *iontově selektivní elektrody* poskytuje sice rychlé výsledky, ale vzhledem k závislosti odezvy na logaritmické funkci koncentrace je přesnější pro nižší koncentrace, s rostoucí koncentrací sulfidů její přesnost klesá. Vhodná je zejména tam, kde chceme monitorovat trend ve změně koncentrace sulfidů.

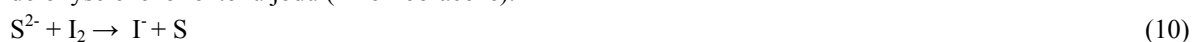
K nejpřesnějším a nejběžněji používaným analytickým metodám stanovení koncentrace sulfidů patří *jodometrická titrace*. Tuto metodu lze použít pro stanovení vzorků s koncentracemi většími než 1 mg·l<sup>-1</sup> a správné výsledky lze získat pro koncentrace S<sup>2-</sup> < 30 mg·l<sup>-1</sup>, nad tuto koncentraci se doporučuje vzorky ředit ředící vodou, neboť přesnost stanovení poměrně dost významně s rostoucí koncentrací klesá, jak ukazuje Tabulka 1. Tento problém neřeší ani vyšší přebytek přidaného jodu (Balasubramanian and Pugalenthi, 2000).

**Tabulka 1 Jodometrické stanovení sulfidů při jeho různých koncentracích. (Balasubramanian and Pugalenthi, 2000).**

teoretická koncentrace	stanovená koncentrace	chyba stanovení
mg/l	mg/l	%
1794	1279	28,7
1196	887	25,8
300	260	13,2
150	160	6,88
29,99	29,96	0,1
14,95	15,04	0,6
2,99	3,04	1,66

Jodometrické stanovení sulfidů zahrnuje dvě reakce.

Hlavní reakce sulfanu s jodem probíhá ve slabě kyselém prostředí, přičemž se doporučuje přidávat roztok sulfidů do okyseleného roztoku jodu (nikoli obráceně).



V alkalických roztocích (hodnota pH 9 - 13) bude s největší pravděpodobností probíhat oxidace až na síran, kdy jsou na 1 mol S<sup>2-</sup> spotřebovány 4 moly I<sub>2</sub> (rovnice 11), tedy čtyřikrát víc než při analýze v kyselém prostředí.

Z toho důvodu je nutné alkalické roztoky sulfidů okyselit kyselinou octovou, abychom získali hodnotu pH okolo 5,5 (Pawlak et al., 1999).



Nadbytek jodu nakonec titrujeme thiosíranem (Horáková et al., 2003).



Pokud však chceme stanovit sulfidy ve vzorcích obsahujících thiosírany, může nastat problém. Thiosírany totiž vznikají jako meziprodukt při oxidaci sulfidů, a proto mohou rušit stanovení. Přestože norma ISO/FDIS 13358 uvádí, že thiosírany patří vedle kyanidů, jodidů, thiokyanidů a sulfitů k látkám, které jodometrické stanovení ruší až při jejich koncentraci nad 900 mg/l, ukázalo se, že přítomnost thiosíranů stanovení koncentrace sulfidů ovlivňuje.

Byla provedena série pokusů, kdy k roztokům sulfidů o koncentracích 100 mg/l, 50 mg/l, 30 mg/l a 20 mg/l (ředěno ze zásobního roztoku o koncentraci 1000 mg/l), jejichž skutečná koncentrace byla zjištěna jodometrickou titrací, byly přidávány thiosírany v koncentrační řadě 100 mg/l, 200 mg/l, 300 mg/l, 400 mg/l a 500 mg/l. Každý roztok byl analyzován za účelem zjištění ovlivnění stanovené koncentrace sulfidické siry přítomností různých koncentrací thiosíranů.

Ze zjištěných grafických závislostí byla provedena korekce stanovených koncentrací sulfidů na přítomnost thiosíranů podle vztahu:

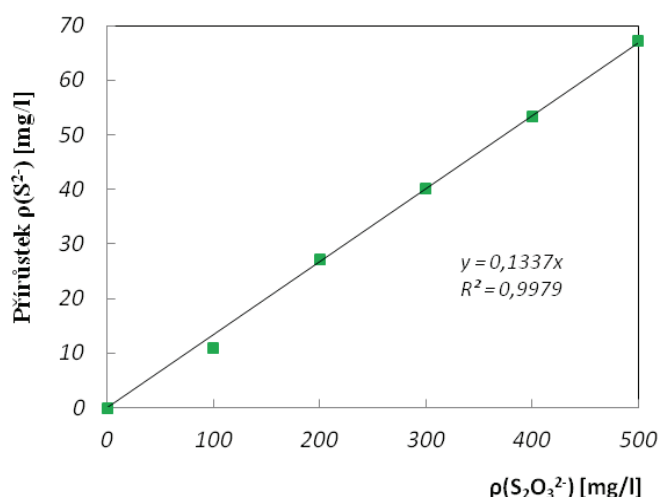
$$\rho(\text{S}^{2-})_{\text{KOR}} = \rho(\text{S}^{2-})_N - q^* \quad (13)$$

*\*) hodnota zjištěná z rovnice přímky  $y = kx + q$  grafu závislosti stanovených hodnot koncentrace sulfidů na jejich skutečné koncentraci*

Tabulka 2 a Obr.1 shrnuje ovlivnění stanovení koncentrace sulfidů v přítomnosti thiosíranů.

**Tabulka 2 Vliv thiosíranů na jodometrické stanovení sulfidů**

$\rho(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})$ [mg/l]	Přírůstek $\rho(\text{S}^{2-})$ [mg/l]
500	67,267
400	53,352
300	40,104
200	27,231
100	10,843
0	0



**Obr.1 Průběh závislosti přírůstku stanovené  $\rho(\text{S}^{2-})$  na přidané  $\rho(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})$**

S rostoucí koncentrací thiosíranů je také chyba stanovení vyšší. Hodnota  $k = 0,1337$  představuje korekční faktor na přepočítání koncentrace sulfidů stanovených ve vzorcích obsahujících thiosírany. Tuto hodnotu představuje směrnice přímky znázorněné na Obr.1. Korigovaná koncentrace sulfidů ve vzorku, který obsahuje také

thiosíranů, se vypočítá jako rozdíl stanovené koncentrace sulfidů a 0,1337násobku koncentrace thiosíranů přítomných ve vzorku.

Tuto situaci lze řešit vysrážením sulfidů octanem zinečnatým, případně kademnatým ve formě ZnS, příp. CdS, následným zfiltrováním, přičemž thiosíranů stanovíme jodometricky (*Grasshoff et al., 1999*), případně pomocí kapilární izotachoforézy, ve filtrátu, sulfidy potom v roztoku, který vznikne rozpuštěním ZnS kyselinou chlorovodíkovou do definovaného objemu.

### ANALYTICKÉ STANOVENÍ SÍRANŮ A THIOSÍRANŮ

Pro účely stanovení těchto dvou analytů byla zvolena metoda kapilární izotachoforézy, která dovoluje poměrně přesně, na rozdíl od spektrofotometrických či titračních metod, stanovit i problematické vzorky obsahující jemně suspendované částice či vzorky zabarvené.

*Kapilární izotachoforéza (ITP)* je elektroanalytická metoda založená na migraci nabitých částic v elektrickém poli. Analyzovaný vzorek je dávkován mezi dva pracovní elektrolyty. První z nich je elektrolyt vodící (LE - leading), obsahuje iont s pohyblivostí větší, než je pohyblivost jakéhokoli iontu z analyzovaného vzorku, druhý, zakončující (TE - terminating), elektrolyt naopak obsahuje iont s pohyblivostí menší, než má jakýkoli jiný přítomný ion.

Z izotachoforegramu vzorku získáváme informace nejen o kvalitě, tedy o složení vzorku, ale zároveň i o kvantitativním zastoupení jednotlivých složek ve vzorku.

Při kvalitativní analýze používáme metodu identifikace vln podle vnějšího standardu, kdy každá analyzovaná látka je charakterizována hodnotou bezrozměrné konstanty *r.s.h.*, která je charakteristická pro daný iont a to bez ohledu na to, zda se daná látka ve vzorku vyskytuje sama, nebo ve směsi.

Kvantitativní určení vzorku metodou ITP je založeno na závislosti délky zóny na množství daného iontu ve vzorku. Platí, že po vzniku ustáleného stavu, se již délka zóny nemění a je přímo úměrná koncentraci iontu ve vzorku. Využíváme metodu kalibrační křivky, která je vhodná pro větší počty analýz daných iontů. Kalibrační křivkou je v tomto případě závislost délky zóny na dávkovaném množství analyzované látky. Pro každý iont stanovované směsi a pro každé rozdílné podmínky stanovení (různé elektrolyty, elektrický proud,..) je nutno mít vlastní kalibrační graf (*Boček a kol., 1986*).

### Podmínky analýzy

Metodika stanovení síranů a thiosíranů byla vypracována na přístroji firmy Labeco Villa a.s. Spišská Nová Ves. Jedná se o automatizovaný přístroj EA 202A vybavený autosamplerem na 90 vzorků (Obr.2). Uspořádání je dvoukolonové, každá z obou kapilár je vybavena vodivostním detektorem s funkčním derivačním výstupem. Elektrický proud je možno nastavit pro obě kolony nezávisle na sobě, a to v rozmezí od 2,5  $\mu\text{A}$  do 500  $\mu\text{A}$ . V tomto případě byl proud na předseparační kapiláře 250  $\mu\text{A}$ , na analytické 50  $\mu\text{A}$ . Přístroj obsahuje též přepětovou ochranu v rozsahu 6 – 16 kV. Užitý počítačový program ITP Pro dovoluje automatické vyhodnocení koncentrací analytů na základě vložených kalibračních křivek. Izotachoforegram thiosíranů a síranů je na Obr.3.



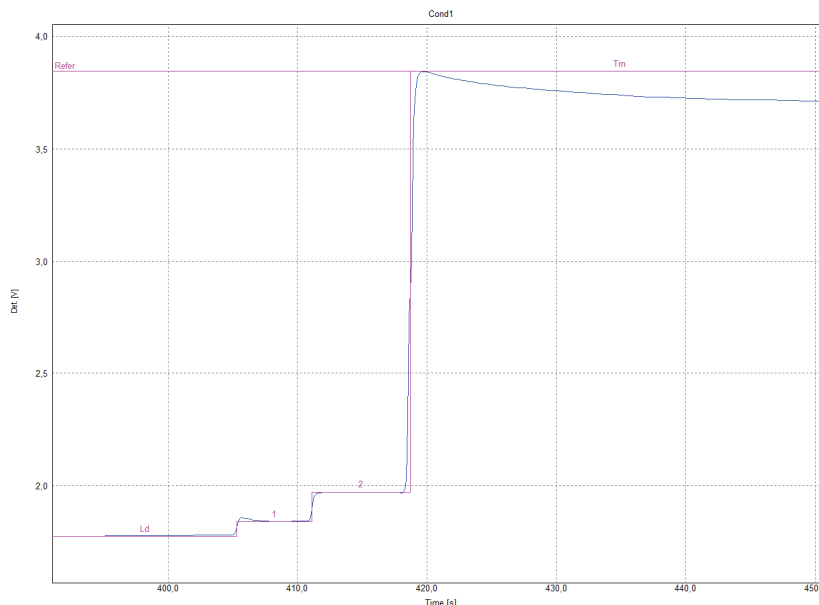
Obr.2 Izotachoforetický analyzátor EA 202A



### Použitý elektrolytový systém pro analýzu síranů a thiosíranů

LE :  $8 \cdot 10^{-3}$  M HCl +  $3 \cdot 10^{-3}$  M BTP +  $1,5 \cdot 10^{-3}$  M  $\beta$ -alanin + MHEC    pH 3,7

TE :  $10 \cdot 10^{-3}$  M kyselina citronová



Obr.3 Izotachoforegram thiosíranů(1) a síranů(2) (50 mg/l)

### Předúprava vzorků

Jelikož jsou v tomto případě analyzovány vzorky obsahující větší suspendované částice, je nutné je před analýzou upravit filtrační tak, aby nedošlo k zanášení dávkovací stříkačky a nástříkacího prostoru analyzátoru. Vzhledem k tomu, že analyzované vzorky obsahovaly rozpuštěné sulfidy, které mohou být během analýzy chemicky oxidovány na thiosíran, případně síran, je vhodné provést ihned po odběru vzorků jejich vysrážení octanem kademnatým na CdS, který je při filtraci odstraněn spolu s ostatními suspendovanými látkami. Síran a thiosíran jsou potom stanoveny ve filtrátu. V případě, kdy analyzujeme vzorky upravené přidávkem octanu kademnatého, je třeba přizpůsobit kalibraci. Kalibrační roztoky musí být připraveny v roztoku octanu kademnatého tak, aby jeho koncentrace odpovídala jeho výsledné koncentraci v analyzovaných vzorcích. Bylo totiž zjištěno, že přidavek octanu kademnatého snižuje odezvu síranů zhruba o 50 %.

V případě přítomnosti dusičnanů dochází k tomu, že jejich zóna splývá se zónou thiosíranů. Je tedy nutné znát předem koncentraci dusičnanů a tu odečíst od zjištěné koncentrace thiosíranů, protože oba ionty mají při analýze kapilární izotachoforézou stejnou odezvu.

### ZÁVĚRY

1. Sledování koncentrace sulfidů a jejich oxidačních produktů (síranů a thiosíranů) je důležité pro vyhodnocování rychlosti odstraňování sulfidů a pro řízení jejich odstraňování vzhledem k optimalizaci dávkování kyslíku s ohledem na požadovaný produkt jejich oxidace. Vhodná dávka kyslíku může vést k produkci elementární síry nebo síranů.
2. Pro stanovení koncentrace sulfidů se jako nejvhodnější metoda pro tyto účely jeví jodometrické stanovení s přihlédnutím k obsahu thiosíranů. Byl stanoven korekční faktor, pomocí něhož byly koncentrace sulfidů přepočítávány s ohledem na koncentraci přítomných thiosíranů.
3. Kapilární izotachoforéza je metoda vhodná pro analýzu produktů oxidace sulfidů a to síranů a thiosíranů. Vzhledem k možnosti oxidace přítomných zbytkových koncentrací sulfidů na síran, příp. thiosíran, během ředění vzorků i během analýzy samotné, je vhodné tyto sulfidy po odebrání vzorků vysrážet octanem kademnatým, vzorek zfiltrovat, čímž se odstraní sraženina CdS a ostatní suspendované částice, a k izotachoforetické analýze použít filtrát. Je však třeba pracovat s kalibrační křivkou, která byla připravena z kalibračních roztoků obsahujících rovněž octan kademnatý

Z důvodu rychlosti a snadnosti vyhodnocení výsledků i z důvodů finančních se jeví kapilární izotachoforéza jako vhodná separační analytická metoda pro stanovení těchto iontů v uvedených vzorcích.

### PODĚKOVÁNÍ

Tento příspěvek vznikl v rámci řešení grantu TA ČR program ALFA TA01020798

### LITERATURA

- Balasubramanian S., Pugalenti V. (2000) A comparative study of the determination of sulfide in tannery waste water by ion selective electrode (ISE) and iodometry. *Wat. Res.*, Vol.34, No. 17, pp. 4201 – 4206
- Boček P., Deml M., Gebauer P., Dolník V. (1986) Analytická kapilární izotachofóreza, Ústav analytické chemie ČSAV, Brno
- Grasshoff K., Kremling K., Ehrhardt M. (2007) *Methods of Seawater Analysis*. pp. 101 - 108. Third edition International standard ISO/FDIS 13358“1997(E) Water quality – determination of easily released sulfide.
- Horáková, M. et al. (2003) *Analytika vody*, 2 nd ed., Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, ISBN 80-7080-520-X, Praha
- Chen K.Y., Morris J.C. (1972) Kinetics of Oxidation of Aqueous Sulfide by O<sub>2</sub>. *Environmental Science and Technology*, Vol 6. No. 6, pp. 529-537
- Lawrence N.S., Davis J., Compton R.G. (2000) Analytical strategies for the detection of sulfide : a review. *Talanta* 52, pp. 771 - 784
- Pawlak Z., Pawlak A.S. (1999) Modification of iodometric determination of total and reactive sulfide in environmental samples. *Talanta* 48, pp. 347 – 353

## MONITORING VOD – TERÉNNÍ VÝUKA STUDENTŮ VŠCHT PRAHA

Pavla Šmejkalová, Aleš Pícha

Vysoká škola chemicko-technologická, Ústav technologie vody a prostředí, Technická 5, 166 28 Praha 6  
E-mail: [pavla.smejkalova@vscht.cz](mailto:pavla.smejkalova@vscht.cz), [ales.picha@vscht.cz](mailto:ales.picha@vscht.cz)

Ústav technologie vody a prostředí Fakulty technologie ochrany prostředí Vysoké školy chemicko-technologické v Praze každoročně pořádá pro studenty předmětu Ochrana čistoty vod terénní cvičení zaměřené na vzorkování vodního prostředí.

Cílem předmětu je seznámit studenty přehlednou formou s problematikou ochrany vod, pojednává o významu vody pro člověka z pohledu chemického, fyzikálního, biologického, společenského i kulturního, seznamuje posluchače s problematikou antropogenního ovlivnění vod a jeho důsledky, se zdravotními riziky spojenými s vodním prostředím, s možnostmi hospodaření s vodou, s legislativními i technologickými nástroji ochrany vodních zdrojů a řešením havárií na vodách.

Předmět je koncipován jako úvod do odborných předmětů oboru Technologie vody, studentům jiných oborů poskytuje komplexní přehled o dané problematice a seznamuje s hlavními myšlenkami této vědní disciplíny, kterou je třeba chápat nejen jako akademickou otázku, nýbrž jako praktickou náplň činnosti mnoha firem a státních institucí.

A protože, jak známo, lepší jednou vidět než stokrát slyšet – byla vedle exkurzí seznamujících studenty s historií i nejmodernějšími trendy čistírenství v Praze a provozem chemické služby Hasičského záchranného sboru hl. m. Prahy, podílející se na řešení havárií na vodách, nově zavedena cvičení v terénu - vzorkování vodního prostředí, která si kladou za cíl umožnit studentům ověřit si nabyté poznatky v reálných podmínkách. Cvičení probíhají na přehradní nádrži Džbán v Praze – Vokovicích, která je ideálním „studijním materiálem“ pro svou polohu v lůně přírodní rezervace se současně pozorovatelnými známkami antropogenního ovlivnění.

Studenti se podílejí na celém procesu monitoringu – účastní se návrhu vzorkovacího plánu, ve vzorkovacích skupinách realizují samotné odběry a měření in situ na stojatých i tekoucích vodách (s využitím souboru norem ČSN ISO 5667 – Jakost vod – Odběr vzorků), a pomocí terénních souprav, které jsou k dispozici na našem trhu, odebrané vzorky na místě analyzují. Získaná data potom zpracovávají a vyhodnocují v souladu s platnými předpisy.



K odběru vzorků jsou používány vzorkovače typu Ruttner, Friedinger, kalovka, kádinka na tyči a Meyerova lahev vlastní konstrukce. K měření in situ jsou studenti vybaveni několika přenosnými oxymetry na principu optického měření rozpuštěného kyslíku a přístrojem osazeným sondami pro měření pH, elektrolytické konduktivity a rozpuštěného kyslíku a též Secchiho deskou. Pro analýzy na místě odběru s výhodou využíváme terénní diskové a hranolové komparátory pro stanovení obsahu fosforu, dusičnanů a železa, které jsou vzhledem k požadavkům a možnostem ideální alternativou tradiční laboratoře.



Studenti stanovují vertikální stratifikaci nádrže z pohledu teploty, pH, elektrolytické konduktivity a rozpuštěného kyslíku a na jejím základě určují fázi sezónního cyklu termiky nádrže, určují stupeň trofie dle trofického limnologického systému a na základě zjištěných parametrů přiřazují nádrži kategorii standardních metod úpravy surové vody na pitnou vodu (dle vyhlášky 120/2011 Sb.) a současně (podle vyhlášky č. 238/2011 Sb.) posuzují jakost z hlediska možnosti provozování nádrže jako přírodního koupaliště. Tekoucí vodní útvary klasifikují v souladu s ČSN třídami jakosti podle ukazatele rozpuštěného kyslíku. Mají možnost posoudit důležitost volby vhodného odběrového zařízení a porovnat výsledky získané na základě odběru s měřením in situ, sledují závislost kyslíkových poměrů na druhu vodního útvaru, hloubce, znečištění, intenzitě slunečního záření a dalších parametrech.







Získávají tak praktické zkušenosti z práce v terénu, již v prvních ročnících studia se naučí pracovat s moderními analytickými a detekčními přístroji a zpracovávat a interpretovat reálná data. Jak jsme se přesvědčili, spojení teoretické a praktické výuky upevňuje získané vědomosti, dokládá aktuálnost a naléhavost řešení dané problematiky a motivuje tak k hlubšímu zájmu o obor a o životní prostředí.

Koneckonců, myšlenka to není nová – nejen náš největší pedagog J. A. Komenský věděl že pouze Homo ludens, člověk hrající si, objevuje své schopnosti a sám se skrze ně vyvíjí, ale podobnou myšlenku vyslovil též Friedrich Schiller, a totiž, že hra je jedinou činností, která dokáže utvářet lidské schopnosti. Jen tam je člověk celým člověkem, kde si hraje...



za podpory Výzkumného záměru MSM 6046137308 a projektu CZ.2.17/3.1.00/34285



# HODNOCENÍ KVALITY VODY NA VYBRANÝCH HORNÍCH TOCÍCH ŘEK V KRNP

Zuzana Hladíková<sup>1</sup>, Nina Strnadová<sup>1</sup>, Jaroslav Andrlé<sup>2</sup>

<sup>1</sup> VŠCHT Praha, Technická 5, 166 28 Praha 6 - Dejvice,

<sup>2</sup> Česká zemědělská univerzita v Praze, Kamýcká 129, 165 21 Praha 6 - Suchbátov  
e-mail: hladikoz@vscht.cz

## ABSTRAKT

Práce se zabývá hodnocením kvality povrchové vody v Krkonošském národním parku (KRNAP). Zaměřuje se na hodnocení kvality vod na řece Labi (2010), Úpě (2011) a řece Jizeře (2012). Monitorované oblasti patří mezi chráněné oblasti, nacházejí se v ochranných zónách národního parku nebo v jeho ochranných pásmech. Tím se zařazují mezi oblasti, které jsou minimálně ovlivněny člověkem a antropogenní znečištění je patrné až z částí v ochranných pásmech. Pozornost byla soustředěna nejen na samotné horní toky řek, ale i na jejich významné přítoky, které si přinášejí jak přírodní znečištění z míst svých pramenišť a svého toku, tak i antropogenní znečištění z rekreačních objektů v daných oblastech ve zmiňovaných ochranných pásmech.

## ÚVOD

V článku je uvedeno stručné hodnocení kvality povrchové vody na horním toku řeky Labe a to od jejího pramene až po soutok s Bílým Labem, na horním toku řeky Úpy opět od jejího pramene až po soutok s Malou Úpou v blízkosti Pece pod Sněžkou a na horním toku řeky Jizery, která pramení v Jizerských horách a u Kořenova přitéká na území KRNAP. Hodnocen byl její podélný profil od pramene až po soutok s řekou Jizerkou. Monitoring odběrových míst probíhal v období, kdy odběrová místa byla přístupná, bez sněhové pokrývky, většinou od května do listopadu. Odběry vzorků byly prováděny ve čtyřtýdenních intervalech a pozornost byla zaměřena především na hodnocení ukazatelů TOC, CHSK<sub>Mn</sub>, hodnoty pH, konduktivity, některých vybraných kationtů a aniontů.

Základní charakteristické údaje o monitorovaných horních tocích jsou uvedeny v tabulce 1.

Tabulka 1: Významné toky Krkonoš

Parametr	Labe	Úpa	Jizera
<b>Pramen</b>	Labská louka v Krkonoších 1386,6 m n. m.	Úpské rašeliniště v Krkonoších 1432 m n. m.	CHKO Jizerské hory cca 885 m n. m.
<b>Délka toku</b>	Délka toku 1 154 km (v KRNAP 25 km)	Délka toku 78,7 km (v KRNAP 25 km)	Délka toku 163,9 km
<b>Plocha povodí</b>	144 055 km <sup>2</sup>	513 km <sup>2</sup>	2 193 km <sup>2</sup>
<b>Monitorované území</b>	Od pramene (1386,6 m n. m.) k Labské boudě, přes Labskou roklí do Labského dolu až po soutok s Medvědí potokem (813 m n. m.)	Od pramene (1432 m n. m.) k Hornímu Úpskému vodopádu, přes horní partii Obřího dolu a Dolní Úpský vodopád a přes dolní partii Obřího dolu až po soutok s Malou Úpou (638 m n. m.)	U pramene, dále pak od Kořenova, kde řeka Jizera přitéká na území KRNAP, přes partii, Jizerského dolu, Jablonec nad Jizerou až po soutok s řekou Jizerkou u Horní Sytové (385 m n. m.)
<b>Levostranné přítoky</b>	Pudlava, Dvorský potok a Medvědí potok	Murový potok, Růžový potok a Malá Úpa	Mumlava, Huťský potok, Jizerka
<b>Pravostranné přítoky</b>	Pančava a Žlabský ručej	Studniční potok, Modrý potok, a Pecí pod Sněžkou protékající Zelený, Vlčí a Pecký potok	Tesařovský potok, Sklenařický potok
<b>Vodopády</b>	Labský, Pančavský, Pudlavský	Horní a Dolní Úpský	Mumlavský vodopád, Jizerský vodopád
<b>Rok</b>	2010	2011	2012
<b>Počet odběrových profilů</b>	21	28	34
<b>Hodnocené ukazatele</b>	TOC, CHSK <sub>Mn</sub> , UV <sub>254</sub> , hodnota pH, konduktivita, vybrané kationty a anionty, jednorázově průtok		

## CHARAKTERISTIKA ODBĚROVÝCH PROFILŮ

### Pramen Labe

Řeka Labe pramení v Krkonoších v nadmořské výšce v místě zvaném Labská louka. V blízkosti pramene Labe (obr. 1) se nachází Labská bouda, pod níž Labe vtéká do 34,5 m vysokého vodopádu.



Obr. 1: „Turistický“ pramen Labe

### Labský důl

Labský důl je horské údolí, které bylo vymodelováno horským ledovcem ve čtvrtohorách. Právě po ledovcích se v české části Krkonoš zachovalo osm údolí nebo jejich náznaků. Mají charakteristický profil ve tvaru písmene U. Labský důl patří k nejkrásnějším a nejnavštěvovanějším místům v Krkonoších. Je dlouhý 8 km a jeho údolím protéká řeka Labe.

### Pramen Úpy

Řeka Úpa pramení v Krkonoších v Úpském rašeliništi, zde se nachází přírodní památka Prameny Úpy, která svojí s rozlohou 4 279,8 ha patří k největším maloplošným zvláště chráněným územím u nás. Na počátku své cesty vytváří Úpa Horní a Dolní Úpský vodopád a stéká do obřího dolu. V blízkosti Horního Úpského vodopádu se nacházelo naše 1. odběrové místo.

### Malá Úpa

Malá Úpa, dříve také Úpice pramení v lesích na Smrčinné stráni ve výšce 1 230 m n. m. Jejím údolím vede horská silnice, které pokračuje až k Pomezním boudám. Délka toku činí 11,3 km a v námi monitorovaném úseku ústí jako poslední přítok zleva do Úpy v místě zvaném Křižovatka, cca 3,5 km nad Horním Maršovem.

### Pramen Jizera

Řeka Jizera je největší řekou Jizerských hor a i jednou z nejvýznamnějších řek v celých Čechách. Kolem jejího pramene je řada nejasností a to včetně odlišných názorů, na které straně hranic má svůj skutečný počátek. V minulosti tak došlo k označení několika pramenů, které ale byly umístěny chybně. Na některých mapách jich můžeme nalézt až sedm. Dnes je nejvíce rozšířen názor uznávat oba její prameny - polský a český.



Obr. 2: Pramen Jizera (profil 1)

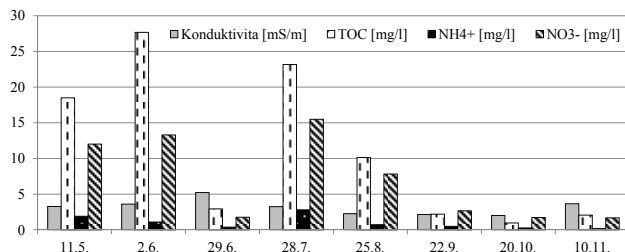
### Jizerka

Dvě z významných krkonošských řek, Jizera a Jizerka, se stékají v Horní Sytové, konkrétně v její části Arnoštově (pojmenováno po Janu Nepomukovi Arnoštu hraběti z Harrachu, který tu roku 1754 založil železářnu). Soutok je zajímavý tím, že spojená řeka Jizera teče dál nikoliv v linii větší z řek, ale v přímém pokračování té menší, Jizerky. Je to dáno konfigurací terénu a za tímto soutokem se nacházelo poslední odběrové místo řeky Jizery.

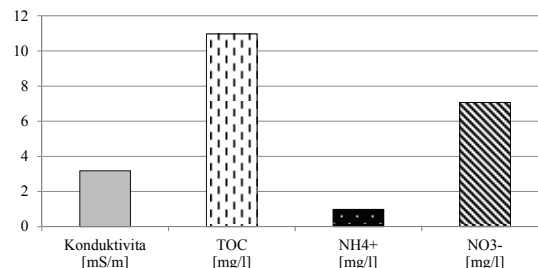


### HODNOCENÍ KVALITY VOD

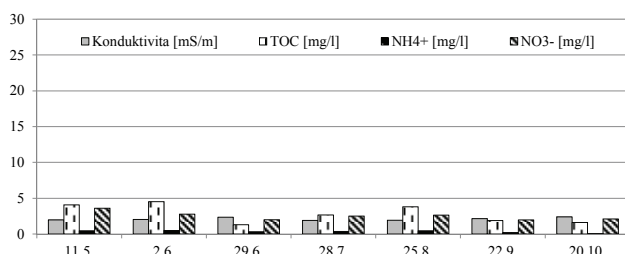
Vzhledem k velkému souboru dat jsou v článku uvedeny pouze některé vybrané profily. Zpracování formou uvedenou na obr. 3, 4, 5 a 6 znázorňuje dva vybrané profily řeky Labe a to Labe pramen (profil 1) a poslední odběrové místo v Labském dole (profil 28). Pro čtyři vybrané ukazatele je uvedena časová závislost a dále jsou vždy v následujícím obrázku doplněna o průměrné hodnoty za celé sledované období.



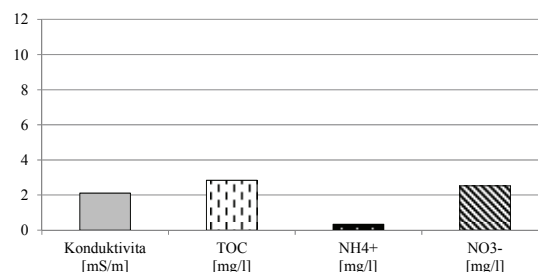
Obr. 3: První odběrové místo - Labe (1)



Obr. 4: První odběrové místo - Labe (1)



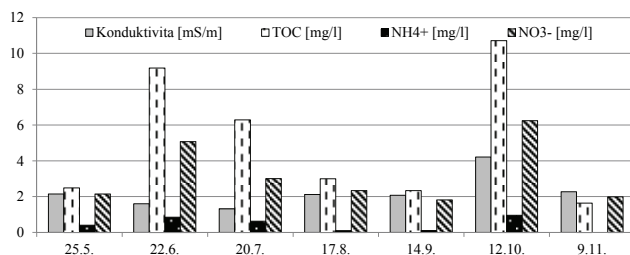
Obr. 5: Poslední odběrové místo - Labe (28)



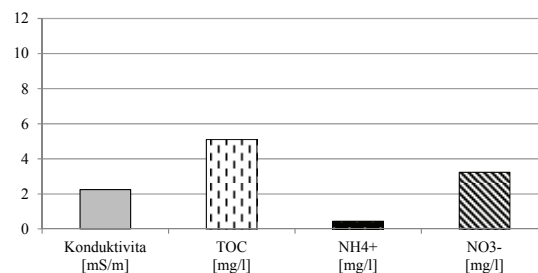
Obr. 6: Poslední odběrové místo - Labe (28)

Z uvedených obrázků je zřejmá vysoká koncentrace organických látek v profilu pramen Labe, dosahuje až 4 x vyšších hodnot, než je tomu u posledního odběrového místa. Tato vysoká hodnota vypovídá o významném přírodním znečištění huminovými látkami. U pramene je také cca 3 x vyšší koncentrace dusičnanů, ostatní ukazatele jsou téměř vyrovnané.

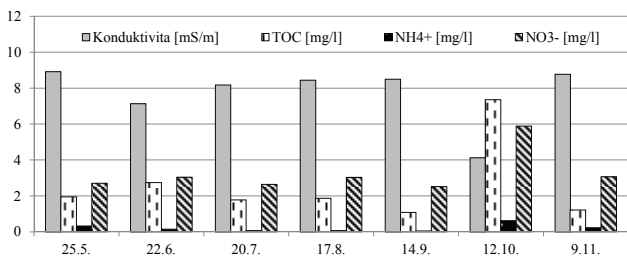
Kvalita vody řeky Úpy, vyjádřena opět formou časových řad a průměrných hodnot ukazatelů v nejvyšší (pramen Úpa) a nejnižší položeném odběrovém profilu (poslední odběrové místo), je uvedena na obrázcích 7 až 10.



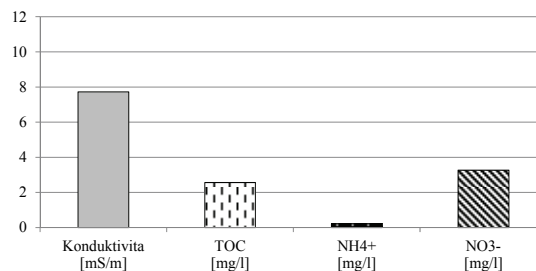
Obr. 7: První odběrové místo Úpa (1)



Obr. 8: První odběrové místo Úpa (1)



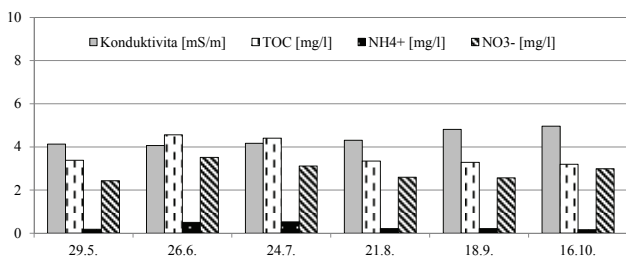
Obr. 9: Poslední odběrové místo Úpa (27)



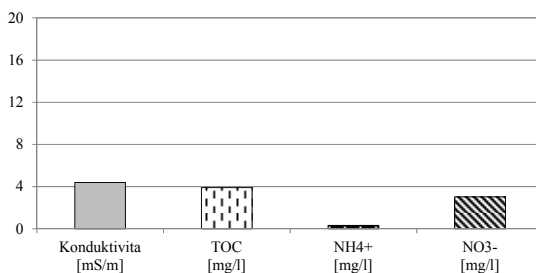
Obr. 10: Poslední odběrové místo Úpa (27)

V prvním odběrovém místě je opět patrná vysoká hodnota TOC, která je dvakrát vyšší než v posledním odběrovém místě. Nejvyšší hodnoty TOC v případě obou odběrových profilů patrné v říjnu 2011 a souvisejí s obdobím déle trvajících dešťů. Koncentrace iontově rozpuštěných látek zaznamenává cca 3,5 x vyšší hodnoty v posledním profilu. Řeka Úpa před posledním odběrovým místem protéká rekreačním střediskem Pecí pod Sněžkou a tento nárůst odráží antropogenní vliv dané oblasti.

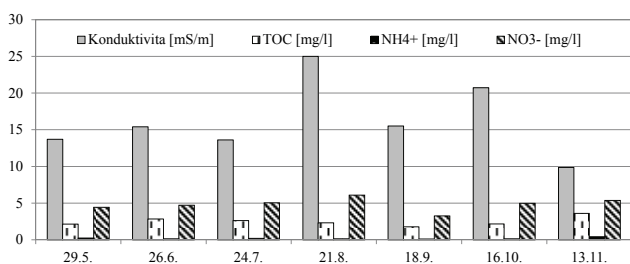
Porovnání kvality vody řeky Jizery je uvedeno v jejím druhém odběrovém profilu, který byl z důvodu velké časové náročnosti odběrů prvním pravidelně odebíraným místem řeky Jizery a následně pak v posledním odběrovém místě.



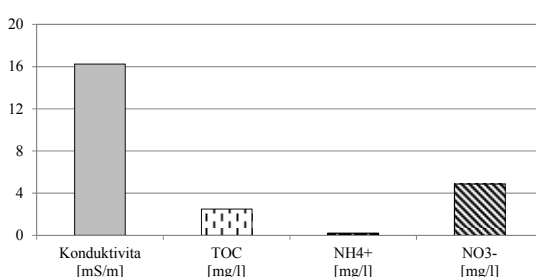
Obr. 11: První pravidelné odběrové místo Jizera (2)



Obr. 12: První pravidelné odebírané místo Jizera (2)



Obr. 13: Poslední odběrové místo Jizera (47)



Obr. 14: Poslední odběrové místo Jizera (47)

Z obrázků 11 až 14 je patrné, že z hlediska průměrných hodnot ukazatelů dochází po toku k poklesu obsahu organických látek. V posledním odběrovém profilu, tedy po zaústění všech přítoků řeky Jizery, dochází k navýšení hodnoty konduktivity cca 4 x a koncentrace dusičnanů cca 2 x.

### **ZÁVĚR**

Na základě naměřených dat lze konstatovat, že nejvyšší koncentrace organických látek byly vždy naměřeny u pramene řek, jedná se o přírodní znečištění způsobené huminovými látkami. V důsledku zvyšující se vodnosti toků dochází ke snížení (naředění) hodnot ukazatele TOC směrem k níže položeným odběrovým místům. Nejvyšší průměrná hodnota TOC (11mg/l) byla zjištěna u pramene řeky Labe, teda přímo v místech pramenné louky.

Z pohledu iontově rozpuštěných látek docházelo u řeky Úpy a Jizery k významnému nárůstu hodnot v posledních odběrových profilech, kdy je již kvalita povrchové vody ovlivněna všemi přítoky pocházejících z daných oblastí. V případě řeky Úpy se jedná o cca 3,5 x a u řeky Jizery o cca 4 x vyšší hodnoty. Důvodem je s největší pravděpodobností značný antropogenní vliv území, kterým obě řeky a i jejich významné přítoky protékají.

### **PODĚKOVÁNÍ**

Příspěvek byl vypracován s podporou projektu VZ MSM 6046137308



# STANOVENÍ HYDROXYLAMINU 8-QUINOLINOLEM V SYSTÉMECH BIOLOGICKÉHO ČIŠTĚNÍ ODPADNÍCH VOD

Petr Kelbich, Iva Johanidesová, Lenka Procházková

*Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Ústav technologie vody a prostředí  
(Petr.Kelbich@vscht.cz)*

## KLÍČOVÁ SLOVA

Hydroxylamin, nitritace, 8-quinolinol.

## SOUHRN

Následující text pojednává o spektrofotometrickém stanovení hydroxylaminu pomocí vybarvovacího činidla 8-quinolinolu. Uvedená metoda stanovení hydroxylaminu byla vybrána jako nejvhodnější pro použití v aktivačních systémech čištění odpadních vod. Tato práce se podrobněji zabývá aplikací metody stanovení hydroxylaminu s 8-quinolinolem v aktivačních systémech. Důvodem analyzování hydroxylaminu je jeho potenciální možnost využití v pokročilých metodách biologického odstraňování dusíku. Výhodou metody stanovení hydroxylaminu s 8-quinolinolem oproti ostatním metodám je zejména specifická reakce vybarvovacího činidla s analytem a vznik jedinečné sloučeniny, kterou lze spektrofotometricky detekovat. Použití jiných metod bylo většinou zavrženo z důvodu stanovení hydroxylaminu po převodu na dusitanový dusík, který je v aktivačních systémech, zvláště pak v systémech s částečnou nitrifikací, přirozeně obsažen ve významných koncentracích.

## ÚVOD

Hydroxylamin je velmi nestabilní sloučenina s redukčními účinky, jejíž chemický vzorec je  $\text{NH}_2\text{OH}$ . Hydroxylamin je využíván například v roztocích pro vyvolávání fotografií či jako antioxidant mastných kyselin. (1) Pro své biocidní účinky může být hydroxylamin toxický pro člověka, zvířata i rostliny. (2)

Hydroxylamin je také sloučenina potenciálně využitelná v pokročilých procesech biologického odstraňování dusíku z odpadních vod. Případný efekt působení hydroxylaminu je v procesu nitrifikace. Proces nitrifikace je nedílnou součástí klasických metod biologického odstraňování dusíku, kde dochází k biochemické oxidaci amoniakálního dusíku přítomného v odpadních vodách na dusitanový a posléze na dusičnanový dusík. (3) Pozornost výzkumu mnoha moderních metod biologického odstraňování dusíku je soustředěna na řízení průběhu procesu nitrifikace pouze do první fáze procesu, jehož konečným produktem je dusitanový dusík. Důvodem zkracování procesu nitrifikace jsou finanční úspory, mnohdy související s navazujícími speciálními procesy využívajícími jako vstupující sloučeninu dusitanový dusík (například anammox). Řízeného zastavení nitrifikace po prvním kroku nitritací a inhibice druhého kroku nitratace by mohlo být dosaženo právě umělým přidáváním hydroxylaminu.

Hydroxylamin přirozeně vzniká během prvního stupně procesu nitrifikace jako meziproduct při biochemické přeměně amoniakálního dusíku na dusitanový dusík. Reakce je katalyzována enzymem ammonia monooxygenáza za vzniku hydroxylaminu ( $\text{NH}_2\text{OH}$ ), který je vzápětí oxidován za katalytického působení enzymu hydroxylamin oxidoreduktáza na dusitany ( $\text{NO}_2^-$ ). (3) Běžně v systémech biologického odstraňování dusíkatého znečištění nedochází k hromadění hydroxylaminu, neboť ten je velmi biologicky nestabilní a velmi snadno přechází na dusitanový dusík. Hydroxylamin ve vyšších dávkách působí inhibicí obou stupňů nitrifikace, přičemž větší inhibiční efekt má na druhý stupeň nitrifikace nitrataci. Silnější inhibiční efekt hydroxylaminu na nitrataci než na nitritaci je důvodem zkoumání možnosti využití umělého přídatku této sloučeniny pro dosažení částečné nitrifikace. (4)

Studie provedená japonskou univerzitou v Sapporu skupinou T. Kindaichi ukázala, že úplné inhibice NOB v biofilmovém aktivačním reaktoru může být dosaženo kontinuálním obsahem  $\text{N-NH}_2\text{OH}$  v přítoku 3,5 mg/l při době zdržení přitékající směsi do reaktoru 5 h. Vedle dosažení částečné nitrifikace bylo navíc dosaženo rychlejšího odstranění amoniakálního dusíku. (3) Pro případ aktivace se suspenzí biomasou je předpokládána vyšší náchylnost mikroorganismů k inhibici vlivem účinku hydroxylaminu. Z praktického provozního hlediska je však počítáno s jednorázovým dávkováním hydroxylaminu do aktivační směsi, například jednou za dva týdny. Existuje proto předpoklad, že dávka hydroxylaminu pro dosažení výsledného inhibičního účinku bude muset být mnohonásobně vyšší než uvedená hodnoty pro biofilmový reaktor.

Velkou výhodou aplikace hydroxylaminu je také fakt, že hydroxylamin je v nitrifikaci přirozeně přítomná sloučenina a vzhledem k jeho biochemické nestabilitě není velké riziko jeho akumulace v systému, případně jeho únik ze systému do odtoku z čistírny odpadních vod. Přesto pro monitoring a řízení procesu částečné nitrifikace

pomocí umělého přídavku hydroxylaminu je nezbytné použít vhodnou analytickou metodu pro jeho stanovení v prostředí aktivační směsi přítomné na čistírnách odpadních vod.

Pro stanovení hydroxylaminu bylo vyvinuto mnoho metod. Příkladem může být metoda vyvinutá Josefem Novákem a Rudolfem Benešem v roce 1970. (5) Tato metoda spočívá ve velmi specifické reakci hydroxylaminu s vanadičnanem a triethanolaminem v alkalickém prostředí zajištěném uhlíčanem sodným. Po převaření směsi se vytvoří barevný ternární komplex, který umožňuje spektrofotometrickou koncovku metody při použití vlnové délky 510 nm. Metoda s vanadičnanem má bohužel pro účely analyzování inhibičních dávek hydroxylaminu v aktivačních nádržích příliš nízkou citlivost. Tato metoda je použitelná na analýzu vzorků od koncentrace hydroxylaminového dusíku 85 mg/l, přičemž inhibiční koncentrace v případě suspenzní biomasy může být v řádech již desetin mg/l a v případě imobilizované biomasy v řádech desítek mg/l. (5)

### EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Na základě prostudování publikovaných analytických metod stanovení hydroxylaminu bylo jako nejvhodnější stanovení, v prostředí aktivační směsi na čistírnách odpadních vod, vybráno stanovení s činidlem 8-quinolinolem.

Zvolená analytická metoda využívá vysoce specifické a kvantitativní reakce 8-quinolinolu s hydroxylaminem za vzniku barevné sloučeniny 5,8-quinolinequinon-5-(8-hydroxy-5-quinolyimid) umožňující spektrofotometrickou koncovku metody při vlnové délce 705 nm. Metoda pracuje v rozsahu koncentrace hydroxylaminového dusíku od 0,5 do 3,5 mg/l. Rozsah i specifita této analýzy umožňuje její použití pro stanovení vzorků aktivační směsi na čistírnách odpadních vod. (6)

Vlastní stanovení hydroxylaminu s 8-quinolinolem probíhá v prostředí fosforečnanového pufru, kyseliny trichloroctové a uhlíčitanu sodného. Příprava činidel probíhá následovně. Fosforečnanový pufr je směs  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  a  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ . Roztok  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  je připraven rozpuštěním 1,56 g dihydrátu této sloučeniny v destilované vodě a doplněním objemu na 200 ml destilovanou vodou. Roztok  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  je připraven rozpuštěním 3,58 g trihydrátu této sloučeniny v destilované vodě a doplněním objemu na 200 ml destilovanou vodou. Výsledný fosforečnanový pufr je připravován přidáváním roztoku  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  do roztoku  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  do dosažení hodnoty pH 6,8. Další činidlo, roztok kyseliny trichloroctové ( $\text{CCl}_3\text{COOH}$ ), je připraveno rozpuštěním 6 g  $\text{CCl}_3\text{COOH}$  v destilované vodě a doplněním objemu na 50 ml destilovanou vodou. Další přidávané činidlo, roztok uhlíčitanu sodného ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ), je připraven rozpuštěním 53 g  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  v destilované vodě a doplněním objemu na 500 ml destilovanou vodou. Vybarvovací činidlo, roztok 8-quinolinol, je připraven rozpuštěním 1 g pevného 8-quinolinolu v čistém ethanolu a doplněním objemu na 100 ml čistým ethanolu. (6)

Postup stanovení hydroxylaminu s 8-quinolinolem pak probíhá nejprve přidáním 1 ml vzorku vhodně naředěného na obsah N- $\text{NH}_2\text{OH}$  v rozsahu 0,5 až 3,5 mg/l do uzavíratelné zkumavky. Následně je do zkumavky přidán 1 ml roztoku fosforečnanového pufru, 0,8 ml destilované vody, dále 0,2 ml roztoku kyseliny trichloroctové a poté 1 ml vybarvovacího činidla roztoku 8-quinolinolu. Po přidavku roztoku vybarvovacího činidla je směs ve zkumavce mírně promíchána a následně je přidán poslední roztok uhlíčitanu sodného o objemu 1 ml. Směs ve zkumavce uzavřená a promíchána je ponechána 1 minutu ve vroucí vodní lázni. Po vyjmutí z vroucí vodní lázně a po 15 minutách chlazení probíhá spektrofotometrické vyhodnocení vzniklého zbarvení v kvetě s optickou drahou 1 cm při vlnové délce 705 nm. Vzniklé zbarvení je stabilní 30 minut od vyjmutí z vroucí vodní lázně. (6)

Spektrofotometrické vyhodnocení probíhá na základě kalibrační křivky, která se vytvoří proměřením standardních roztoků N- $\text{NH}_2\text{OH}$  o koncentračním rozsahu 0,5 až 3,5 mg/l. Analýza standardních roztoků probíhá totožným postupem jako analýza vzorků, pouze místo vzorku je přidán 1 ml příslušného standardního roztoku. Jako standard lze použít vysušený hydroxylamin-hydrochlorid ( $\text{NH}_2\text{OH.HCl}$ ). Analýza kalibrační řady i vzorků je prováděna proti slepému stanovení, které se provede analýzou destilované vody bez přídavku jakýchkoliv činidel. (6)

#### Test stability standardu

Jako standard pro tvorbu kalibrační řady stanovení hydroxylaminu 8-quinolinolem byl použit hydroxylamin-hydrochlorid ( $\text{NH}_2\text{OH.HCl}$ ). Testování stability standardu zjišťovalo vliv času na změněnou koncentraci standardu.

Testování stability standardu v čase bylo provedeno vždy v sérii připravených vzorků standardu s různým stářím, které byly analyzovány podle stejné kalibrační křivky a v jednu dobu se stejně starými činidly, což eliminovalo vliv stárnutí vybarvovacího činidla. Výsledky testu stability standardu shrnuje tabulka 1.

V tabulce 1 jsou jednotlivé série odlišeny dvojitou čarou. Horní část tabulky značí analýzy se 4 dny starými činidly a dolní část tabulky označuje analýzy, kde činidla byla stará 1 den. Z uvedených výsledků je patrné, že standard v čase nevykazuje významné změny. Analyzované standardy byly uchovávány v roztoku o koncentraci 1 g/l N- $\text{NH}_2\text{OH.HCl}$  ve skleněné, litrové odměrné baňce v lednici.

**Test stability činidel**

Metoda stanovení hydroxylaminu s 8-quinolinolem je poměrně náročná na množství použitých činidel. Lze předpokládat, že některá činidla mohou v čase vykazovat určité změny způsobené jejich stárnutím. Dle našeho názoru je ke stárnutí nejnáchylnější vybarvovací činidlo 8-quinolinol.

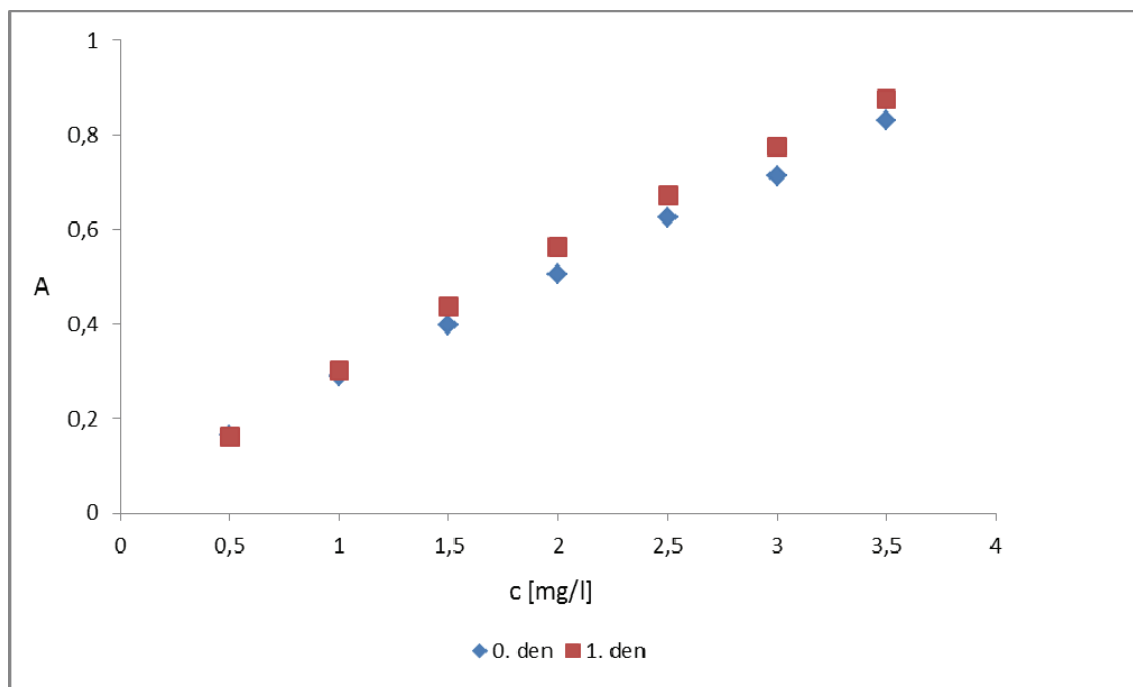
Proces stárnutí 8-quinolinolu byl vyhodnocován na základě analýz standardních vzorků s použitím různě starého vybarvovacího činidla. Výsledky těchto analýz uvádí tabulka 2. Také byly proměřovány kalibrační křivky s různě starými vybarvovacími činidly a srovnávány s kalibrační křivkou nového proměřovaného vybarvovacího činidla. Posuny kalibračních křivek znázorňují obrázky 1 a 2.

**Tabulka 1: Změřené koncentrace vzorků standardu v čase**

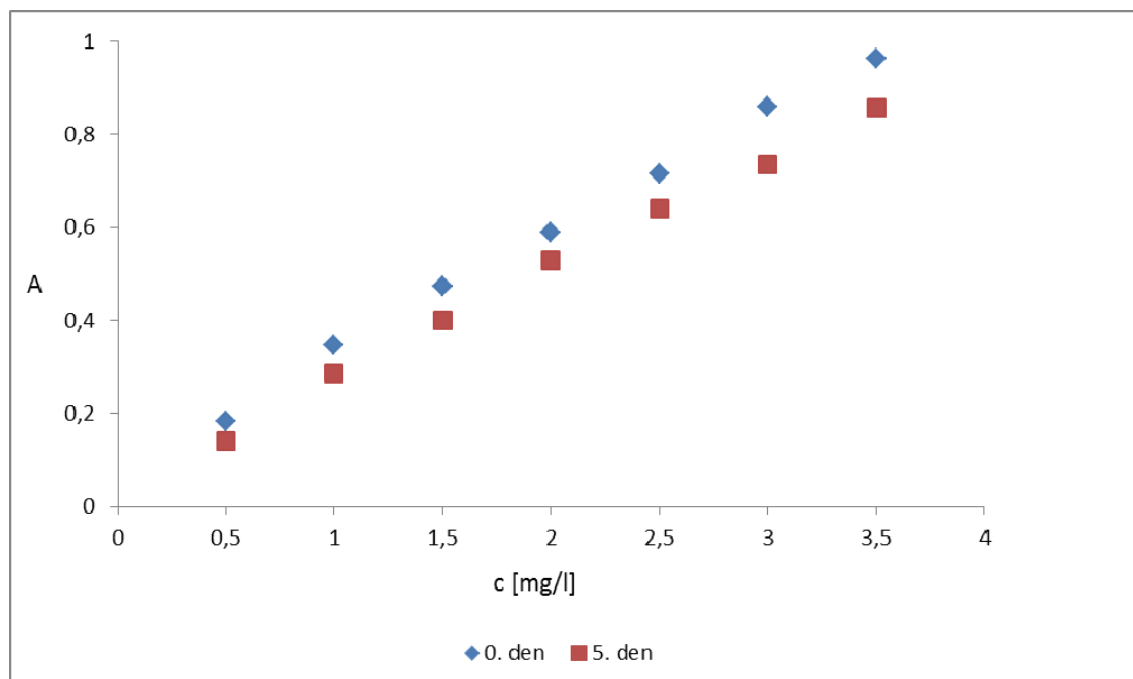
Stáří standardu [dny]	Koncentrace N-NH <sub>2</sub> OH·HCl [mg/l]		
	1	2	3,5
1	0,88	1,81	3,12
4	0,9	1,87	3,08
37	1,01	1,96	3,26
51	0,95	1,98	3,23
79	1,01	1,96	3,24
206	0,94	2,02	3,21

**Tabulka 2: Stárnutí 8-quinolinolu v čase**

Stáří 8-quinolinolu [dny]	Koncentrace N-NH <sub>2</sub> OH·HCl [mg/l]		
	1	2	3,5
1	1,2	2,19	3,7
1	1,23	2,32	3,59
2	1,1	2,12	3,4
3	1,16	2,16	3,37
4	1,15	2,1	3,42
7	1,12	2,2	3,48
7	1,01	1,97	3,57
8	1,25	2,11	3,26
11	1,23	2,25	3,55
17	1,05	2,08	3,43
21	1,07	2,09	3,46
29	1,07	2,11	3,51
35	0,85	2,28	3,54
37	0,97	1,97	3,49



Obrázek 1: Posun kalibrační křivky při stáří 8-quinolinolu 1 den



Obrázek 2: Posun kalibrační křivky při stáří 8-quinolinolu 5 dnů

Z tabulky 2 je patrné, že dochází k určitým změnám výsledků analýz vlivem stárnutí vybarvovacího činidla 8-quinolinolu. Zaznamenané výkyvy byly v maximální výši 0,32 mg/l od očekávané hodnoty. Zjištěné výsledky mírně naznačují, že největší změny probíhají během prvních deseti dnů stáří vybarvovacího činidla. Přičemž v první fázi několik hodin po přípravě činidla narůstá pozitivní chyba při stanovení, která se v horizontu jednoho až dvou dnů mění v negativní chybu stanovení. Nejvíce patrné jsou tyto výkyvy na horní hranici kalibrační křivky. Uvedené tvrzení dokládají obrázky 1 a 2, kde jsou zobrazeny rozdíly kalibračních křivek po jednom a pěti dnech stáří 8-quinolinolu. V horizontu jednoho dne je posun kalibrační křivky směrem nahoru a po pěti dnech byl zaznamenán posun kalibrační křivky směrem dolů. Z dlouhodobého hlediska nebyla zaznamenána žádná významná degradace činidel, ani po více než třiceti dnech uskladnění činidel ve skleněných odměrných baňkách v lednici.



**Rušivé vlivy**

Vzhledem k testovanému účelu použití, který spočívá ve využití metody pro analýzy hydroxylaminu ve směsích odpadních a kalových vod, bylo nutné prověřit vliv ostatních, běžně přítomných látek v těchto systémech na stanovení. Všechny testované rušivé vlivy byly vyhodnocovány podle čerstvě provedené kalibrace.

*Vliv matrice kalové vody:*

Vliv matrice kalové vody byl sledován analýzou kalibrační řady, ke které bylo po nadávkování příslušného množství hydroxylaminu přidáno příslušné množství kalové vody. Přidané množství kalové vody odpovídalo jejímu dvojnásobnému a čtyřnásobnému zředění. V obou případech zředění kalové vody byla analýza zhoršena pěněním směsi v kalibrační baňce a ztíženým doléváním po rysku. Na analýzu pak měl jistě vliv silný zákal analyzovaného roztoku a také biochemická degradace hydroxylaminu. Všechny tyto vlivy byly samozřejmě intenzivnější u vzorku s vyšší koncentrací kalové vody. Zjištěné výsledky shrnuje tabulka 3.

**Tabulka 2: Vliv matrice kalové vody na stanovení hydroxylaminu**

$C_{N-}$ NH <sub>2</sub> OH.HCl [mg/l] (naředěná)	$C_{N-}$ NH <sub>2</sub> OH.HCl [mg/l] (změřená)	$C_{N-}$ NH <sub>2</sub> OH.HCl [mg/l] (naředěná)	$C_{N-}$ NH <sub>2</sub> OH.HCl [mg/l] (změřená)
2 x ředěná kalová voda		4 x ředěná kalová voda	
0,5	0,78	0,5	0,64
1	1,2	1	1,09
1,5	1,63	1,5	1,6
2	2,09	2	2,01
2,5	2,52	2,5	2,45
3	2,92	3	2,91
3,5	3,34	3,5	3,33

Podle tabulky 3 je patrné, že matrice kalová voda ovlivňuje stanovení hydroxylaminu dvěma či více protichůdnými faktory. Přičemž v nízkých koncentracích hydroxylaminu je dominantním faktorem pravděpodobně zákal, který působí pozitivní chybu stanovení. Vzorky s vyšším obsahem hydroxylaminu na úrovni horní hranice kalibrační přímky jsou zatíženy negativní chybou stanovení. Negativní chyba stanovení by mohla být způsobena biologickou degradací hydroxylaminu.

*Vliv přítomnosti dusitanů, dusičnanů a amoniakálního dusíku:*

Vliv přítomnosti dusitanů, dusičnanů a amoniakálního dusíku na stanovení hydroxylaminu byl zkoumán analýzou vybraných bodů kalibrační přímky se standardním přídatkem příslušné dusíkové formy. Zjištěné výsledky jsou shrnuty v tabulkách 4, 5 a 6.

**Tabulka 3: Vliv dusitanů na stanovení hydroxylaminu**

$C_{N-}$ NH <sub>2</sub> OH.HCl [mg/l] (naředěná)	$C_{N-}$ NH <sub>2</sub> OH.HCl [mg/l] (změřená)	$C_{N-}$ NH <sub>2</sub> OH.HCl [mg/l] (naředěná)	$C_{N-}$ NH <sub>2</sub> OH.HCl [mg/l] (změřená)	$C_{N-}$ NH <sub>2</sub> OH.HCl [mg/l] (naředěná)	$C_{N-}$ NH <sub>2</sub> OH.HCl [mg/l] (změřená)	$C_{N-}$ NH <sub>2</sub> OH.HCl [mg/l] (naředěná)	$C_{N-}$ NH <sub>2</sub> OH.HCl [mg/l] (změřená)
Koncentrace N-NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> 10 mg/l		Koncentrace N-NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> 50 mg/l		Koncentrace N-NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> 100 mg/l		Koncentrace N-NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> 200 mg/l	
1	1	1	1,01	1	0,86	1	0,5
2	2	2	2,17	2	1,94	2	1,32
3,5	3,5	3,5	3,76	3,5	3,51	3,5	2,83

Z tabulky 4 je zřejmé, že dusitany mají určitý rušivý vliv na stanovení hydroxylaminu. Poměrně přesné výsledky však metoda podává ještě při koncentraci dusitanového dusíku 100 mg/l v analyzovaném vzorku. Do koncentrace dusitanového dusíku 100 mg/l byl zaznamenán rušivý vliv pouze v krajních hodnotách kalibrační řady.

**Tabulka 4: Vliv dusičnanů na stanovení hydroxylaminu**

$C_{N-NH_2OH.HCl}$ [mg/l] (naředěná)	$C_{N-NH_2OH.HCl}$ [mg/l] (změřená)	$C_{N-NH_2OH.HCl}$ [mg/l] (naředěná)	$C_{N-NH_2OH.HCl}$ [mg/l] (změřená)	$C_{N-NH_2OH.HCl}$ [mg/l] (naředěná)	$C_{N-NH_2OH.HCl}$ [mg/l] (změřená)
Koncentrace $N-NO_3^-$ 50 mg/l		Koncentrace $N-NO_3^-$ 100 mg/l		Koncentrace $N-NO_3^-$ 200 mg/l	
1	0,93	1	1,04	1	1,04
2	2,05	2	2,03	2	2,13
3,5	3,51	3,5	3,57	3,5	3,63

Tabulka 5 ukazuje, že testované koncentrace dusičnanového dusíku neměly významný vliv na stanovení hydroxylaminu. Vyšší koncentrace dusičnanového dusíku zatím testovány nebyly, neboť pro účely této studie není předpoklad použití této metody pro vzorky s vyšší koncentrací dusičnanového dusíku. Rušivý vliv dusičnanů se začal nepatrně objevovat při koncentraci dusičnanového dusíku 200 mg/l, kde došlo v polovině a také v horní hranici kalibrační řady k pozitivní chybě stanovení.

**Tabulka 6: Vliv amoniaku na stanovení hydroxylaminu**

$C_{N-NH_2OH.HCl}$ [mg/l] (naředěná)	$C_{N-NH_2OH.HCl}$ [mg/l] (změřená)	$C_{N-NH_2OH.HCl}$ [mg/l] (naředěná)	$C_{N-NH_2OH.HCl}$ [mg/l] (změřená)	$C_{N-NH_2OH.HCl}$ [mg/l] (naředěná)	$C_{N-NH_2OH.HCl}$ [mg/l] (změřená)	$C_{N-NH_2OH.HCl}$ [mg/l] (naředěná)	$C_{N-NH_2OH.HCl}$ [mg/l] (změřená)
Koncentrace Namon 50 mg/l		Koncentrace Namon 300 mg/l		Koncentrace Namon 600 mg/l		Koncentrace Namon 1200 mg/l	
1	0,95	1	1	1	1,09	1	1,15
2	1,97	2	2	2	2,06	2	2,12
3,5	3,47	3,5	3,5	3,5	3,64	3,5	3,67

Podle tabulky 6 je patrné, že amoniakální dusík má velmi malý vliv na stanovení hydroxylaminu pomocí 8-quinolinolu. Mírná pozitivní chyba stanovení byla zaznamenána až při koncentraci amoniakálního dusíku 600 mg/l a po zdvojnásobení standardního přídatku amoniakálního dusíku tato pozitivní chyba narostla jen mírně.

## ZÁVĚR

Metoda stanovení hydroxylaminu s 8-quinolinolem se ukázala jako provozně přijatelná a spolehlivá. Standardní látka hydroxylamin-hydrochlorid vykazuje značnou stabilitu v čase, a to i v případě skladování ve skleněné odměrné baňce v roztoku v lednici. Stabilitu standardu v čase dokládá tabulka 1, kde jsou znázorněny analýzy standardu prováděné se stejně starými činidly. Při dodržení uvedených skladovacích podmínek je tedy možné uchovávat zásobní roztok standardu několik měsíců.

Testem stability činidel byl zjištěn určitý průběh procesu jejich stárnutí. Nejvýznamnější vliv stárnutí lze očekávat u vybarvovacího činidla 8-quinolinolu. Tabulka 2 uvádí výsledky analýz standardních vzorků s různě starým vybarvovacím činidlem. Z uvedených hodnot vyplývá určitý trend stárnutí 8-quinolinolu, kdy nejrychlejší změny byly zaznamenány během prvních 24 hodin stáří činidla. Během prvních 24 hodin dochází pravděpodobně nejprve k nárůstu pozitivní chyby stanovení, která rychle přechází do negativní chyby stanovení. Ze získaných zkušeností mohou tvrdit, že tento výkyv je nejvíce patrný na horním okraji kalibrační řady. Mezi 2. až zhruba 10. dnem byly zaznamenány už pouze pozvolnější změny způsobené stárnutím vybarvovacího činidla a po uplynutí 10. dne bylo vybarvovací činidlo stále použitelné k analýze a nejevilo již významné změny vlivem stárnutí. Pro praktické použití této metody lze doporučit, aby vybarvovací činidlo 8-quinolinol bylo připravováno alespoň 24 hodin před provedením kalibrace a prvních 10 dnů jeho stáří byla kalibrace prováděna v den jeho použití. Po 10. dnu bych doporučoval kalibraci opakovat vždy v týdnu použití vybarvovacího činidla k analýzám vzorků.

V rámci této práce byly zkoumány určité rušivé vlivy na stanovení hydroxylaminu s 8-quinolinolem. Pozornost byla věnována vlivu kalové vody jako matrice a dále vlivu přítomnosti dusitanů, dusičnanů a amoniakálního dusíku. Výběr testovaných koncentrací rušivých činitelů závisel na výskytu těchto složek v systémech s aplikovanou částečnou nitrifikací. Nejvýznamnější rušivý vliv byl zaznamenán v případě dusitanového dusíku,

kde jak je patrné v tabulce 4, dochází ke značnému zkreslení výsledků při koncentraci dusitanového dusíku nad 100 mg/l. Pro účely analýz hydroxylaminu použitého pro inhibici nitratace však žádný testovaný inhibiční vliv nemá zásadní význam, neboť inhibiční koncentrace hydroxylaminu se pohybuje okolo 100 mg/l hydroxylaminového dusíku a rozsah koncentrace hydroxylaminového dusíku pro stanovení je v rozpětí 0,5 až 3,5 mg/l. Je proto nutné ředění vzorku a tím dochází snadno k eliminaci rušivých vlivů. Lze pouze doporučit, aby ředění bylo pokud možno směřováno na střed kalibrační řady, neboť horní okraj kalibrační řady je nejvíce náchylný na případné působení rušivých vlivů.

### PODĚKOVÁNÍ

Tento příspěvek vznikl v rámci výzkumného záměru MSM 6046137308 a za účelové podpory na specifický vysokoškolský výzkum MŠMT (Rozhodnutí č. 21/ 2011).

Dále byl tento příspěvek podpořen MPO prostřednictvím účelového grantu FR-TI4/254.

### LITERATURA

- [1] Ensafi A., Heydari E., A new strategy for simultaneous determination of hydroxylamine and phenol using p-aminophenol modified carbon nanotubes paste electrode. *EsciNano*, 2012.
- [2] Afkhami A., Madrakian T., Maleki A., Indirect kinetic spectrophotometric determination of hydroxylamine based on its reaction with iodate. *Analytical sciences*, 2006. Vol. 22.
- [3] Kindaichi T., Okabe S., Satoh H., Watanabe Y., Effects of hydroxylamine on microbial community structure and function of autotrophic nitrifying biofilms determined by in situ hybridization and the use of microelectrodes. *Water Science and Technology*, 2004. Vol. 49, p. 61 – 68.
- [4] Vacková L., Vejmelková D., Wanner J., Metody inhibice druhého stupně nitrifikace. *Vodní Hospodářství, září 2011*.
- [5] Novák J., Beneš R., Způsob spektrofotometrického stanovení hydroxylaminu. Patentový spis číslo 139138, 1970.
- [6] Frear D., Burrell R., Spectrophotometric method for determining hydroxylamine reductase activity in higher plants. *Analytical chemistry*, 1955. P. 1664 – 1665.



# STANOVENÍ ZÁKLADNÍCH SKUPINOVÝCH CHARAKTERISTIK VYBRANÝCH SLADIVÝCH LÁTEK

Lukáš Fuka, Vladimír Sýkora, Roman Pecl, Iva Prokešová; Hana Kujalová

Vysoká škola Chemicko-Technologická v Praze, Ústav technologie vody a prostředí  
(Lukas.Fuka@vscht.cz)

## ABSTRAKT

Cílem práce je stanovení základních charakteristik sladivých látek. Pro stanovení charakteristik byly použity celkem čtyři stanovení: CHSK, TOC, TN a  $TN_k$ . Všechna tato stanovení zahrnují široké spektrum sledovaných analytů a lze je tedy považovat za velmi dobrý náhled pro zjištění kvality či ověření chování dané látky při konkrétním stanovení.

Pro účely této práce bylo využito celkem pěti sladivých látek, které byly vybrány na základě jejich výskytu v produktech potravinářského průmyslu či šlo o jinak zajímavé sladivé látky. Jedná se o tyto sladivé látky: sukralosa, acesulfam K, aspartam, neotam a neohesperidin DC. První tři jmenované sladivé látky jsou zcela běžně používány pro doslazování a ochucování potravin v rámci EU, poslední dvě námi vybrané sladivé látky jsou zvoleny díky své neobyčejné sladivosti, která je až o dva řády větší než u dříve jmenovaných. Tyto dvě sladivé látky se v současnosti běžně nepoužívají, a to především z důvodů jejich neschválení pro potravinářský průmysl v rámci EU a USA.

Námi získané výsledky jsou ve shodě s očekáváním a neukazují na výraznější odchylky od teoretických hodnot. Provedená stanovení ukazují na poměrně vysokou čistotu dodaných chemikálií, dovezených ze třetích zemí, tj. mimo EU.

## POPIS PROBLEMATIKY

Cílem této práce je experimentálně stanovit základní charakteristiky sladivých látek, tedy  $TOC_{sp}$ ,  $CHSK_{sp}$  a  $TN_{sp}$  (specifickou hodnotou je míněna teoretická hodnota, vztažená na čistou látku pro stanovený parametr), je-li obsažen v molekule. Sladivé látky, použité pro účely této práce, pocházejí z legislativně označovaných tzv. třetích zemí. Je jasné, že všechny látky, zakoupené z těchto třetích zemí, je nutné velmi důkladně prověřit, neboť lze oprávněně očekávat vyšší riziko nedodání správné chemikálie či přípravku. Výstupem naší práce nejsou tedy jen teoretické hodnoty, ale i jistý základní odhad čistoty získaných chemikálií. Hlavním důvodem pořízení těchto sladivých látek z třetích zemí je skutečnost, že všechny zde použité sladivé látky jsou v rámci EU téměř nedostupné, ať již z finančních důvodů, nebo kvůli jejich nezaknihování u standardních dodavatelů chemických látek.

## POUŽITÉ METODIKY

Pro účely této práce bylo využito několika metod pro stanovení zmíněných specifických ukazatelů.

Stanovení TOC bylo prováděno na analyzátoru Shimadzu TOC- $V_{CPH}$ , přičemž jako vstupní vzorek byl použit roztok o koncentraci uhlíku v rozmezí 10 až 50 mg/l celkového organického uhlíku.

Stanovení  $CHSK_C$  bylo prováděno semimikrometodou ve zkumavkách s dvojí spektrofotometrickou koncovkou, buď spektrofotometrickým stanovením ve zkumavce in situ nebo převedením roztoku do kyvety s optickou dráhou 50 mm.[1,2]

Pro stanovení celkového dusíku bylo použito celkem dvou metod, a to stanovení Kjeldahlova dusíku ( $TN_k$ ) a stanovení obsahu celkového dusíku (TN) na analyzátoru Shimadzu TOC- $V_{CPH}$ , který ve vzorku stanoví i obsah veškerého anorganického dusíku.[1]

## VYBRANÉ SLADIVÉ LÁTKY A ZÍSKANÉ VÝSLEDKY

Pro účely této práce bylo vybráno celkem pět čistých sladivých látek, které lze rozdělit do několika skupin dle jejich zpracování na sladidla, připravená synteticky, či sladidla modifikovaná z přírodních látek. Jmenovitě se jedná o tato sladidla:

**Neohesperidin DC** – jedná se o sladidlo, které je získáváno ze slupek citrusových plodů s následnou hydrogenační úpravou výluhu. Jedná se tedy o sladidlo, které je chemicky modifikované. [3]

**Aspartam** – jedná se o syntetické sladidlo, jehož základní struktura vychází z aminokyselin a jeho sladivost je přibližně 200krát větší než sladivost sacharózy. Toto sladidlo je již dlouhodobě využíváno pro doslazování v zemích EU i USA. [3]

**Neotam** – toto sladidlo vychází svojí chemickou strukturou ze známého sladidla aspartamu, avšak do jeho struktury je přidán alifatický řetězec, který výrazným způsobem mění chuťový projev a sílu vjemu sladidla (sladivost se pohybuje v intervalu 8 až 13 tisíc oproti sacharóze). Sladidlo je připravováno z aspartamu a je tedy plně syntetické. [3,4]

**Sukralóza** – jedná se o chemicky modifikované sladidlo, které vychází ze sacharózy zavedením tří molekul chloru do struktury sacharózy. Takto upravené sladidlo má přibližně 600krát větší sladivost než samotná sacharóza. [3]

**Acesulfam K** – toto sladidlo je draselnou solí oxathiazinu a má široké spektrum využití k doslazování a dochucování různých potravin a nápojů. Toto sladidlo je plně syntetické. [3]

V tabulce 1. jsou uvedeny jak teoreticky vypočítané, tak i analyticky stanovené výsledky jednotlivých specifických hodnot, ze kterých je patrné, že mezi oběma typy hodnot panuje dobrá shoda.

**Tabulka 1.: Teoretické a naměřené hodnoty, vztažené k zásobnímu roztoku**

Sladidlo	Teoretické hodnoty			Naměřené hodnoty			
	CHSK <sub>sp</sub>	TOC <sub>sp</sub>	TN <sub>sp</sub> /TN <sub>ksp</sub>	CHSK <sub>Cr</sub>	TOC	TN <sub>k</sub>	TN
Neohesperidin DC	3693	1313	0	3436	1237	2	0
Aspartam	3249	1176	190	3149	1140	189	175
Neotam	4495	1434	167	4247	1356	161	154
Sukralóza	2443	888	0	2306	892	0	0
Acesulfam K	1320	496	144	1300	497	146	125

## ZÁVĚR

Z uvedené tabulky je zcela jasně patrné, že teoretické hodnoty jednotlivých charakteristik odpovídají hodnotám, získaným vlastní analýzou. Lze tedy prohlásit, s přihlédnutím k průměrnému oxidačnímu číslu, které je shodné s teoretickými hodnotami, že všechna sladidla jsou velmi dobře oxidovatelná jak termicky, tak i za podmínek stanovení CHSK<sub>Cr</sub>. Vzhledem k původu sladivých látek, pocházejících z tzv. třetích zemí, tedy neproověřených zdrojů, můžeme konstatovat, že dodané sladivé látky jsou velice čisté, čemuž odpovídají i analýzy, provedené metodou HPLC, kdy byla prokázána vysoká čistota těchto sladivých látek (toto stanovení probíhalo paralelně).

## PODĚKOVÁNÍ

Financováno z účelové podpory na specifický vysokoškolský výzkum (MŠMT č.21/2013) a (MŠMT č.20/2013) a dále byl zpracován s podporou projektu VZ MSM 6046137308.

## POUŽITÁ LITERATURA

- [1] Horáková, M., *Analytika vody*. VŠCHT Praha: Praha, 2007.
- [2] Pitter, P., *Hydrochemie*. VŠCHT Praha: Praha, 2009.
- [3] Vyhláška č. 122/2011 Sb. Vyhláška, kterou se mění vyhláška č. 4/2008 Sb., kterou se stanoví druhy a podmínky použití přídatných látek a extrakčních rozpouštědel při výrobě potravin, ve znění vyhlášky č. 130/2010 Sb. 2011.
- [4] Nofre, C. C.; Tinti, J. M. J. M., Neotame: discovery, properties, utility. *Food Chemistry*, 2000, 69 (3), 245-257.

# REJSTŘÍK AUTORŮ









# **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 kurzy 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](http://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**

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

**E-mail: [cslab@cslab.cz](mailto: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.



## Spectroquant® MOVE 10

Spolehlivé a správné výsledky přímo v místě odběru vzorku!

Přenosný kolorimetr určený pro měření v terénních podmínkách (odpovídá klasifikaci dle požadavku IP 68).

Přenos výsledků do počítače nebo na tiskárnu pomocí SQ Data Transfer (IR technologie), archivace dat ve formátu .xls nebo .txt – jako volitelné příslušenství. Umožňuje využití až 100 naprogramovaných Spectroquant® testů – osvědčených a rychlých postupů pro analýzu různých druhů vod v laboratoři i v terénu.




### Testy Spectroquant®

- ekonomická alternativa klasických hydroanalytických metod
  - certifikovaná kvalita a bezpečnost testů opírající se o certifikáty šarží a certifikáty kvality
  - snadné provedení stanovení a bezpečná manipulace
  - podpora pro zajištění jakosti analytických výsledků
  - zajištění likvidace použitých kyvetových testů zdarma: objednáním na [www.mecomm.cz](http://www.mecomm.cz)
- Pro sety a soupravy Mobilní analytiky poskytujeme pokyny – návody pro likvidaci použitých souprav.

Aktualizace Spectroquant® metod z internetu zdarma a rychle.

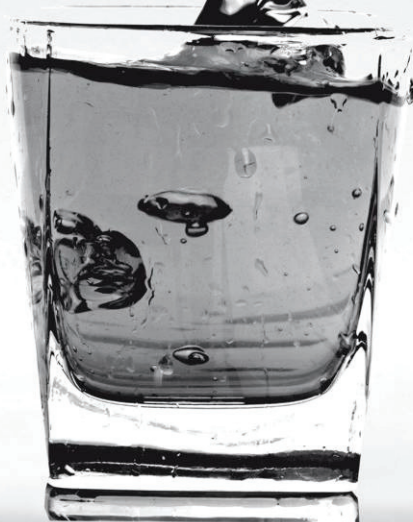
Verifikační standardy – sada certifikovaných barevných roztoků pro kontrolu a ověření kolorimetru.

Pro získání dalších informací nás můžete kontaktovat na: [czchemie@merckgroup.com](mailto:czchemie@merckgroup.com) nebo [skchemie@merckgroup.com](mailto:skchemie@merckgroup.com)  
Nebo na našich webovských stránkách [www.merckmillipore.cz](http://www.merckmillipore.cz) a [www.merckmillipore.sk](http://www.merckmillipore.sk)

Merck Millipore je divize společnosti 



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](mailto:info@pvk.cz) • [www.pvk.cz](http://www.pvk.cz)  
Call centrum PVK: 840 111 112







**Laboratoř MORAVA s.r.o.**  
**Oderská 456 - 742 13 - STUDÉNKA**

**ZL č. 1266 akreditovaná ČIA**

**Komplexní rozbory**  
**vod, odpadů, krmiv a potravin**

**Tel.: 556 400 333 - Fax: 556 413 092**  
**[www.laborator-morava.cz](http://www.laborator-morava.cz)**







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

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

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

**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

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

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

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