



VŠCHT PRAHA



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

Sborník 9. konference
HYDROANALYTIKA 2022

HRADEC KRÁLOVÉ, 20. - 21. 9. 2022

Generální partner



Partneři konference



**Pražské vodovody
a kanalizace**

**SKUPINA
SEVEROČESKÁ VODA**



editoři

Vladimír Sýkora, Hana Kujalová

ISBN 978-80-904986-5-5

Programový a organizační výbor

Ing. Alena Nižnanská

Doc. Ing. Vladimír Sýkora, CSc.

Ing. Hana Kujalová, Ph.D.

Ing. Jan Vilímec

Ing. Zuzana Cejpková, CSc.

© CSlab spol. s r.o., 2022

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

SEKCE PLENÁRNÍ	1
DVACET LET ZKUŠENOSTÍ S NORMOU ISO/IEC 17025 S POŽADAVKY NA KOMPETENCE ZKUŠEBNÍCH LABORATORŮ	3
Klokočníková E.	
NORMY PRO ANALÝZU VODY	5
Fremrová L.	
NĚKOLIK POZNATKŮ Z TŘICETI LET V HYDROANALYTICE V ČR	9
Vilímec J.	
KONTROLOVANÝ PROCES PŘEMĚNY BIOODPADU NA ORGANICKÉ HNOJIVO	13
Boháčková Z.	
KAUZA FALEŠNĚ POZITIVNÍCH VÝSLEDKŮ THM V PITNÉ VODĚ A JEJÍ DOPAD DO VODÁRENSKÉ, HYGIENICKÉ A LABORATORNÍ PRAXE	15
Hušková R., Kožíšek F., Michna M.	
VÝSKYT A PŘÍČINY ZVÝŠENÝCH KONCENTRACÍ CHLOREČNANŮ V PITNÉ VODĚ	19
Jelígová H., Kožíšek F., Kotal F., Gari D.W., Fialová A.	
ZAVEDENÍ STANOVENÍ VIRU SARS-COV-2 V ODPADNÍCH VODÁCH METODOU RT-QPCR V LABORATORNÍCH PVK	27
Tomí V., Časarová K., Podestátová B., Vavrušková L.	
FARMAKA A PCPS V ŘÍČNÍCH SEDIMENTECH A PLAVENINÁCH POVODÍ VLTAVY	35
Kule L., Duchková L., Koželuh M.	
STANOVENÍ A VÝSKYT VYBRANÝCH LÉČIV V POVRCHOVÝCH VODÁCH A SEDIMENTECH POMOCÍ LC-MS/MS	45
Ferenčík M., Schovánková J.	
CO PŘINESL PROJEKT ČISTÁ VODA - ZDRAVÉ MĚSTO A JAK TO BYLO S DROGAMI V DOBĚ KOVIDOVÉ	47
Očenášková V., Pospíchalová D., Marešová D., Bohadlova E.	
STANOVENÍ BIOMARKERU NEOPTERINU V ODPADNÍ VODĚ	53
Bohadlová E., Očenášková V., Zvěřinová Mlejnková H.	
DŮLEŽITÉ DOKUMENTY PRO ZKUŠEBNÍ LABORATOŘE	55
Klokočníková E.	
MAPOVÁNÍ KVALITY A MNOŽSTVÍ SEDIMENTŮ V LABSKÝCH ZDRŽÍCH ČESKÉHO LABE (PROJEKT „MASEL“)	57
Medek J.	
NEJISTOTA MĚŘENÍ U STANOVENÍ HALOGENIDŮ V MINERÁLNÍCH VODÁCH	59
Milde D., Masaříková E.	
VYUŽITÍ AUTOMATICKÝCH VZORKOVAČŮ PRO MONITORING KVALITY POVRCHOVÝCH VOD	63
Zelený L.	
NEJISTOTY MĚŘENÍ UKAZATELŮ ENVIRONMENTÁLNÍCH MATRIC VČETNĚ VZORKOVÁNÍ	65
Nižnanská A.	
JAK SE STĚHUJE LABORATOŘ ZA 6 MĚSÍCŮ OD PŘIJETÍ VÝPOVĚDI?	75
Jankovský P.	

SEKCE POSTEROVÁ.....	77
ANALÝZA VEDLEJŠÍCH PRODUKTŮ ÚPRAVY VOD.....	79
Mervart D., Suchanová M.	
PROF. DR. GEROLD SCHWARZENBACH – ZAPOMENUTÝ VYNÁLEZCE KOMPLEXOMETRIE	85
Mágrová A., Sýkora V.	
REJSTŘÍK AUTORŮ.....	87
INZERCE.....	91
VŠCHT Praha, Ústav technologie vody a prostředí	93
CSlab spol. s r.o.....	94
Česká asociace pro vodu CzWA	95
Pražské vodovody a kanalizace, a.s.	96
Severočeské vodovody a kanalizace. a.s.	97
Eurachem-ČR	98
Monitoring s.r.o.	99
SHIMADZU Handels GmbH.....	100
MERCK spol. s r.o.....	101

SEKCE PLENÁRNÍ

DVACET LET ZKUŠENOSTÍ S NORMOU ISO/IEC 17025 S POŽADAVKY NA KOMPETENCE ZKUŠEBNÍCH LABORATOŘÍ

Eva Klokočníková

Motto: „Dělejte vše tak, jak nejlépe dovedete. Vaše činnost se mění od okamžiku k okamžiku. Bude vypadat jinak, když jste nemocní, než když jste zdraví. Dělejte však za všech okolností vše, jak nejlépe dovedete, a vyhněte se zbytečným soudům a lítosti. Když jsme něco udělali, jak nejlépe to umíme, a někdo se nás pokouší soudit, odpovíme mu: „Dělali jsme to nejlépe, jak jsme dovedli.““ (Don Miguel Ruiz: Čtyři dohody).

Norma ČSN EN ISO/IEC 17025 „Všeobecné požadavky na kompetenci zkušebních a kalibračních laboratoří“ vyšla poprvé v roce 2001. Byla vypracována s cílem podpořit důvěru v pracovní činnosti laboratoří a zajistit dostatečnou porovnatelnost výsledků zkoušek poskytnutých různými laboratořemi nejen v našem státě, ale i v Evropské unii a v celém světě. Norma uvádí jednotlivé požadavky na zkušební laboratoře a vymezuje, které požadavky laboratoř musí splnit, které by měla splnit a specifikuje, co laboratoř smí nebo může dělat.

Požadavky této normy lze rámcově rozdělit na požadavky organizační, požadavky na vlastní laboratorní proces, jehož výstupem jsou výsledky zkoušek, a požadavky na systém managementu. Splnění požadavků na systém managementu pak umožňuje prohlásit v úvodu této normy, že všechny laboratoře, které vykazují soulad s normou ISO/IEC 17025, pracují také v souladu se zásadami normy ISO 9001 „Systém managementu kvality“.

Tato norma je použitelná pro všechny typy zkušebních a kalibračních laboratoří včetně těch, které jsou tvořeny jedním nebo dvěma pracovníky. Některé požadavky normy jsou však pro tyto malé laboratoře obtížněji splnitelné. Například tvorba laboratorních dokumentů, které je potřeba vytvořit, přezkoumat a následně schválit, je pro jednoho člověka neřešitelný problém. Podobně i řešení stížností, kde je v normě vyžadována nezávislost osoby, která stížnost prošetřuje. Malé laboratoře se však potýkají s problémy také při řešení neshodné práce a přijímání nápravných opatření nebo hodnocení rizik.

Požadavky normy usnadňují interní posuzování způsobilosti zkušebních laboratoří, nabízejí kritéria k posouzení způsobilosti laboratoře zákazníkem a norma je také využívána k akreditaci laboratoří. Je zde ale nutno podotknout, že laboratoře by měly plnit požadavky této normy i v případě, že neuvažují o akreditaci ani jiném způsobu uznání kompetence třetí stranou. Jakékoliv výsledky, které jsou poskytnuty zákazníkovi, by měly být získány za podmínek plnění požadavků této mezinárodní normy.

Nejnovější verze normy vyšla v roce 2018 a poskytuje laboratořím větší flexibilitu při plnění požadavků. Důraz je kladen hlavně na výsledek procesu, podrobný popis postupů již není tak důležitý. Důraz je také kladen na nestrannost laboratoře při poskytování laboratorních činností a zajištění důvěrnosti informací, se kterými laboratoř přijde do styku. V nejnovější verzi normy se také objevily požadavky na laboratoři používané počítačové systémy, elektronicky vedené záznamy a vydávání elektronických protokolů nebo zpráv. Jednou z významných změn je také požadavek, aby laboratoře plánovaly a zaváděly opatření k řešení rizik a příležitostí.

V České republice je ve většině laboratoří pro rozborů vod zaveden systém managementu v souladu s požadavky normy. Plnění těchto požadavků vyžaduje vodohospodářská legislativa již mnoho let a laboratoře si za dvacet let zvykly žít v souladu s tímto systémem. Jsem přesvědčená o tom, že většina požadavků by byla těmito laboratořemi plněna i v případě, že by tuto povinnost legislativa přestala vyžadovat. Pracovníci v laboratořích jsou ve velké většině kompetentní a uvědomují si nutnost plnění těchto požadavků a jejich logiku.

Na základě svých zkušeností posuzovatele kompetencí zkušebních laboratoří mohou říci, že nejvíce neshod je identifikováno v té části normy, která popisuje požadavky na zdroje (zejména požadavky na pracovníky, vybavení, metrologickou návaznost), dále v té v části normy, která popisuje požadavky na proces (vyhodnocení nejistoty měření, zajišťování platnosti výsledků zkoušek, uvádění výsledků). Více neshod se dále vyskytuje v laboratorní dokumentaci. Neshody v dokumentaci se většinou týkají nedodržení dokumenty uváděných postupů a dále nedostatečných záznamů o provedených zkouškách. Nutno však říci, že neshody, které se týkají laboratorní dokumentace, jsou nejnáze odstranitelné a není problém přijmout vhodná nápravná opatření.

Vzhledem k tomu, že jsem dvacet let posuzovala zkušební laboratoře podle všech verzí této normy, troufla jsem si na základě pozorování v laboratořích vytvořit pro pracovníky laboratoře stručné desatero laboratorního pracovníka, které obsahuje všechny základní požadavky na činnost zkušební laboratoře a jejich pracovníků. Obsahuje to, co by měl dodržovat každý, kdo chce dělat svou laboratorní práci co nejlépe, jak dovede. Obsahuje to, co by se měli naučit ti, kteří začínají se svou laboratorní prací a chtějí mít pocit, že jejich práce má smysl. Toto desatero uvádím v tomto mém příspěvku:

DESATERO LABORATORNÍHO PRACOVNÍKA:

1. Při své práci v laboratoři budeš ke všem zkušebním položkám přistupovat nestranně. Nikdy nebudeš ovlivňovat výsledky zkoušek, ať by to bylo z jakýchkoli důvodů.
2. Budeš organizovat laboratorní práci tak, aby měla systém, logiku, aby činnosti byly efektivní a přinášely pracovníkům uspokojení.
3. Zajistíš pro provádění zkoušek dostatečné zdroje, aby výsledky zkoušek nebyly ovlivněny jejich nedostatkem.
4. Použiješ ke zkouškám takové metody, které jsou z pohledu zadání od zákazníka ty nejvhodnější.
5. Cti kvalitu práce v každém kroku laboratorního procesu a průběžně se o této kvalitě přesvědčuj.
6. Zvažuj všechna rizika činností, které souvisejí s tebou prováděnými zkouškami.
7. Cti svého zákazníka, abys byl žádaným a měl dostatek práce, která přináší nejen finanční prostředky, které umožňují další rozvoj laboratoře, ale která přináší také pocit důležitosti a osobního uspokojení.
8. Popiš to, co děláš, abys to nemusel držet v paměti a průběžně své činnosti zaznamenávej.
9. Pomni, že není-li správně odebrán vzorek, bude sebelepší analýza k ničemu.
10. Přemýšlej o své práci a zjistíš, kolik věcí by se dalo ještě vylepšit. A pokud pochybíš, neboj se chybu přiznat. Každá neshodná práce umožňuje nápravu a poučení.

NORMY PRO ANALÝZU VODY

Lenka Fremrová

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

V referátu je uveden přehled nově vydaných i připravovaných norem pro analýzu vody.

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

ČSN EN ISO 20236 (75 7524) Kvalita vod – Stanovení celkového organického uhlíku (TOC), rozpuštěného organického uhlíku (DOC), celkového vázaného dusíku (TN_b) a rozpuštěného vázaného dusíku (DN_b) po katalytickém spalování za vysoké teploty

Tato norma specifikuje metodu pro stanovení celkového organického uhlíku (TOC), rozpuštěného organického uhlíku (DOC), celkového vázaného dusíku (TN_b) a rozpuštěného vázaného dusíku (DN_b) ve formě volného amoniaku, amonných iontů, dusitanů, dusičnanů a organických sloučenin schopných konverze na oxidy dusíku za předepsaných podmínek. Tato metoda je použitelná pro vzorky vody (například pro pitnou vodu, surovou vodu, podzemní vodu, povrchové vody, odpadní vody a výluhy).

Tuto metodu je obvykle možné použít pro stanovení celkového uhlíku (TC) a celkového anorganického uhlíku (TIC), jak je popsáno v příloze A.

Touto metodou je možné stanovit koncentrace TOC a $\text{DOC} \geq 1 \text{ mg/l}$ a TN_b a $\text{DN}_b \geq 1 \text{ mg/l}$. Horní mez pracovního rozsahu je omezena podmínkami závisícími na přístroji (např. objemem nástríku). Vyšší koncentrace je možné stanovit po zředění vzorku.

Pro vzorky obsahující těkavé organické látky (např. průmyslové odpadní vody) se používá diferenční metoda, popsaná v příloze A. Pokud vzorek obsahuje kyanidy, kyanatany a částice elementárního uhlíku (saze), mohou být stanoveny s organickým uhlíkem.

Tato metoda není vhodná pro stanovení organického uhlíku, který za podmínek předepsaných touto metodou vytěká. Touto metodou se nestanoví rozpuštěný dusík ve formě plynu (N₂).

Vzorek obsahující organický uhlík a dusík vázaný v organických a anorganických sloučeninách se katalyticky spaluje v atmosféře kyslíku při teplotě $\geq 680^\circ\text{C}$ pro stanovení TOC nebo DOC a při teplotě $\geq 720^\circ\text{C}$ pro stanovení TN_b nebo DN_b. Jako katalyzátory pro spalování se mohou používat platina a cer(IV). Katalyzátor slouží pro urychlení oxidace složek vody obsahujících uhlík v nadbytku kyslíku, při níž vzniká oxid uhličitý, který je potom detekován. V závislosti na spalovací teplotě a teplotách ve spalovací zóně se mohou používat různé katalyzátory, např. kovy nebo oxidy kovů pro teploty $> 680^\circ\text{C}$ nebo slinitý oxid hlinitý pro teploty kolem $1\,200^\circ\text{C}$, podle dokladů (osvědčení) různých dodavatelů.

Stanovení TOC nebo DOC se provádí přímou metodou.

Před spalováním se anorganický uhlík odstraní okyselením a probubláním nosným plynem.

Organický uhlík (TOC, DOC) je oxidován kyslíkem nebo syntetickým vzduchem na oxid uhličitý, který je detekován s použitím infračervené spektrometrie (IR). Dusík vázaný v organických a anorganických sloučeninách se spaluje v atmosféře kyslíku nebo v syntetickém vzduchu na oxidy dusíku.

Reakcí s ozonem vznikají elektronově excitované oxidy dusíku. Jsou detekovány s použitím chemiluminiscence (CLD).

Tuto normu je možné používat pro samostatné stanovení TOC nebo DOC a TN_b nebo DN_b nebo pro současná stanovení TOC nebo DOC a TN_b nebo DN_b, například spojením IR detektoru s CLD do řady.

Pro kontrolu platnosti kalibrační funkce je nezbytné řízení kvality. Pokud se očekávají rušivé vlivy matrice, může být potřebná metoda přidavků standardu.

Norma ČSN EN ISO 20236 byla vydána v červenci 2022 a nahradila ČSN EN 12260 Jakost vod – Stanovení dusíku – Stanovení vázaného dusíku (TN_b) po oxidaci na oxidy dusíku z května 2004.

ČSN EN ISO 16266-2 (75 7850) Kvalita vod – Stanovení *Pseudomonas aeruginosa* – Část 2: Metoda nejpravděpodobnějšího počtu

Tato norma specifikuje metodu pro stanovení počtu *Pseudomonas aeruginosa* ve vodě. Metoda je založena na růstu cílových organismů v tekutém médiu a na výpočtu nejpravděpodobnějšího počtu (MPN) organismů s použitím tabulek MPN. Tuto normu je možné použít pro různé druhy vod, například pro vody z nemocnic, pro pitnou vodu a nesyčené balené vody určené k lidské spotřebě, pro podzemní vodu, vody v plaveckých a lázeňských bazénech, včetně vod s vysokými počty doprovodných heterotrofních bakterií.

Tato norma se nepoužívá pro syčené balené vody, pro balené vody s příchutí a pro vody z chladicích věží, pro které nebyla validována. Pro tyto matrice mohou laboratoře používat metodu popsanou v této normě, pokud byla před použitím validována její výkonnost.

Tato metoda je založena na technice detekce bakteriálního enzymu, který indikuje přítomnost *P. aeruginosa* prostřednictvím hydrolýzy 7-amino-4-methylkumarin aminopeptidázového substrátu, obsaženého ve speciálním činidle. Buňky *P. aeruginosa* rychle rostou a reprodukuji se s využitím bohatého obsahu aminokyselin, vitamínů a dalších živin v činidle. Aktivně rostoucí kmeny *P. aeruginosa* mají enzym, který štěpí 7-amino-kumarin aminopeptidázový substrát za vzniku látky, která fluoreskuje pod ultrafialovým zářením. Zkouška popsaná v této normě poskytuje do 24 h potvrzený výsledek, který nevyžaduje další potvrzení pozitivních jamek.

Ke vzorku vody (100 ml nebo 250 ml), nebo k jeho ředění na 100 ml se přidá jeden balíček dehydratovaného média. Vzorek s médiem se jemně třepe, aby se dostatečně promíchal a aby se médium rozpustilo. Pokud je potřebné stanovení počtu, vzorek s médiem (100 ml) se asepticky vlije do destičky (plata) Quanti-Tray nebo Quanti-Tray/2000, aby se stanovilo až 201 organismů nebo 2 419 organismů na 100 ml vzorku, podle pořadí. V normě je popsán také postup pro stanovení počtu pro 250 ml vzorku. Destičky se zataví s použitím zatavovacího přístroje Quanti-Tray. Destičky Quanti-Tray nebo nádoby (pro zkoušky prezenze/absence) se potom kultivují při teplotě $(38 \pm 0,5) ^\circ\text{C}$ po dobu 24 h až 28 h. Výsledky jsou potvrzeny za 24 h, ale smí být počítány až do 28 h.

Po kultivaci jsou nádoby nebo jamky destičky Quanti-Tray, které vykazují jakýkoliv stupeň modré fluorescence pod dlouhovlnným ultrafialovým zářením (365 nm), považovány za pozitivní pro *P. aeruginosa*. S použitím statistických tabulek nebo jednoduchého počítačového programu je možné stanovit MPN *P. aeruginosa* ve 100 ml nebo 250 ml vzorku.

Norma byla vydána v červenci 2022.

PŘÍPRAVOVANÉ NORMY

revize ČSN ISO 8466-1 (75 7031) Kvalita vod – Kalibrace a hodnocení analytických metod – Část 1: Lineární kalibrační funkce

Tato část ČSN ISO 8466-1 specifikuje různé kalibrační strategie pro fyzikálně-chemické a chemické metody a popisuje výpočet analytických výsledků. Stanovuje obecný kontext pro lineární kalibraci, aby na tuto normu mohly odkazovat jednotlivé normy obsahující analytické metody pro analýzu vody. Revize normy bude vydána do konce roku 2022 a nahradí normu ČSN ISO 8466-1 Jakost vod — Kalibrace a hodnocení analytických metod a určení jejich charakteristik – Část 1: Statistické hodnocení lineární kalibrační funkce, která byla vydána v březnu 1994.

revize ČSN EN ISO 5667-1 (75 7051) Kvalita vod – Odběr vzorků – Část 1: Návod pro návrh programu vzorkování a pro způsoby odběru vzorků

Tato část ČSN EN ISO 5667 určuje obecné zásady a poskytuje návod pro sestavování programů vzorkování a pro způsoby odběru vzorků pro všechny aspekty odběru vzorků vod (včetně odpadních vod, kalů a dnových sedimentů). Norma neobsahuje podrobné pokyny pro určité situace při odběru vzorků, které jsou zahrnuty v různých dalších částech normy. Tato norma také neobsahuje odběr vzorků pro mikrobiologickou analýzu, který je zahrnut v ČSN EN ISO 19458 Jakost vod – Odběr vzorků pro mikrobiologickou analýzu. Revize normy ČSN EN ISO 5667-1 bude vydána do konce roku 2022 a nahradí normu ČSN EN ISO 5667-1 ze srpna 2007.

revize ČSN EN ISO 10304-4 (75 7391) Kvalita vod – Stanovení rozpuštěných aniontů metodou kapalinové chromatografie iontů – Část 4: Stanovení chlorečnanů, chloridů a chloritanů v málo znečištěných vodách

Tato část normy ČSN EN ISO 10304 specifikuje metodu stanovení rozpuštěných chlorečnanů, chloridů a chloritanů v málo znečištěných vodách (např. v pitné a surové vodě nebo ve vodě v plaveckých bazénech). Tyto anionty se stanoví po náležité úpravě vzorku (např. zředění) s použitím vodivostního detektoru (CD), UV detektoru (UVD) nebo amperometrického detektoru (AD). Revize normy bude vydána do konce roku 2022 a nahradí normu ČSN EN ISO 10304-4 z března 2000.

Členové technické komise TNK 104 *Kvalita vod* připravují v roce 2022 dvě národní normy:

revize TNV 75 7621 Jakost vod – Stanovení radia 228 srážecí metodou a její transformace na ČSN 75 7628 Kvalita vod – Stanovení radia 228 srážecí metodou

Tato norma platí pro stanovení objemové aktivity radia 228 (^{228}Ra) ve vodách srážecí metodou. Metoda je určena ke stanovení objemové aktivity ^{228}Ra ve vzorcích s velmi nízkou koncentrací nerozpuštěných látek, např. ve vzorcích podzemních a pitných vod. Tuto normu je potřeba používat ve spojení s ČSN 75 7600 Kvalita vod – Stanovení radionuklidů – Obecná ustanovení.

Pro stanovení ^{228}Ra ve vodě je využito zakoncentrování ^{228}Ra spolu s ^{226}Ra spolusrážením se síranem barnatým a olovnatým. Sraženina je přečištěna pomocí ethylendiamintetraoctanu disodného. Po ustanovení rovnováhy mezi ^{228}Ra a jeho přeměnovým produktem aktiniem 228 (^{228}Ac) se ^{228}Ac separuje spolusrážením se šťavelanem ytritým a proměří se odezva impulzů od záření beta.

nová ČSN 75 7840 Kvalita vod – Stanovení atypických mykobakterií ve vodě

Tato norma stanovuje postup pro stanovení atypických mykobakterií ve vodě metodou přímého výsevu na kultivační médium s úpravou, dekontaminací a určením počtu kolonie tvořících jednotek na objem vzorku.

Tato norma se používá pro vzorky vody, u kterých je stanovení přítomnosti mykobakterií a jejich kvantifikace nutná nebo vhodná:

- pro teplou vodu používanou k osobní hygieně zaměstnanců v průmyslu a v podnikatelské činnosti, a v domácnostech;
- pro studenou a teplou vodu pro speciální účely ve zdravotnictví (například pro vodu pro oplach endoskopů); pro jinou vodu používanou ve zdravotnických zařízeních jako voda oplachová nebo pro hygienu;
- pro vodu používanou pro rekreační nebo kosmetické účely;
- obecně pro jinou vodu s vysokým předpokladem potenciální expozice osob predisponovaných s porušenou normální funkcí respiračního traktu, orgánů a imunity.

Vzorek vody se přefiltruje pomocí filtračního zařízení přes membránový filtr, alternativně se odstředí do sedimentu. Filtr se důkladně vytřepe v kontejneru obsahujícím skleněné kuličky a sterilní destilovanou vodu pomocí třepačky. Po odstranění filtru sterilní pinzetou je výluh dekontaminován. Sediment je po dekontaminaci inokulován na sérii kultivačních médií v Petriho miskách. Kultivace probíhá při třech teplotách. Kultury se počítají jednou týdně po dobu 9 týdnů. Hodnotí se počet narostlých kolonií.

NĚKOLIK POZNATKŮ Z TŘICETI LET V HYDROANALYTICE V ČR

Jan Vilímeček

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

PŘEBÍRÁNÍ MEZINÁRODNÍCH NOREM

V roce 1965 byly vydány Jednotné metody chemického rozboru vod (JAM), které vznikly za spolupráce odborníků z VŠCHT, VÚV a tehdejšího Ústavu hygieny [1]. Publikované metody představovaly základ pro jednotnou praxi hydroanalytických laboratoří v tehdejší ČSSR. Od poloviny 70. let pak byly vydávány normy řady ČSN 83 0520 [2] pro fyzikálně chemický rozbor pitné vody (celkem 46 částí). Od roku 1980 začaly vycházet normy řady 83 0530 [3] pro oblast povrchové vody (celkem 50 částí) a od roku 1984 řada norem 83 0540 [4] pro odpadní vody (31 částí). Vyšlo také několik částí řady norem 83 0550 [5] pro rozbor kalů. Některé normy byly samozřejmě poplatné době svého vzniku z hlediska používaných chemikálií a instrumentace. Proto bylo po roce 1989 přistoupeno k přebírání mezinárodních norem řad ISO a EN pro analytiku vody a dalších materiálů hydrosféry. Všechny hydroanalytické normy byly přeřazeny do třídy 75 a postupně bylo během 90. let převzato přes sto mezinárodních norem. Od roku 1997 je ČR členem Evropského výboru pro normalizaci CEN, takže je povinná přebírat po vydání evropské normy EN do 6 měsíců od vydání CEN. Přebírání a zavádění mezinárodních norem podpořilo i další rozvoj používané instrumentace, používání nových metod (CFA, IC, ICP, rozšiřování možností GC i HPLC) a přispělo tak ke srovnatelnosti výsledků českých hydroanalytických laboratoří i na mezinárodní úrovni. Samostatnou kapitolu pak představovalo uvádění norem v legislativě, kde někdy přehnaný důraz na tzv. referenční metody mohl představovat překážku pro rozvoj nových pokročilejších a produktivnějších metod.

ZABEZPEČENÍ ANALYTICKÝCH VÝSLEDKŮ

Pro zabezpečení kvality analytických výsledků se v oblasti analýzy vod již dlouhodobě prováděly okružní rozborů (zkoušení způsobilosti) organizované VÚV T.G.M., které se od začátku 90. let hodně rozvinuly jak do počtu účastníků, tak i rozsahu analyzovaných ukazatelů. Nově se objevila potřeba zavádět akreditaci hydroanalytických laboratoří jako dalšího nástroje QA/QC. Protože v roce 1991 ČIA ještě neexistovala a bylo jasné, že pro laboratoře by byla úplná akreditace v tomto období příliš finančně i prakticky zatěžující, bylo rozhodnuto založit „Akreditační středisko pro hydroanalytické laboratoře“ (ASLAB). Kromě požadavku na zavedení interního systému jakosti včetně vkládání kontrolních vzorků do sad zpracovávaných vzorků a vedení regulačních diagramů bylo požadováno i používání referenčních materiálů a všestranné zabezpečení metrologické návaznosti. Při vlastním posuzování laboratoří nešlo jen o posouzení předkládané dokumentace, ale při jednání s pracovníky se auditori snažili i odborně pomáhat s posuzovanými postupy. Výsledná podoba správného provádění daného stanovení byla výsledkem diskusí na pracovních setkáních posuzovatelů ASLAB, takže i při návštěvě jiného auditora nebyl požadován zásadně jiný přístup. S rozvojem činnosti Českého institutu pro akreditaci (ČIA) a postupným zaváděním požadavků na úplnou akreditaci do vodohospodářské legislativy se počet laboratoří posuzovaných ASLAB postupně snižoval. Pozdější záměr vytvořit z ASLAB externí akreditační středisko ČIA nebyl z různých důvodů naplněn.

ZABEZPEČENÍ KVALITY VZORKOVÁNÍ

Vzhledem k zásadnímu významu odběru vzorků pro platnost naměřených analytických výsledků vůči vzorkovanému objektu byl od roku 2002 společností CSLab spol. s r.o. zaváděn systém vnější kontroly vzorkování odpadních vod, jak byl požadován ve vyhlášce 293/2002 Sb. Porovnání odběrů vzorků odpadních vod se postupně rozvíjelo od vzorků typu B i se vzorky typu A a postupně i vzorky typu C. Přibývalo dále porovnání odběrů čistírenských kalů, pitných vod, povrchových vod, sedimentů a také pevných odpadů. Z diskuse na mezinárodních workshopech Eurachem věnovaných zkoušení způsobilosti jasně vyplynulo, že v Česku je prováděna kontrola vzorkování na nejvyšší možné úrovni, protože nikde jinde neprobíhá s tak hojnou účastí a na reálných matricích. Výsledky porovnání slouží také pro odhad nejistoty vzorkování sledovaných ukazatelů – viz příspěvek A. Nižnanské v tomto sborníku.

NOVÉ UKAZATELE ZAVÁDĚNÉ DO BĚŽNÝCH ANALÝZ

Velký rozvoj počtu sledovaných látek se během uplynulých 30 let týkal především organických sloučenin. S rozšiřováním spolupráce s jinými evropskými zeměmi, především s Německem v rámci Mezinárodní komise pro ochranu Labe (MKOL), se k nám dostávaly informace o nových, někdy dosti exotických látkách, které rozvíjející se analytické metody již tehdy dokázaly u našich sousedů zachytit. K prvním příkladům patřily haloethery (bis(dichlor)propylethery), které se vyskytovaly v odpadních vodách z výroby epoxidových pryskyřic v Německu i v ČR. Tyto látky byly stanovitelné na GC/MS, ale problém představovala příprava kalibračních standardů. Poměrně značné emise těchto látek do Labe byly díky velkému úsilí MKOL a českých i německých laboratoří postupně utlumeny a dnes se tyto látky vyskytují v Labi jen ve stopových koncentracích.

Daleko populárnější jsou mezi novými analyty léčiva a jejich metabolity. První zprávy o analýzách léčiv v odpadních vodách v Německu a velké budoucnosti tohoto zaměření se k nám opět dostaly z Německa ve druhé polovině 90. let [6]. Teprve s rozvojem analytické instrumentace, především technik LC/MS a LC/MS/MS, se analytika léčiv stala běžnou součástí nabídky špičkových hydroanalytických laboratoří. V současné době se běžně stanovuje řádově přes 100 léčiv a jejich metabolitů včetně hormonů a antibiotik. Současně s rozvojem těchto metod docházelo ke snižování mezí stanovitelnosti na desítky ng/l pro běžné látky. Nálezy těchto látek v povrchových, odpadních a případně pitných vodách představují velký problém pro hodnocení jejich účinků pro společenstva žijící v povrchových vodách a samozřejmě i pro člověka. Obdobná situace je v per- a polyfluorovaných látkách (PFAS), jejichž význam je zdůrazněn limity v nové směrnici EU 2020/2184 o jakosti vody k lidské spotřebě [7]. Samozřejmě dnes je již k dispozici řada variant hmotnostně spektrometrické detekce jako LC/QQQ (s trojitým kvadrupólem) nebo LC/Q-TOF (s vysokým rozlišením a přesnou hmotou), které umožňují další přesné charakterizace a stanovení řady látek (pesticidů a jejich metabolitů, drog, hormonů, nukleotidů apod.) v nejrůznějších matricích.

ROZVOJ SELEKTIVITY A CITLIVOSTI ANALYTICKÝCH METOD

Také u stanovení kovů a metaloidů docházelo postupně ke zvyšování citlivosti a selektivity používaných analytických metod. Zatímco na začátku 90. let převažovalo v hydroanalytických laboratořích stanovení kovů metodami plamenové AAS a AAS s grafitovou kyvetou, byly v řadě laboratoří postupně zaváděny optické emisní spektrometry s iontově vázaným plazmatem (ICP-OES). Kromě zvýšené selektivity došlo také k výraznému zvýšení produktivity práce, kdy se namísto proměřování jednotlivých kovů s příslušnou lampou s dutou katodou používalo sekvenční či simultánní stanovení ICP-OES, kdy k určení koncentrací všech kovů dochází během několika minut. Po roce 2000 se pak začíná rozšiřovat metoda ICP-MS, kdy se dále snižují meze stanovitelnosti různých kovů a lze dosahovat ještě lepší selektivity.

Tabulka 1 Srovnání typických mezí stanovitelnosti pro různé kovy a metaloidy metodami plamenové AAS, GF AAS, ICP-OES a ICP-MS v µg/l

Metoda/prvek	Plamen. AAS	GF AAS	ICP-OES	ICP-MS
Cd	50	0,5	2	0,1
Cr	100	1	5	1
Cu	20	5	20	5
Ni	25	2	7	1
Pb	50	1	20	1
Zn	50	---	10	10
As	---	1	7	1

ZVYŠOVÁNÍ PRODUKTIVITY A ROBOTIZACE NĚKTERÝCH METOD

Již v první polovině 90. let jsme se setkali s prvním typem přístroje, který robotickým způsobem nahrazoval řadu běžných operací prováděných lidskou silou – analyzátořem BSK₅. Postupný růst ceny lidské práce a také ubývání schopných lidských zdrojů dnes způsobuje zvýšený zájem o přístroje s robotickými manipulátory, které nahrazují značnou část lidské práce a umožňují v ušetřeném čase vykonávat jinou činnost. Několik příkladů bude uvedeno v přednášce. Dalším výrazným prvkem v rozvoji analytiky je také miniaturizace příslušné instrumentace, která obdobně jako u používaných počítačů umožňuje lepší využití laboratorních prostor.

AKTUÁLNÍ OTÁZKY HYDROANALYTIKY – MIKROPLASTY

Od roku 2017 se v mediálním prostoru začaly řešit otázky související s výskytem mikroplastů v životním prostředí a to především ve vodách a organismech žijících ve vodě. Z výstupů americké studie bylo zdůrazňováno, že v 72 % vzorků vody odebraných v Evropě byly nalezeny řádově jednotky mikročástic plastů v litru vody. Od té doby se postupně mikroplasty staly často frekventovaným výzkumným projektem a různé výsledky se objevují z různých stran. Poměrně střízlivý pohled do toho vnesla Světová zdravotnická organizace (WHO) v roce 2019 [8]. Závěry její studie Mikroplasty v pitné vodě jasně říkají, že nejsou žádné důkazy o významném nebezpečí mikroplastů pro lidské zdraví, daleko větší pozornost je třeba věnovat mikrobiálním patogenům a jejich eliminaci. Současně jsou mezi hlavními chybějícími nástroji pro získávání věrohodných dat k tomuto problému uvedeny normalizované metody pro odběr vzorků a analýzu mikroplastů.

V rámci ISO byla nejprve v roce 2018 zpracována technická zpráva o dosavadních znalostech a metodách použitelných pro vzorkování a analýzu mikroplastů. V roce 2020 pak byla založena pracovní skupina, která zpracovala první návrh normy ISO 5667-27 s názvem Vzorkování mikroplastů a vláken. V červnu 2021 pak vznikl další návrh ISO 5667-27 s názvem Návod pro vzorkování mikroplastů ve vodě: pitná voda, povrchové vody, sladká voda, mořská voda, odtoky vyčištěné odpadní vody a surová odpadní voda. Velká pozornost je věnována jednoznačným definicím, co to vlastně mikroplasty jsou, jaké jsou jejich velikostní třídy apod. V roce 2021 byly připraveny první normy na analytiku mikroplastů s označením ISO 16094-1,2,3. Část 1 se věnuje definicím a vzorkování mikroplastů (kritizovaná duplicita s ISO 5667-27). V části 2 jsou popsány metody vibrační spektroskopie pro analýzu mikroplastů v pitné a podzemní vodě, část 3 se pak věnuje termoanalytickým metodám pro vody s nízkým obsahem nerozpuštěných látek (termální rozklad-GC-MS nebo pyrolyzér spojený s GC-MS). Příslušné normy by mohly být přijaty do cca roku 2024 a pak bude možné zahájit rutinní sledování mikroplastů s podloženými závěry. Do té doby se bude muset vyřešit ještě mnoho složitých otázek, např. vybavení laboratoří i personálu prostory, zařízení a oblečením bez mikroplastů. Velký problém může představovat také odběr vzorků, kde se zatím u povrchových vod předpokládá odběr pomocí sítí z plochy cca 1000 m², u vzorků pitné vody filtrace cca 1000 litrů vody a u surové odpadní vody filtrace 100 litrů vzorku. Přijetím výše uvedených norem se uzavře období měření výsledků bez jednoznačné srovnávací základny a na základě věrohodných výsledků bude možné přijímat závěry o skutečné přítomnosti mikroplastů ve vodách.

ZÁVĚR

Během minulých třiceti let došlo v české hydroanalytice k velkému vývoji jak na poli rozvoji metod a rozšiřování stanovovaných ukazatelů, tak i na poli zajištění platnosti a prokazování kvality analytických výsledků. Tento vývoj nikdy neskončí a doufejme, že bude pokračovat v obdobném měřítku i nadále.

SEZNAM LITERATURY

- [1] Hoffmann, P., Havránek M., Čuta, J., Chalupa, J., Maděra, V., Hamáčková, J., Kohout, M: Jednotné metody chemického rozboru vod. SNTL Praha 1965.
- [2] ČSN 83 0520 (1-46). Fyzikálně chemický rozbor pitné vody. Vydavatelství ÚNM, Praha 1978.
- [3] ČSN 83 0530 (1-50). Chemický a fyzikální rozbor povrchové vody. Vydavatelství ÚNM, Praha 1980 - 82.
- [4] ČSN 83 0540 (1-31). Chemický a fyzikální rozbor odpadních vod. Vydavatelství ÚNM, Praha 1984 - 88.
- [5] ČSN 83 0550 (1-5). Chemický a fyzikální rozbor odpadních vod. Vydavatelství ÚNM, Praha 1979.
- [6] Wilken, R.-D.: osobní sdělení, 1998.
- [7] Směrnice Evropského parlamentu a rady (EU) 2020/2184 ze dne 16. prosince 2020 o jakosti vody určené k lidské spotřebě.
- [8] Microplastics in drinking-water. World Health Organization, 2019.

KONTROLOVANÝ PROCES PŘEMĚNY BIOODPADU NA ORGANICKÉ HNOJIVO

Zdenka Boháčková

VODÁRENSKÁ AKCIOVÁ SPOLEČNOST, a.s., získala svůj první patent na unikátní výrobu zemědělského hnojiva s názvem KSP organické hnojivo.

Cílem projektu byla materiálová transformace kalů na organické hnojivo s možností zachování organického podílu (60%), zachování dusíku zachování fosforu a zachování vápníku.

Zajištění dostatečného množství organické hmoty v půdě je jedním ze základních předpokladů ochrany proti erozi a podpory zvětšení schopnosti půdy zadržovat vodu. Skutečný obsah organické hmoty v půdě je závislý na dodržování pravidel správné zemědělské praxe (příprava a ochrana půdy, osevní postup) a také na doplňování organické hmoty formou organických hnojiv. Jednou z možností organického hnojení, které může doplnit nebo částečně nahradit tradiční, v České republice nedostatečné zdroje (hnůj, kejda), jsou kaly z ČOV nebo komposty vyrobené z biologicky rozložitelných odpadů.

Kaly z čistíren odpadních vod (ČOV) jsou již tradičně zdrojem organické hmoty, základních živin a mikroprvků pro zemědělskou půdu. Mimo jiné obsahují významné množství fosforu, který je pro potřeby hnojení získáván s nemalými dopady na životní prostředí a z hlediska udržitelného rozvoje je vnímán jako jeden z prvků, který je třeba využívat a navracet ke spotřebě řešení několika problémů:

- nedostatek kvalitní půdy v České republice
- nedostatečné zadržování vody v půdě
- využít čistírenské kaly, které vznikají jako odpad mechanického a biologického čištění na čistírnách odpadních vod.

V posledních letech došlo k úpravě legislativy týkající se nakládání s kaly z ČOV. Zásadní změnou byla novelizace znění zákona č. 185/2001 Sb., o odpadech a dále vyhláška č. 382/2001 Sb., o podrobnostech použití upravených kalů na zemědělské půdě byla nahrazena vyhláškou č. 437/2016 Sb., o podmínkách použití upravených kalů na zemědělské půdě. Vyhláška 437/2016 Sb. vyšla 23. 12. 2016 – pro přechodné období tříleté. Základním předpokladem pro použití kalů k přímé aplikaci na zemědělské pozemky je jejich hygienizace. Neupravený kal není možné na zemědělské pozemky použít a je tedy nutné využít jiného způsobu úpravy nebo nakládání, např. kompostování nebo anaerobní digesce, které musí probíhat jako řízený proces se zajištěním hygienizace (případně hygienizaci provést v samostatném zařízení).

Další podmínkou pro použití kalů je obsah rizikových prvků. Jejich množství ovlivňuje další využití kalů a je zásadní i pro aplikaci na zemědělskou půdu. Proto byl v případě aplikace stanoven limit pro obsah rizikových prvků (mg/kg) a také množství limit pro aplikaci kalů (t/ha), který nesmí být překročen, aby bylo vyloučeno nebezpečí kontaminace orné půdy. Dále nesmí být překročena koncentrace stanovených rizikových prvků v půdě, kam mají být kaly aplikovány.

Výše uvedené úpravy byly zaměřeny zejména na některé postupy při nakládání s kaly z ČOV mířící na zemědělskou půdu s cílem zajištění dostatečné ochrany životního prostředí. Byly upřesněny zejména postupy týkající se zajištění dostatečné hygienizace kalů, předávání kalů mezi jednotlivými subjekty (ČOV, oprávněná osoba – společnost nakládající s odpady, zemědělec) a zajištění ochrany životního prostředí při skladování kalů.

V rámci projektu VAS se podařilo tyto kaly vysušit, hygienizovat a vyrobit z nich směs s dalšími přísadami speciální granule, kterými lze hnojit zemědělskou půdu – KSP organické hnojivo.

Kaly jsou využity bezdopadovým způsobem a získané hnojivo umí zadržovat vodu a živiny v půdě. Organické složení pomáhá revitalizovat půdu. Výsledky výzkumných měření potvrdily, že nedochází ke znečišťování podzemních vod dusíkem nebo fosforem.

Závěrečný protokol registrace hnojiva Ústřední a kontrolní ústav zemědělský č.j. 031157/2020 6.3.2020

Chemické a fyzikální vlastnosti	Požadovaná hodnota		Výsledky analýz
Vlhkost v %	max.	10,0	5,42
Spalitelné látky ve vysušeném vzorku v %	min.	50,0	58,44
Celkový dusík jako N přepočtený na vysušený vzorek v %	min.	1,2	1,4
Celkový fosfor jako P ₂ O ₅ ve vysušeném vzorku v %	min.	1,8	2,15
Celkový draslík jako K ₂ O ve vysušeném vzorku v %	min.	1,0	1,28
Nevodorozpuštěný vápník jako CaO ve vysušeném vzorku v %	min.	5,0	5,32
Celkový hořčík jako MgO ve vysušeném vzorku v %	min.	0,5	0,66
Hodnota pH	od - do	6,0 -9,0	7,0

Rizikové prvky a látky	Požadovaná hodnota		Výsledky analýz
Arsen v mg As.kg ⁻¹ vysušeného vzorku	max.	20,0	4,67
Kadmium v mg Cd.kg ⁻¹ vysušeného vzorku	max.	2	0,83
Chrom v mg Cr.kg ⁻¹ vysušeného vzorku	max.	100	37,5
Měď v mg Cu.kg ⁻¹ vysušeného vzorku	max.	150	95,2
Rtuť v mg Hg.kg ⁻¹ vysušeného vzorku	max.	1,0	0,59
Molybden v mg Mo.kg ⁻¹ vysušeného vzorku	max.	20	3,41
Nikl v mg Ni.kg ⁻¹ vysušeného vzorku	max.	50	24,3
Olovo v mg Pb.kg ⁻¹ vysušeného vzorku	max.	100	30,4
Zinek v mg Zn.kg ⁻¹ vysušeného vzorku	max.	600	293
PAU ¹⁾ v mg.kg ⁻¹ vysušeného vzorku	max.	20	0,93

¹⁾PAU (Suma antracenu, benzo(a)antracenu, benzo(b)fluoranthenu, benzo(k)fluoranthenu, benzo(a)pyrenu, benzo(ghi)perylenu, fenanthrenu, fluoranthenu, chrysenu, indeno(1,2,3-cd)pyrenu, naftalenu a pyrenu.

Výsledky mikroorganismů Salmonella negativní nález, E.coli < 50 KTJ (kolonie tvořící jednoty).

Zjištěnými výsledky hnojivo vyhovělo limitním hodnotám rizikových prvků i limitním hodnotám obsahu mikroorganismů.

Máme vyřešeno ??

V roce 2019 Portál průmyslová ekologie zveřejnil polemiku na téma „Do jaké míry je současná kvalita čistírenských kalů riziková či neriziková pro půdu, podzemní vody a zdraví lidí....“.

Faktem je, že čistírenské kaly obsahují velké množství cizorodých látek, které známe a jejichž nebezpečí tušíme, ale obsahují také neznámé množství cizorodých látek, o kterých nevíme, protože je nehledáme nebo protože netušíme, jaké látky v procesu čištění odpadních vod vznikají.

Problematická mohou být například rezidua léčiv a jejich metabolity, hormony a další prostředky zdravotní a veterinární péče. Mechanismus chování těchto látek v odpadních vodách, v samotném procesu čištění a následně i v čistírenských kalech je vzhledem k rozdílným fyzikálně – chemickým vlastnostem těchto látek i jejich odlišné biologické rozložitelnosti velmi rozmanitý. Obvykle se jedná o velmi nízké koncentrace v řádech nanogramů, jejichž vliv na ekosystém a zdraví člověka nebyl dosud exaktně popsán.

Je třeba zvážit i potenciální rizika, která mohou přinášet zvýšené obsahy těch typů polutantů, které ve vyhláše sledovány nejsou. Kromě již uvedených „emerging pollutants“ to jsou např. polychlorované dibenzo-p-dioxiny a dibenzofurany (PCDD/F).

Nejnovější zpráva EurEau (Evropská asociace provozovatelů vodohospodářské infrastruktury) označuje kaly z ČOV za toxické a bez úpravy jako nepoužitelné pro aplikaci na zemědělskou půdu. Důvodem jsou nebezpečné per a polyfluorované látky, tzv. PFAS.

Výsledkem prokázané akumulace PFAS v čistírenských kalech je fakt, že při probíhající revizi EU kalové směrnice (86/278/EEC) bude stanoven limit pro PFAS (očekáváno od roku 2024).

KAUZA FALEŠNĚ POZITIVNÍCH VÝSLEDKŮ THM V PITNÉ VODĚ A JEJÍ DOPAD DO VODÁRENSKÉ, HYGIENICKÉ A LABORATORNÍ PRAXE

Radka Hušková¹⁾, František Kožíšek²⁾, Marek Michna³⁾

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

²⁾ Státní zdravotní ústav, Šrobárova 49/48, 100 00 Praha 10

³⁾ Ministerstvo zdravotnictví ČR, Palackého náměstí 375/4, 128 01 Praha 2

e-mail: radka.huskova@pvk.cz

ÚVOD

Na konci roku 2020 se obrátil starosta obce A na Státní zdravotní ústav (SZÚ) s žádostí o řešení situace s kvalitou pitné vody, kdy z důvodu vysokých nálezů trihalogenmethanů (THM) zakázala Krajská hygienická stanice užívat vodu v obci jako pitnou.

Dalším šetřením bylo zjištěno, že vysoké nálezy THM nejsou pouze v této obci A, ale i v jiných vodovodech, kde dodavatelem výsledků je stejná akreditovaná laboratoř L.

PROVĚŘOVÁNÍ VÝSLEDKŮ THM V IS PIVO V ROCE 2020

SZÚ prověřoval neobvyklé nálezy THM kontrolou výsledků v Informačním systému Pitná voda (IS PiVo). Bylo zjištěno, že se v několika desítkách malých vodovodů vyskytly abnormální hodnoty bromdichlormethanu (BDCM), který je do sumy THM započítáván. V roce 2020 bylo zjištěno 120 výsledků BDCM vyšších než 18,3 µg/l (= nalezené republikové maximum v roce 2019), z toho 19 nálezů bylo vyšších než 100 µg/l (maximum 361,5 µg/l). Tolik vysokých hodnot BDCM nebylo dosud v ČR nikdy zaznamenáno.

Vodovody s takto vysokými nálezy (jednalo se ve všech případech o malé vodovody, provozované většinou obcí) byly z větší části situovány do jedné oblasti České republiky, na rozhraní dvou krajů.

HYPOTÉZY PŘÍČIN NEOBVYKLÝCH VÝSLEDKŮ

Na základě zjištěných informací formuloval SZÚ tři možné hypotézy příčin neobvyklých nálezů THM, které prověřoval:

a) Hypotéza špatné provozní praxe: provozovatelé vodovodů změnili – k horšímu – způsob provozování vodovodů nebo nereagovali na změněnou kvalitu surové vody, takže došlo k nárůstu THM.

K prověření této hypotézy zajistil SZÚ prostřednictvím krajských hygienických stanic dotazníkovou akci u provozovatelů vodovodů se zvýšenými nálezy THM, pokud se týká změn v technologii místní úpravy vody, zejména změn způsobu desinfekce pitné vody. Dotazník také zjišťoval přesný druh a dodavatele chemických přípravků používaných k úpravě vody (kvůli další hypotéze). Z dotazníkové akce vyplynulo, že 5 provozovatelů, kde byly zjištěny zvýšené hodnoty THM, nakupuje vodu od velkých vodárenských společností a distribuuje ji bez další úpravy. Přitom žádný z těchto velkých výrobců pitné vody nezaznamenal neobvykle vysoké nálezy THM v jím dodávané vodě. Ani u menších provozovatelů, kteří si vyrábějí vodu sami, nebyly zjištěny nějaké změny v technologii úpravy nebo společně používaný chemický přípravek.

b) Hypotéza závadných chemických látek při úpravě vody: desinfekce vody použitím chlornanu sodného (NaClO) nevhodné kvality, s neobvyklým množstvím bromidů a bromovaných látek.

SZÚ zjišťoval, zda se nevyskytl nový distributor NaClO nebo některý ze stávajících distributorů dodává NaClO nevhodné kvality. SZÚ prověřil desinfekční činidlo používané v obci A, tedy možnost vnosu THM aplikací NaClO nevhodné kvality. Byly provedeny chlorační zkoušky s NaClO používaným v obci A a s místní vodou. Tyto zkoušky neprokázaly nevhodnou kvalitu používaného NaClO, ani nadměrnou tvorbu THM.

Shrnutím poznatků z dotazníků a výsledků testů s NaClO bylo vyloučeno, že by se mohlo jednat o nesprávnou provozní praxi nebo použití závadného chemického přípravku na úpravu vody.

c) Hypotéza laboratorní chyby: vyloučením dvou výše uvedených hypotéz zůstala hypotéza jediná, a to, že se jedná o laboratorní chybu, což podporovala skutečnost, že všechny zvýšené hodnoty THM (cca dvacetkrát vyšší ve srovnání s jinými laboratořemi) pocházejí z jedné laboratoře L.

K dalšímu důkazu podporující tuto hypotézu patří rozbor vody ze skupinových vodovodů, jejichž jednotlivé části provozují různí provozovatelé, kteří si zajišťují rozbor vody v různých laboratořích. Přestože kvalita vody by měla být v celém skupinovém vodovodu přibližně stejná (obsah THM se může v jednotlivých částech vodovodu mírně měnit v závislosti na době stagnace vody; tento rozdíl může být pouze v řádu jednotek µg/l), různé laboratoře zjistily ve skupinovém vodovodu významně odlišné výsledky od laboratoře L. Laboratoř L poskytovala vždy hodnoty násobně vyšší.

K prokázání této hypotézy přispělo srovnávací měření THM třemi dalšími akreditovanými laboratořemi a laboratoří L, které proběhlo v lednu 2021, kdy vzorky vody byly odebrány v cca 10 min. intervalech na stejném odběrném místě (laboratoř L však o paralelních odběrech jinými laboratořemi nevěděla). Dříve zjištěné informace a toto poslední srovnávací měření jednoznačně potvrdilo hypotézu laboratorní chyby.

Tab. 1 srovnávací měření THM

Lokalita obec A	laboratoř 1	laboratoř 2	laboratoř 3	laboratoř L
čas odběru	10:30-10:40	10:30-10:40	cca 8:00	cca 10:15
Jednotky	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l
bromdichlormethan	5,47	5,13	4,71	150,3
bromoform	0,41	0,59	0,6	2,8
dibromchlormethan	2,99	3,31	4,11	31,3
chloroform	10,54	10,12	7,75	53,8
Suma THM	19,41	19,15	17,2	238,2

Následně SZÚ informoval o zjištěních Ministerstvo zdravotnictví (MZ) a požádal ho o řešení situace.

AKTIVNÍ ROLE MZ V KAUZE FALEŠNĚ POZITIVNÍCH VÝSLEDKŮ THM V PITNÉ VODĚ

Násobnou korespondencí mezi MZ a laboratoří L, resp. jejím vedením, nedošlo k objasnění příčin vysokých hodnot THM. Zdálo se však nepochybné, že v laboratoři L selhaly vnitřní kontrolní mechanismy vyplývající ze statutu akreditované laboratoře. Nebylo také objasněno, o jaké období, ve kterém byly zvýšené výsledky THM poskytnuty zákazníkům, se jedná. Z historické řady výsledků se dalo usuzovat, že ke změně došlo nejpozději na jaře 2020.

MZ vyzvalo laboratoř L k několika konkrétním nápravným krokům.

Vedle toho si MZ vyžádalo odborné stanovisko VŠCHT k problematice vysokých nálezů THM v pitné vodě. Závěr tohoto stanoviska uvádí: „Z chemicko-technologického pohledu je obtížné, ne-li nemožné, vysvětlit, proč se v pitné vodě v lokalitě obce A vyskytují nárazově v roce 2020 neobvykle vysoké až extrémní koncentrace THM, když před tímto rokem byl při stejné kvalitě vody tento parametr v limitu. Podzemní voda v lokalitě obsahuje nízké koncentrace NOM (natural organic matters), běžné pro podzemní vody, které by nepostačovaly pro tvorbu tak vysokých koncentrací THM. Diskutabilní jsou i potřebné vysoké dávky chloru spojené se vznikem vysokých koncentrací THM. Podezřelý je i náhlý vznik vysokých koncentrací bromdichlormethanu na konci roku 2020, což by vyžadovalo prudký nárůst koncentrace bromidů v surové podzemní vodě, jejíž kvalita je jinak stálá.“

MZ dospělo k názoru, že poskytnuté podklady včetně odborného posudku VŠCHT jsou dostatečné pro vyhodnocení, že vysoké hodnoty THM nemohou být správné. Nestandardní hodnoty THM pořízené laboratoří L v roce 2020 jsou rovněž nedílnou součástí databáze informačního systému PiVo a pokud nejsou správné, byly by v budoucnu zdrojem chybných výsledků statistik, čímž by byly podstatně desinterpretovány reálné výsledky a stav kvality pitné vody v ČR, a to jak v případě zpráv o kvalitě vody pro EU či WHO, tak v případě výzkumných projektů, které z dat IS PiVo vycházejí. Mezi provozovateli vodovodů by rovněž vznikly pochybnosti o správnosti postupu orgánů ochrany veřejného zdraví, jejichž rozhodnutí se opírala o výsledky THM z laboratoře L.

Z výše uvedených důvodů se v březnu 2021 MZ rozhodlo sestavit auditní tým k provedení externího auditu v laboratoři L, který měl jednoznačně prokázat či vyvrátit případná pochybení laboratoře L.

EXTERNÍ AUDIT V LABORATOŘI L

Externí auditní tým byl pověřen Ministerstvem zdravotnictví, skládal se z 5 členů. Z toho byli 3 techničtí experti, 1 expert na systém managementu a laboratorní systém a vedoucí auditor. Audit proběhl začátkem května 2021 ve dvou dnech na místě v laboratoři L. Vybrané dokumenty si auditoři vyžádali předem. Cílem auditu bylo vyšetřit příčiny neobvyklých výsledků THM v pitné vodě a stanovit období, ve kterém byly tyto neobvyklé výsledky THM laboratoří L produkovány.

Prostředky k dosažení cíle auditu

- Provéřit dokumentaci k akreditované metodě stanovení THM; zda došlo k aktualizaci metody a kdy?
- Zda došlo ke změnám v nastavení přístroje, případně k výměně kolony plynového chromatografu?
- Provéřit dokumentaci přístroje používaného ke stanovení THM, servis, zásahy, kalibrace včetně primárních dat, regulační diagramy min. od r. 2019.
- Provéřit používané chemikálie včetně kalibračních a validačních standardů; jak je ověřována stabilita ředěných standardů?

- Provéřít organizační řád a politiku jakosti; byla problematika vysokých nálezů THM řešena např. v rámci porady laboratoře L? Byla provedena riziková analýza i pro metodu stanovení THM?
- Provéřít personální složky osob, které se podílely od r. 2019 včetně a podílejí v současnosti na analýze THM – při změně pověřených osob, zda proběhlo zaškolení, ověření dovedností, předávání informací apod.?
- Poslední reakreditace nebo dozorová návštěva ČIA – byla prověřována metoda stanovení THM?
- Provéřít výsledky okružních rozborů THM včetně primárních dat a záznamů; jaká je četnost? Zaměřit se na bromované THM.
- Vyžádat si úplný rozbor vody z lokalit s vysokými nálezy THM (zejména TOC, CHSK, turbiditu, konduktivitu, zbytkový volný chlor, sumu Ca + Mg, pokud jsou k dispozici huminové látky) za období od roku 2018.
- Při vertikálním auditu vzorků v laboratoři L zapsaných do IS PiVo prověřit a) vzorky s nejvyššími koncentracemi THM z různých lokalit; b) vzorky s obvyklými koncentracemi THM z různých lokalit (dohledat i příslušný regulační diagram a kalibrační křivku).
- Vyžádat si informace o zdroji/zdrojích vody v obcích s vysokými THM (voda podzemní, povrchová, technologie úpravy, používané chemikálie, voda nakoupená od jiné vodárenské spol. a od které, je nakupovaná voda dále hygienicky zabezpečována?).

Co bylo posuzováno

V rámci externího auditu byla posuzována kritéria, která dle uvážení auditorů mohla mít vliv na výsledky THM. Byly posuzovány kapitoly ČSN EN ISO/IEC 17025:2018: Pracovníci; Prostory a podmínky prostředí; Vybavení; Metrologická návaznost; Výběr, verifikace a validace metod; Vzorkování; Zacházení se zkušebními a kalibračními položkami; Technické záznamy; Vyhodnocení nejistoty měření; Zajišťování platnosti výsledků; Uvádění výsledků; Řízení dat a management informací; Řízení dokumentů systému managementu.

Dále byl proveden vertikální audit vybraných vzorků (jednak s vysokými nálezy THM a jednak s očekávanými hodnotami THM).

Co bylo zjištěno

Celkově externí audit identifikoval 7 závažných neshod:

1. Nebyl předložen (neexistoval) plán údržby zařízení ke stanovení THM.
2. Nebyly vedeny záznamy o údržbě zařízení, údržba nebyla doložena.
3. Četnost kalibrace byla v rozporu se Standardním operačním postupem metody (SOP) (četnost byla podstatně snížena).
4. Jednotlivé verze SOP neodpovídaly skutečnému období používání zařízení.
5. V cca 1/2 roku 2019 byla provedena rekonstrukce zařízení pro stanovení těkavých organických látek (TOL), včetně změny chromatografické kolony. Tato skutečnost nebyla zaznamenána v provozním deníku, byla potvrzena pouze ústně v rámci auditu. Neproběhla následná validace metody. Plnohodnotná validace proběhla až v únoru 2021 po servisním zásahu, který si laboratoř L vyžádala poté, co byla ze strany MZ upozorněna na chybné výsledky. Tím bylo ohraničeno období vydávání nesprávných výsledků.
6. Analytické schéma metody nebylo dodrženo jak v četnosti, tak v koncentračním rozsahu metody. Metoda nebyla dostatečně interně kontrolována.
7. V rámci diskuse bylo zjištěno, že vzorky s obsahem chloroformu nad 30 µg/l nebo suma THM nad 100 µg/l jsou pro další analýzu ředěny, vzorky do hodnot těchto koncentrací ředěny nejsou, i když lineární závislost byla ověřena pouze do hodnoty 10 µg/l.

Kromě identifikovaných neshod dali techničtí experti (techničtí auditoři) laboratoři L praktická doporučení.

Závěr externího auditu

Nejvýznamnější vliv na vydané výsledky měly neshody číslo 5. a číslo 6. Auditoři zjistili časové rozmezí, ve kterém mohlo dojít k nesprávné funkci různých součástí analytického přístroje, a tím mohlo být odhadnuto období, v průběhu kterého docházelo ke generování nesprávných výsledků. Analytický systém nebyl interně ani externě udržován. Při vertikálních auditech byla zjištěna významná fluktuace odezvových faktorů analytů v čase, která měla za následek nelineární průběh kalibračních křivek analytů v rozsahu 2–10 µg/l, korelační koeficienty kalibračních křivek byly nízké a tyto kalibrační křivky nebyly tedy vhodné pro vyhodnocení výsledků. Zpráva z auditu závěrem konstatovala, že výsledky THM vyprodukované laboratoří L v období od 9.7.2019 do 14.1.2021 byly nevěrohodné.

NÁSLEDNÉ KROKY

Detailní zpráva auditorů byla předána s ústním komentářem MZ. Následně MZ vyzvalo laboratoř L, aby podala informaci o provedených nápravných opatřeních a u ještě probíhajících opatření doplnění o termín plnění. Dále MZ nařídilo vydání opravných protokolů pro období, kdy byly vydávány nevěrohodné výsledky s výjimkou velmi nízkých výsledků THM (pod LOQ nebo THM do 10 µg/l).

Laboratoř L doložila zavedená a zaváděná nápravná opatření. Dále pro období, kdy byly vydávány nevěrohodné výsledky, provedla laboratoř L analýzu rizik, zaměřenou na negativní ovlivnění výsledků zákazníka a celkové hodnocení kvality vody. Na základě této analýzy rizik se laboratoř L rozhodla vystavit opravné protokoly za dané období pouze těm zákazníkům, kde byly vydány výsledky THM s koncentrací nad limitem daným vyhláškou č. 252/2004 Sb. U vydaných výsledků THM pod limitem uvedené vyhlášky vyhodnotila laboratoř L, že nedošlo k poškození zákazníka, přesto, že tyto výsledky v rámci analýzy rizik označila laboratoř L za nesprávné.

MZ se na konci roku 2021 opět obrátilo na skupinu externích auditorů, aby zpracovala stanovisko k předloženým důkazním dokumentům z laboratoře L o nápravných opatřeních a posoudila jejich adekvátnost.

Z dokumentů předaných MZ externím auditorům bylo možné konstatovat, že laboratoř L předložila nápravná opatření pro všechny zjištěné neshody v rámci provedeného auditu, akceptovala i doporučení auditního týmu, kdy doporučení nejsou závazná.

Rozsah opravných protokolů se laboratoř L rozhodla omezit analýzou rizik s možným dopadem na zákazníka (jednalo se o více než 250 protokolů). Obecně lze postup analýzy rizik vůči zákazníkovi akceptovat, ovšem nelze souhlasit s konstatováním, že nesprávný výsledek, byť byl vydán jako hodnota splňující limit vyhlášky, nemá negativní dopad na zákazníka. Takto ponechané hodnoty zkreslí statistické údaje daného vodovodu a sledovaných látek v celostátní databázi PIVO. Může se jednat o hodnoty zatížené jak negativní, tak pozitivní chybou. Zároveň tímto postupem nebylo splněno nařízení MZ k opravě protokolů.

NÁPRAVNÁ OPATŘENÍ

Při zjištění neshodné práce v akreditované laboratoři vyplývají nápravná opatření ze samé podstaty akreditace. Nutné kroky k nápravě byly projednány s účastníky v průběhu auditu a auditori – experti formulovali také doporučení, která laboratoř akceptovala a provedla. Realizaci nápravných opatření doložila laboratoř L následně MZ. Jedná se o kroky, které musí analytik realizovat, jako je např. linearita kalibrační křivky a měření v oblasti lineární kalibrace, provedení kalibrace v odpovídajícím rozsahu očekávaných koncentrací, návaznost výsledku analytu/ů na aktuální kalibraci, v případě zjištěné vyšší koncentrace analytu provést ředění vzorku a ověřit nejistotu tohoto ředění, průběžné prověřování funkčnosti přístroje (měření standardů), verifikace metody při významném zásahu do konfigurace přístroje (tím výměna chromatografické kolony rozhodně je), pravidelný servis přístroje, dostatečný zácvik analytiků a odborný dohled, atd. Dalším kontrolním prvkem může být i dříve zjišťovaná koncentrace analytu v dané lokalitě a porovnání vývoje kvality vody v základních parametrech. Jde o nastavení vlastního kontrolního mechanismu laboratoře, nastavení systému odborného vzdělávání apod., aby lidské (analytické) pochybení bylo minimalizováno.

ZÁVĚR

Ministerstvo zdravotnictví považuje situaci kolem vzniku a následného využití nesprávných výsledků za závažnou a zcela nepřijatelnou, neboť generací velkého množství nesprávných výsledků a jejich použitím při rozhodování orgánů ochrany veřejného zdraví došlo k poškození jména hygienické služby, dále byly zkresleny výsledky o kvalitě vody v ČR, které jsou dále interpretovány široké odborné i laické veřejnosti (Evropská unie, Světová zdravotnická organizace apod.).

Pro vykazování statistických údajů se MZ a SZÚ rozhodly veškeré výsledky THM vydané laboratoří L v inkriminovaném období 9.7.2019 – 14.1.2021 ze statistiky (z databáze IS PiVo) vyjmout i přesto, že nebyly vydány opravné protokoly. Jedná se řádově o tisíce hodnot. Jen při zpracování Zprávy o kvalitě pitné vody v ČR za rok 2020 bylo takto vyřazeno 2913 hodnot THM z vodovodů a 1250 hodnot THM z veřejných a komerčních studní.

Co tato kauza ukázala v praxi? Většina provozovatelů si abnormálně zvýšených nálezů THM pravděpodobně ani nevšimla, i když se zjištěné hodnoty pohybovaly třeba na desetinásobku řady předešlých výsledků. Kupodivu si někteří nevšimli ani toho, že výsledek jednoho z ukazatelů je v rozporu s hygienickým limitem, nebo alespoň podle toho nekonali – podle zákona měli provést opakovaný rozbor a šetřit příčinu překročení limitu. Je to proto, že se, jak bylo uvedeno výše, jednalo o malé vodovody, které provozují samy obce nebo fyzické osoby, jejichž vodárenská profesionalita je velmi nízká.

Určitou vinu zde mají i pracovníci hygienických stanic, kteří všechny došlé výsledky do databáze IS PiVo za svůj region tzv. verifikují (v databázi musí potvrdit, že výsledek kontrolovali). Řadě z nich nepřišly abnormální výsledky THM jako podezřelé, v některých nadlimitních případech ani nezjišťovali, zda byl proveden opakovaný rozbor – popř. se spokojili s opakovaným (a stejně vysokým) nálezem ze stejné laboratoře, který považovali za potvrzení nevyhovujícího stavu, i když ve stejném úplném rozboru vycházely výsledky volného chloru a CHSK-Mn nebo TOC obvykle nízké.

Zákazníci se zřejmě spokojili s tím, že výsledky poskytla akreditovaná laboratoř. Výše popsaná kauza by měla být poučením pro akreditované laboratoře, aby k takovým omylům nedocházelo. V případě laboratoře L se jednalo o významné riziko – selhání lidského faktoru.

VÝSKYT A PŘÍČINY ZVÝŠENÝCH KONCENTRACÍ CHLOREČNANŮ V PITNÉ VODĚ

Hana Jeligová, František Kožíšek, Filip Kotal, Daniel W. Gari, Alena Fialová

Státní zdravotní ústav, Oddělení hygieny vody, Šrobárova 49/48, 100 00 Praha 10, hana.jeligova@szu.cz

SOUHRN

Chlorečnany patří do širokého spektra látek, které vznikají v průběhu chemické dezinfekce pitné vody a které označujeme jako vedlejší produkty dezinfekce (VPD). S ohledem na toxické účinky byly spolu s chloritany a haloacetylovými kyselinami dle nové EU směrnice pro pitnou vodu 2020/2184 zařazeny mezi látky, jež budou muset členské země (vedle stávajících trihalogenmethanů (THM) a bromičnanů) začít od ledna 2023 regulovat. V ČR jsou však jak chloritany, tak chlorečnany regulovány již delší dobu (chloritany od roku 2004, chlorečnany od roku 2018 – oba ukazatele se sumární limitní hodnotou 200 µg/l), takže jsou s jejich sledováním, výskytem a řešením nedodržení limitních hodnot (LH) určité zkušenosti. Zatímco četnost nedodržení LH u chloritanů poklesla z počátečních cca 3 % na současných < 0,01 %, u chlorečnanů se pohybuje okolo 3 – 4 %, ale díky opatřením mírně klesá. Hlavním zdrojem chlorečnanů v pitné vodě je dezinfekce pomocí chlornanu sodného nebo vápenatého. SZÚ prováděl v letech 2019–2020 místní šetření ve veřejných vodovodech s výrazně nadlimitními nálezy chlorečnanů, z něhož vyplynulo, že hlavními příčinami nadlimitních nálezů chlorečnanů je použití chlornanu po uplynutí doby expirace nebo jeho skladování v nevyhovujících podmínkách, popř. neodůvodněné přechlorování vody, a že tyto problémy se týkají téměř výhradně malých oblastí s neprofesionální obsluhou. Nápravná opatření nejsou složitá, ani finančně náročná, ale provozovatelé musí být poučeni o správné provozní praxi.

KLÍČOVÁ SLOVA

chlorečnany, dezinfekce vody, chlornan, nápravná opatření, vedlejší produkty dezinfekce.

ÚVOD

Představy o kvalitě a bezpečnosti pitné vody se postupně vyvíjejí a mění v návaznosti na nové poznatky o výskytu chemických látek a mikroorganismů v pitných vodách a o jejich vlivu na zdraví. Tyto poznatky se pak následně promítají do legislativních požadavků, nicméně regulace některých látek, především směsí, je poněkud obtížná.

Mezi tyto látky spadají i vedlejší produkty dezinfekce vznikající v průběhu úpravy vody reakcí chemického oxidantu s přírodními nebo antropogenními organickými látkami, popř. s bromidy či jodidy, nebo rozkladem dezinfekční látky. Prvními látkami objevenými jako VPD byly v roce 1974 trihalogenmethany [1; 2], které byly i jako první regulovány. Ovšem časem se zjistilo, že VPD tvoří celá řada látek – dosud jich bylo objeveno více než 700 [3; 4] – a naskýtá se otázka, které zástupce této směsi s ohledem na možná zdravotní rizika regulovat [5].

Dosavadní legislativa pitné vody Evropské unie, tedy Směrnice rady 98/83/EC [6] dosud obsahovala pouze dva zástupce této směsi – THM celkem (suma chloroformu, bromoformu, dibromchlormethanu a bromdichlormethanu) s limitní hodnotou 100 µg/l a bromičnany s limitní hodnotou 10 µg/l. Novela směrnice z r. 2020 [7] však sledování VPD rozšiřuje o další látky – haloacetylové kyseliny, sumární ukazatel s limitní hodnotou 60 µg/l, chloritany a chlorečnany se shodnou limitní hodnotou 250 µg/l a s poznámkou („tam, kde se k dezinfekci vody určené k lidské spotřebě použije dezinfekční metoda, v jejímž důsledku vznikají chloritany/chlorečnany, zejména oxid chloričitý, použije se hodnota ukazatele 700 µg/l). Během přechodného období tří let od transpozice směrnice nejsou provozovatelé vodovodů povinni tyto nové ukazatele monitorovat, po jeho uplynutí však voda musí splňovat výše uvedené limitní hodnoty. Toto ustanovení se však jeví jako sporné, protože bez monitoringu nebudou provozovatelé vědět o případných problémech a potřebných nápravných opatřeních a nebudou mít žádné zkušenosti s tím, jak po uplynutí této doby na případné zvýšení koncentrace chloritanů či chlorečnanů reagovat. V ČR se při transpozici směrnice ale s přechodným obdobím na monitoring nových ukazatelů nepočítá.

Česká republika začala chloritany a chlorečnany regulovat již od roku 2004 (chloritany), resp. od roku 2018 (chlorečnany), takže má s jejich výskytem v pitné vodě již určité zkušenosti. Limitní hodnota pro sumu obou těchto látek je dána vyhláškou č. 252/2004 Sb. na pitnou vodu ve výši 200 µg/l [8], je tedy výrazně přísnější než limitní hodnota uvedená v nové evropské směrnici 2020/2184.

Chlorečnany se mohou v pitné vodě objevit z různých důvodů. V ojedinělých případech může jejich výskyt signalizovat chemickou kontaminaci surové vody průmyslovými odpady, ovšem zdaleka nejobvyklejší je, že se jedná o vedlejší produkt dezinfekce. Chlorečnany vznikají v pitné vodě stejně jako chloritany, tj. při použití oxidu chloričitého, ale v porovnání s nimi v nižší koncentraci [9]. Ještě v menší míře pak vznikají při dezinfekci

pitné vody ozonem, plynným chlorem či chloraminem. Naopak chlornan sodný nebo chlornan vápenatý se na tvorbě chlorečnanů podílí nejvíce [10; 11].

Jelikož voda je hlavní cestou expozice, může zvýšená koncentrace chlorečnanů v pitné vodě představovat určitá zdravotní rizika. Významný může být i jejich obsah v některých potravinách (např. zmražené zelenině nebo pivu), ale i ten vyplývá z používání chlorované vody při jejich zpracování a přípravě, případně se může jednat o rezidua z chlorové dezinfekce potravinářského zařízení [12].

Po požití jsou chlorečnany rychle vstřebány a distribuovány s nejvyšší koncentrací v plasmě, vyloučeny jsou poměrně rychle močí převážně ve formě chloridů. Zdravotní rizika jsou spojována hlavně s výsledky krátkodobých studií na potkanech, které prokázaly histologické změny štítné žlázy (hypertrofie, hyperplazie), stejně jako ovlivnění hormonů štítné žlázy. V jiných krátkodobých studiích byly prokázány změny hematologické (snížení počtu erytrocytů, snížený hematokrit, snížená koncentrace hemoglobinu aj.). Dvanáctitýdenní studie na lidských dobrovolnících (dávka chlorečnanů 0,36 µg/kg tělesné hm./den) žádné nežádoucí zdravotní efekty nezaznamenala [13; 12].

Zařazením chlorečnanů mezi povinně sledované ukazatele pitné vody v roce 2018 se v České republice (ČR) objevila řada překročení limitní hodnoty pro chlorečnany především u malých vodovodů. Z tohoto důvodu provedl SZÚ v letech 2019–2020 místní šetření, jehož cílem bylo ověřit, zda tyto nálezy byly pouze ojedinělé nebo se jedná o trvalý stav, zjistit příčiny zvýšených koncentrací chlorečnanů v pitné vodě a navrhnout opatření vedoucí k jejich snížení a následnému udržení tohoto parametru pod limitní hodnotou. V tomto příspěvku referujeme o výsledcích naší studie a obecně o výskytu chlorečnanů v pitné vodě v ČR.

METODIKA

Rutinní monitoring

Provozovatelé vodovodů pro veřejnou potřebu mají podle vyhlášky č. 252/2004 Sb. na pitnou vodu povinnost provádět rozbor pitné vody a zanechat získaný výsledek do národní databáze kvality pitné vody IS PIVO [14] v předepsaném elektronickém formátu. Právě tak jsou do této databáze zaneseny i výsledky kontrolních rozborů prováděných KHS (tvoří méně než 5 % dat). Tento příspěvek představuje data za období 2018–2021.

Výběr míst pro šetření

Výsledky z prvních cca dvou let povinného monitorování chlorečnanů v pitných vodách ČR naznačily, že se jedná o problematický ukazatel. Již v r. 2018 (monitoring začal v polovině tohoto roku) bylo u tohoto ukazatele zaznamenáno cca 4,5% překročení limitní hodnoty, v roce následujícím pak bylo téměř totožné – ve výši cca 4,2 %.

Na základě vyhodnocení dat z databáze IS PIVO o koncentracích chlorečnanů v pitné vodě veřejných vodovodů a studní v ČR byly vytipovány ty z nich, kde v roce 2018 byly nalezeny hodnoty chlorečnanů vyšší než 400 µg/l. Z nich bylo následně vybráno 22 vodovodů s nejvyššími nálezy v oblasti Čech, kde byly odebrány vzorky v průběhu května 2019. Na tuto první etapu vzorkování navázala druhá etapa, která probíhala od září 2019 do června 2020. V ní bylo přihlédnuto k nízkým nálezům v některých lokalitách na jaře 2019, proto bylo opětovně odebráno pouze 16 problematických vodovodů, které byly doplněny o další 4 vodovody s nově zjištěnými mimořádně vysokými nadlimitními hodnotami chlorečnanů. Sledované vodovody zásobovaly průměrně cca 700 obyvatel, nejvíce pak 3 356 obyvatel.

Odběr vzorků a místní šetření

Na místě byl proveden odběr vzorků a stanovení volného chloru. Vzorkování probíhalo buď na kohoutku u spotřebitele, nebo pokud se podařilo zajistit součinnost provozovatele vodovodu, také na úpravně vody. V tom případě bylo za přítomnosti provozovatele též provedeno místní šetření se zaměřením na zdroj vody, technologii úpravy, způsob dezinfekce a specificky na způsob přípravy a manipulace s roztokem chlornanu (ve všech případech byl k dezinfekci vody použit chlornan sodný).

Analytické metody

Vzorky pitné vody byly odebírány do 25 ml polypropylenových vzorkovnic s obsahem 100 µl 0,1 M hydroxidu sodného pro fixaci chlornanu a chlazené převezeny do laboratoře.

Měření volného chloru bylo provedeno na místě přenosným kolorimetrem Hach při vlnové délce 510 nm metodou using N,N-dialkyl-1,4-phenylenediamine podle ISO 7393-2 [15].

Stanovení chlorečnanů bylo prováděno na iontovém chromatografu DIONEX ICS 5000 s chlazeným autosamplermem. Separace probíhala na koloně Dionex IonPac AS19 4 x 250 mm při 30 °C s gradientovou elucí roztokem KOH jako mobilní fází [16]. Na kolonu bylo nastříkováno 250 µl vzorku vody. Pro detekci byl použit vodivostní detektor. Samotné vyhodnocení bylo provedeno metodou kalibrační křivky pomocí softwaru Chromeleon.

Použité chemikálie: roztok chloritanu sodného 1000 mg/l (Chromservis), roztok chlorečnanu sodného 1000 mg/l (Chromservis a P-Lab), roztok bromičnanu sodného 1000 mg/l (Chromservis a P-Lab), ethylendiamin p. a., 0,1 N hydroxid sodný p. a.

Statistická analýza

Hodnoty chlorečnanů naměřené pod hodnotou meze stanovitelnosti laboratorní metody jsou nahrazeny ½ této hodnoty. U chlorečnanů byl použit dekadický logaritmus původních hodnot. V obou případech byl při výpočtech použit model cenzorované lineární regrese, kde závislá proměnná je logaritmus chlorečnanů a jako vysvětlující proměnná je jednotlivý měsíc nebo logaritmus počtu obyvatel. Pro následné porovnání byl použit Bonferroniho test mnohonásobného srovnávání, testování na hladině významnosti 5 %. V grafech jsou zobrazeny výstupy z tohoto modelu.

VÝSLEDKY

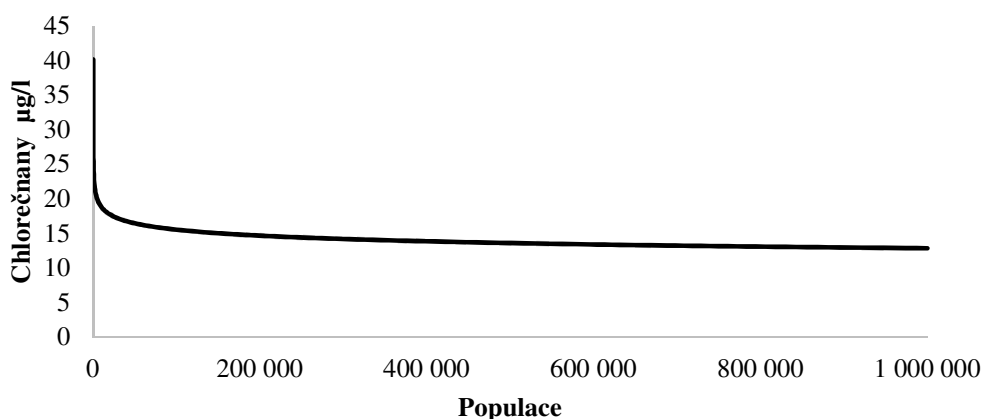
Výsledky z rutinního monitorování kvality pitné vody

Výsledky monitorování chlorečnanů v letech 2018–2021 jak v malých (do 5 000 zásobovaných obyvatel), tak velkých (nad 5 000 zásobovaných obyvatel) zásobovaných oblastech jsou uvedeny v tabulce 1.

Tabulka 1. Nálezy chlorečnanů v pitných vodách ČR v letech 2018–2021 (zdroj: databáze IS PIVO).

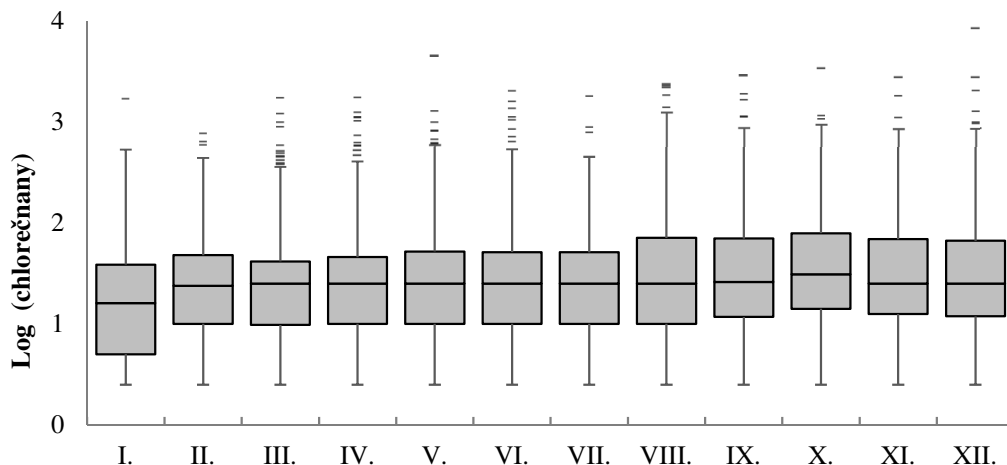
Rok	Počet zásobovaných obyvatel	Počet stanovení	Počet překročení limitní hodnoty	Nalezené maximum (µg/l)	Medián (µg/l)	Počet stanovení <LOQ
2018	≤ 5000	1858	102	2885	25	714
	> 5000	492	3	400,8	25	227
	Celkem	2350	105			
2019	≤ 5000	4583	248	3360	25	1691
	> 5000	1429	8	719	17	591
	Celkem	6012	256			
2020	≤ 5000	4563	191	8380	25	1634
	> 5000	1505	6	365,2	18,3	506
	Celkem	6068	197			
2021	≤ 5000	4688	205	5290	39	1729
	> 5000	1499	5	379	20,6	573
	Celkem	6187	210			

Je patrný výrazný rozdíl mezi malými a velkými zásobovanými oblastmi jak do počtu překročení limitní hodnoty (v r. 2020 4,18 % u malých, resp. 0,40 % u velkých zásobovaných oblastí), tak co se týká nalezeného maxima. Protože tento rozdíl v podílu počtu překročení limitní hodnoty je statisticky významný pro všechny roky ($p < 0,001$), můžeme konstatovat, že oblasti s nižším počtem zásobovaných obyvatel jsou na tom v porovnání s velkými oblastmi výrazně hůře. Vztah mezi velikostí zásobované oblasti a koncentrací chlorečnanů ukazuje dále obrázek 1. Příčinami tohoto jevu se zabýváme dále v Diskusi.



Obr. 1. Výskyt chlorečnanů v pitné vodě – 2018 až 2020 – vztah mezi koncentrací a velikostí vodovodu (počtem obyvatel).

Zajímalo nás, zda roční období, resp. klimatické podmínky mají nějaký patrný vliv na výskyt chlorečnanů v pitné vodě. Proto je na obr. 2 ukázán výskyt chlorečnanů v průběhu roku podle jednotlivých měsíců (souhrnná data 2018–2020; kompletní data za rok 2021 nebyla v době statistického zpracování k dispozici). Z grafu vyplývá, že v průběhu roku nejsou v nalezených hodnotách výrazné výkyvy, statisticky významně nižší lednové koncentrace se liší od všech ostatních měsíců s výjimkou března a statisticky významně vyšší jsou koncentrace chlorečnanů mezi srpnem až listopadem s říjnovým maximem.



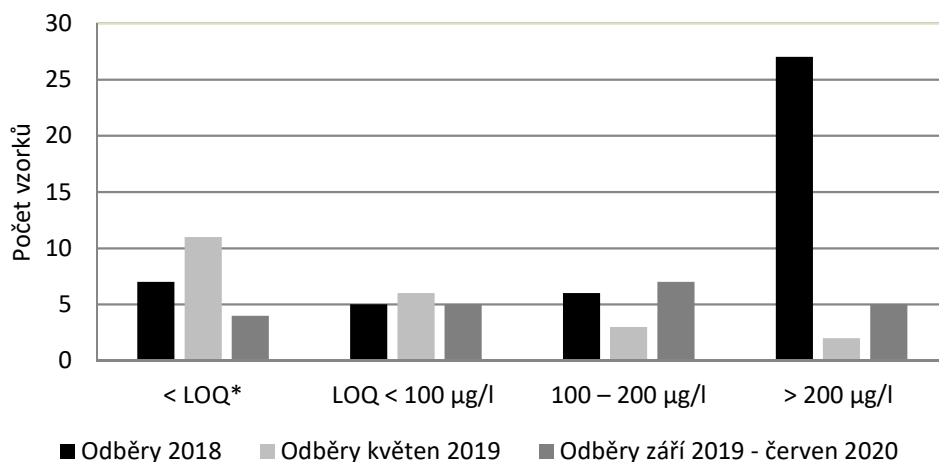
Obr. 2. Výskyt chlorečnanů v pitné vodě v závislosti na měsíci odběru (souhrnná data 2018–2020).

Výsledky místního šetření

V květnu 2019 bylo vyšetřeno 22 vzorků pitné vody z 22 vodovodů. Přestože při provozních kontrolách v roce 2018 byly ve všech sledovaných vodovodech nalezeny koncentrace chlorečnanů převyšující 400 µg/l (s maximem téměř 3 000 µg/l), při květnových odběrech byly nalezeny koncentrace nad 200 µg/l s maximem 3 700 µg/l pouze u dvou vzorků. Další tři vzorky měly obsah chlorečnanů v intervalu 100 – 200 µg/l, šest vzorků do 100 µg/l a u jedenácti vzorků se koncentrace chlorečnanů nalézaly pod mezí stanovitelnosti.

Ve druhé etapě vzorkování, která probíhala od září 2019 do června 2020, bylo vyšetřeno 36 vzorků pitné vody z 20 vodovodů; jeden vodovod byl vzorkován 2x, některé vodovody na více místech – v tom případě uvádíme ve výsledcích hodnoty naměřené na kohoutku u spotřebitele. Koncentrace chlorečnanů ležely pod mezí stanovitelnosti ve 4 případech. 5 vzorků mělo obsah v intervalu do 100 µg/l a 7 v intervalu 100 – 200 µg/l. U 5 vzorků byly nalezeny koncentrace nad 200 µg/l s maximem 736 µg/l. Graficky jsou výsledky znázorněny na obrázku 3.

Jen u jednoho vodovodu byly zjištěny nadlimitní hodnoty chlorečnanů v obou etapách vzorkování.



* LOQ hodnota pod mezí stanovitelnosti

Obr. 3. Histogram nálezů chlorečnanů ve vzorcích pitné vody odebraných v rámci místního šetření (2019–2020) a pro srovnání nálezy chlorečnanů ze stejných vodovodů v roce 2018.

Provozovatelé vodovodů, se kterými jsme se v průběhu našeho šetření setkali, se potýkali s různými provozními nedostatky, které byly příčinou nevyhovujícího stavu. Tyto lze rozdělit do několika skupin:

1) Nevyhovující kvalita chlornanu byla zjištěna v deseti případech. Jednalo se buď o jeho stáří (použití po uplynutí doby expirace), nebo o použití roztoku, který svou kvalitou nesplňoval požadavky normy EN 901 [17] už v době dodání. Tato norma jako jedno z kritérií čistoty produktu mj. uvádí, že obsah chlorečnanu sodného nesmí v době dodání výrobcem překročit 5,4 % aktivního chloru a musí být bez viditelných usazenin a suspendovaných látek. (Jen pro ilustraci, pokud budeme dávkovat roztok chlornanu s obsahem chlorečnanu odpovídajícím 5,4 % aktivního chloru v dávce 1 mg aktivního chloru/l, vnos chlorečnanů bude činit 54 µg/l.)

2) Vysoké dávky chlornanu zapříčinily nevyhovující výsledky ve čtyřech případech (v jednom případě koncentrace volného chloru v pitné vodě činila dokonce 0,5 mg/l); po úpravě dávkování chlornanu však již výsledky analýz odpovídaly požadavkům vyhlášky. V jednom z těchto čtyř případů se jednalo o aplikaci nevhodné technologie úpravy vody (odstraňování přirozeně přítomných amonných iontů z podzemní vody pomocí superchlorace a jejich konverze na chloraminy s následným odstraněním pomocí aktivního uhlí), ve dvou případech pak nebylo dávkování chlornanu úměrné množství vyráběné vody.

3) V dvanácti případech nebyla příčina zvýšených hladin chlorečnanů v pitné vodě nalezena. Koncentrace chlorečnanů u nově provedených rozborů ležely pod stanoveným limitem 200 µg/l a provozovatel nám nesdělil žádné skutečnosti, ze kterých by bylo možné vyvozovat příčiny vysokého nálezu či nálezů v roce 2018.

Ve dvou z těchto případů nás však provozovatelé upozornili na další skutečnost, kterou nebylo možné během našeho šetření odhalit, ale která může být dalším rizikovým faktorem pro zvýšenou tvorbu chlorečnanů v roztoku chlornanu sodného. Když roztok (ať koncentrovaný nebo ředěný) chlornanu sodného v zásobníku dochází, lze někdy na dně pozorovat bělavý sediment. Analýza tohoto sedimentu po odpaření pomocí rentgenové difrakce ukázala, že obsahuje převážně (více než 80 %) uhličitán vápenatý (kalcit), v menší míře pak chloriduhličitán hořečnat-sodný (northupit). Uhličitán vápenatý vzniká reakcí vápenatých iontů obsažených v roztoku chlornanu a oxidu uhličitého ze vzduchu v prostředí koncentrovaného hydroxidu sodného. Při promíchání pak již zbylý chlornan nemá podobu žlutozeleného čirého roztoku, ale „špinavého mléka“.

V jednom případě, kdy provozovatel používal ředěný roztok chlornanu sodného, došlo ke snížení obsahu chlorečnanů v upravené vodě poté, co místní tvrdou pitnou vodu používanou k ředění nahradil vodou destilovanou. I když není znám možný mechanismus reakce, můžeme teoreticky předpokládat, že přítomnost zákalu ve formě uhličitánu vápenatého urychluje rozklad chlornanu a tvorbu chlorečnanů. Vzniklý sediment může také způsobit mechanické ucpání a následnou poruchu dávkovacího zařízení chlornanu sodného, jak nám ze své praxe rovněž potvrdilo několik provozovatelů.

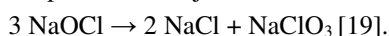
DISKUSE

V ČR je pitnou vodou z veřejných vodovodů zásobováno cca 95 % obyvatelstva. V r. 2019, tedy v době našeho šetření, bylo v ČR celkem 4 073 zásobovaných oblastí (veřejných vodovodů), přičemž 3 285 z nich zásobovalo méně než 1 000 obyvatel, 517 zásobovalo 1 001–5 000 obyvatel a pouhých 271 více než 5 000 obyvatel [18]. Sto největších vodovodů tedy zásobuje přibližně 90 % populace zásobované z veřejných vodovodů. Z uvedeného vyplývá, že pro ČR je typický velký počet malých vodovodů. Zatímco ve velkých vodovodech je k dezinfekci vody používán především plynný chlor, v malých vodovodech a studních v naprosté většině případů převládá použití chlornanu sodného, jelikož se jedná o ekonomicky dostupný a technicky nepříliš složitý způsob dezinfekce.

Podobně jako se začaly po začátku monitorování v roce 2004 řešit problémy se zvýšenými nálezy chloritanů, začínají se od roku 2018 řešit problémy s vysokými koncentracemi chlorečnanů. Tyto problémy se nejčastěji nalézají v malých vodovodech, kde se k dezinfekci používá chlornan sodný a kde je neprofesionální obsluha vodovodu. První zkušenosti ukazují, že tyto problémy většinou nemívají složité řešení, což se odráží v postupném zlepšování situace – od roku 2018 do roku 2020 poklesla četnost nedodržení LH v malých zásobovaných oblastech z 5,49 % na 4,18 %.

Z výsledků místního šetření vyplynulo, že nadlimitní koncentrace chlorečnanů jsou nejčastěji způsobeny v důsledku použití starého či nekvalitního chlornanu. Provozovatelé často objednali velké balení, které pro ně bylo z finančního hlediska výhodnější, a toto vypotřebovali bez ohledu na dobu expirace. Naprostá většina z nich neměla ponětí o souvislosti mezi stářím chlornanu a chlorečnany, stáří chlornanu tedy nijak neřešili, právě tak jako nutnost skladování chlornanu v chladu a temnu.

Při práci s roztokem chlornanu je tedy potřeba jako prevenci vzniku chlorečnanů dodržovat určité zásady související s jeho nestabilitou. Roztok chlornanu sodného (a podobně se chová i roztok chlornanu vápenatého) totiž začíná záhy po vyrobení degradovat za vzniku chlorečnanů (asi z 90 %) a v menší míře také chloristanů a chloritanů podle následující reakce:



Jeho rozklad se zvyšuje za přístupu světla a s vyšší teplotou, je tedy potřeba dbát i na správné skladování roztoku. Při teplotě skladování 10 °C dojde za 24 hodin ke ztrátě aktivního chloru v množství asi 0,2 g/l, ale při

teplotě 30 °C již 3,0 g/l. Naopak snížením teploty o 5 °C se rychlost rozkladu sníží přibližně na polovinu [10]. Tento mechanismus je pravděpodobnou příčinou námi pozorovaných zvýšených hodnot chlorečnanů v období srpna až listopadu, jak ukazuje obr. 2. Svou roli hraje i přítomnost přechodných kovů (např. Ni a Cu), které mohou být v chlornanu přítomny jako stopová nečistota z jeho výroby.

U některých vodovodů byly výsledky námi provedených rozborů v pořádku, tj. ležely pod vyhláškou stanoveným limitem 200 µg/l, a provozovatel nám nesdělil žádné skutečnosti, z nichž by bylo možné vyvozovat příčiny vysokého nálezu či nálezů v roce 2018. Můžeme jen spekulovat, že důvodem mohlo být přechlorování vody těsně před odběrem (o jehož datu provozovatel věděl), aby vyšly dobře výsledky mikrobiologických ukazatelů, což se jeví jako menší zlo.

V ČR je na kohoutku u spotřebitele legislativně stanovena maximální přípustná limitní hodnota volného chloru ve výši 0,3 mg/l, s čímž souvisí i poměrně přísná limitní hodnota pro sumární ukazatel chloritany a chlorečnany ve výši 200 µg/l. Vzhledem k tomu, že mnoho evropských zemí je, co se týká možného obsahu chloru v pitné vodě, benevolentnější, vyvstává otázka, zda je tato poměrně nízká dávka volného chloru dostačující k zajištění mikrobiologické nezávadnosti pitné vody. Domníváme se, že ano, neboť, jak vyplývá z preventivního přístupu založeného na „water safety plans“ podle WHO [20; 21] a nově i EU směrnice 2020/2184, dezinfekce by měla být pouze jedním z kroků k zajištění zdravotně nezávadné vody.

Navíc data z IS PIVO dokládají, že tato relativně nízká maximální přípustná hodnota volného chloru u spotřebitele není v ČR příčinou většího počtu nadlimitních mikrobiologických nálezů. V roce 2020 byly ze všech vzorků vody odebraných z větších oblastí zásobujících více než 5 000 obyvatel překročeny limitní hodnoty mikrobiologických ukazatelů *E. coli* a intestinální enterokoky pouze v 0,06 %, resp. 0,15 %. V menších oblastech zásobujících do 5 000 obyvatel došlo k překročení limitu ukazatelů *E. coli* a intestinální enterokoky (v 1,3 %, resp. 2,16 %).

Ukazuje se tedy, že limitní hodnota volného chloru a z ní vyplývající limitní hodnota ukazatele pro chlorečnany a chloritany jsou v ČR nastaveny tak, že je zajištěna mikrobiologická nezávadnost pitné vody a zároveň jsou minimalizována i rizika chemická plynoucí ze vzniku chlorečnanů a chloritanů jako vedlejších produktů dezinfekce.

ZÁVĚRY

Požívání pitné vody s vysokou koncentrací chlorečnanů může pro spotřebitele představovat určité zdravotní riziko negativním ovlivněním štítné žlázy a některých hematologických parametrů. Zjištěné skutečnosti, které pocházejí z laboratorních zvířecích experimentů, však momentálně nelze podpořit žádnými dlouhodobými humánními studiemi. Proto je potřeba jisté opatrnosti, čemuž odpovídá i v ČR legislativně stanovená limitní hodnota 200 µg/l, která je vzhledem k podobným účinkům chlorečnanů a chloritanů stanovena jako součtový ukazatel těchto dvou látek.

Zkušenosti z ČR ukazují, že chlorečnany vznikají ve významném množství při použití chlornanu sodného nebo vápenatého. Místním šetřením jsme zjistili, že hlavní příčinou kontaminace pitné vody chlorečnany je nevhodné zacházení s chlornanem sodným, užívaným k dezinfekci pitné vody především ve studních a malých vodovodech. Jako nápravná opatření se nabízejí níže uvedená řešení:

- 1) Roztok chlornanu sodného (vápenatého) je potřeba skladovat při nízkých teplotách, protože vyšší teploty urychlují jak pokles účinné látky (aktivního chloru), tak proces rozkladu chlornanu na chlorečnany a chloristany. Každým snížením teploty o 5 °C se rychlost rozkladu sníží přibližně o faktor 2 (čili na polovinu) [10]. Dále je nutné se vyhnout přímému působení slunečního záření. Problém se skladováním při nízké teplotě může nastat především v teplém období roku; proto se dokonce navrhuje skladování v klimatizovaném prostoru nebo chladicím boxu [11].
- 2) Kontrolovat pH skladovaného roztoku chlornanu i po naředění a udržovat ho nejlépe v rozmezí 12 až 13. Poklesne-li pH pod 11, tvorba chlorečnanů výrazně narůstá [19].
- 3) Naředit skladovaný roztok chlornanu na nižší koncentraci (co nejdříve po dodání), protože tvorba chlorečnanů a chloristanů závisí na koncentraci chlornanu a iontové síle roztoku – čím vyšší koncentrace, tím vyšší tvorba chlorečnanů. Když například zředíme dvoumolární roztok chlornanu na polovinu, rychlost tvorby chloristanů se sníží sedmkrát, když roztok naředíme desetkrát, tvorba se sníží 270x [10]. K ředění používat nejlépe destilovanou vodu, popř. vodu o nízké tvrdosti.
- 4) Používat co nejčerstvější roztok chlornanu, čili zkrátit dobu dodávek a mít menší zásoby. Vhodné je odebírat chlornan přímo od výrobce, aby nebyl před dodávkou skladován po neznámo dlouhou dobu a v neznámých podmínkách.
- 5) Při doplňování zásobníku dávkovače chlornanu nemíchat starý zbytek chlornanu s novým, ale zbytek starého chlornanu vždy zlikvidovat nebo použít na jiné účely (např. úklid).
- 6) K dezinfekci používat adekvátní dávku chloru; nedávkovat podle pravidla „čím více, tím lépe“.

Tato navržená opatření jsou jednak relativně dostupná, jednak nepředstavují velké finanční náklady, takže jsou dostupná a rychle implementovatelná i pro malé provozovatele. Jenom je potřeba je o problematice chlorečnanů a dostupných řešeních poučit a opakovaně edukovat.

PODĚKOVÁNÍ

Studie vznikla za podpory Ministerstva zdravotnictví ČR – koncepční rozvoj výzkumné organizace (SZÚ Praha, IN 75010330).

LITERATURA

- [1] Bellar, T. A., Lichtenberg, J. J., & Kroner, R. C. 1974 The occurrence of organohalides in chlorinated drinking waters. *Journal of American Water Works Association*, 66, 703-706.
- [2] Rook, J.J. Formation of haloforms during chlorination of natural waters. 1974 *Water treatment and examination*, 23, 234-243.
- [3] Boorman, G.A. 1999 Drinking water disinfection byproducts: review and approach to toxicity evaluation. *Environ Health Perspect*, 107(Suppl 1), 207-217.
- [4] Krasner, S.W., Weinberg, H.S., Richardson, S.D., Pastor S. J., Chinn R., Scrimanti M. J., Onstad G. D. & Thurston A. D. 2006 Occurrence of a new generation of disinfection byproducts. *Environ Sci Technol.*, 40(23), 7175-7185.
- [5] Richardson, S. D., Plewa, M. J. 2020 To regulate or not to regulate? What to do with more toxic disinfection by-products? *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 8(4), 103939.
<https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.103939> (accessed 28. September 2021).
- [6]] Směrnice rady 98/83/EC ze dne 3. listopadu 1998 o jakosti vody určené k lidské spotřebě. *Official Journal L 330*, 05/12/1998, 0032-0054.
- [7] Směrnice evropského parlamentu a rady (EU) 2020/2184 ze dne 16. prosince 2020 o jakosti vody určené k lidské spotřebě. *OJ L 435*, 23. 12. 2020, 1-62.
- [8] Vyhláška MZ ČR č. 252/2004 Sb., kterou se stanoví hygienické požadavky na pitnou a teplou vodu a četnost a rozsah kontroly pitné vody.
- [9] Al-Otoum F., Al-Ghouti M. A., Talaat A. A., Abu-Dieyeh M. & Ali M. 2016 Disinfection by-products of chlorine dioxide (chlorite, chlorate, and trihalomethanes): Occurrence in drinking water in Qatar. *Chemosphere*, 164, 649-656.
- [10] Stanford, B.D., Pisarenko, A.N., Snyder, S.A., Gordon, G. Perchlorate, bromate, and chlorate in hypochlorite solutions: Guidelines for utilities. *Journal AWWA*. 2011, 103 (6): 71–83.
- [11] Gordon, G., Luke, A., Bubnis, B. 1995 Minimizing chlorate ion formation. *Journal AWWA*, 87 (6), 97-106.
- [12] EFSA Panel on Contaminants in the Food Chain. 2015 Scientific Opinion on risks for public health related to the presence of chlorate in food. *EFSA Journal*, 13(6), 4135.
- [13] WHO. 2016 Chlorine Dioxide, Chlorite and Chlorate in Drinking-water. Background document for development of WHO Guidelines for Drinking-water Quality. WHO, Geneva.
- [14] Informační systém IS PIVO. Prosinec 2020.
- [15] ISO 7393-2:2017 Water quality – Determination of free chlorine and total chlorine – Part 2: Colorimetric method using N,N-dialkyl-1,4-phenylenediamine, for routine control purposes
- [16] ČSN. EN ISO 10304-4:1999. Jakost vod – Stanovení rozpuštěných aniontů metodou kapalinové chromatografie iontů - Část 4: Stanovení chlorečnanů, chloridů a chloritanů v málo znečištěných vodách
- [17] ČSN. EN 901:2013. Chemické výrobky používané pro úpravu vody určené k lidské spotřebě – Chlornan sodný
- [18] Zpráva o kvalitě pitné vody v ČR za rok 2019. SZÚ Praha, 2020.
http://www.szu.cz/uploads/documents/chzp/voda/pdf/monit/voda_2019.pdf
- [19] Snyder, S.A., Stanford, B.D., Pisarenko, A.N., Gordon G. & Asami M. 2009 Hypochlorite – An Assessment of Factors That Influence the Formation of Perchlorate and Other Contaminants. American Water Works Association (AWWA) and Water Research Foundation (WRF).
- [20] WHO. 2009 Water safety plan manual: Step-by-step risk management for drinking-water suppliers. WHO & IWA. <https://apps.who.int/iris/handle/10665/75141> (accessed 15. October 2021).
- [21] WHO. 2012 Water safety planning for small community water supplies: step-by-step risk management guidance for drinking-water supplies in small communities. World Health Organization.

ZAVEDENÍ STANOVENÍ VIRU SARS-COV-2 V ODPADNÍCH VODÁCH METODOU RT-QPCR V LABORATOŘÍCH PVK

Veronika Tomi, Kristýna Časarová, Barbora Podestátová, Lenka Vavrušková

Pražské vodovody a kanalizace, a.s.

ABSTRAKT

Po úspěšném zavedení stanovení legionel metodou qPCR v zejména teplých vodách rozšiřujeme v našich laboratořích metody molekulární mikrobiologie o stanovení viru SARS-CoV-2 v odpadních vodách. Jedná se o celosvětově využívaný způsob sledování pandemie covid-19, protože množství virové RNA koreluje s počty nakažených a zvyšující se koncentrace v odpadní vodě předznamenávají rostoucí epidemii. Pro sledování vývoje situace v některých pražských školách a domovech seniorů jsme využili metodiky vyvinuté na pracovištích VŠCHT Praha i VÚVeL Brno.

Po vypuknutí pandemie covid-19 začala sledovat výskyt viru v odpadních vodách řada vyspělých zemí. První studie proběhly v Nizozemí, kde byl detekován RNA virus v odpadní vodě jednoho města dříve, než byly detekovány jakékoliv klinické příznaky u obyvatel. [1]

Díky účasti PVK na grantovém projektu ARG Tech (poskytnutého agenturou TA ČR) jsme měli možnost od května 2020 sledovat vývoj metodiky stanovení viru SARS-CoV-2 v odpadních vodách kolektivem z Ústavu technologie vody a prostředí VŠCHT Praha. Cílem projektu byla původně identifikace technologií, které z čistírenských kalů nejlépe odstraní geny antibiotické rezistence a až později byl projekt rozšířen o monitoring přítomnosti původce onemocnění covid-19 v odpadních vodách. [2]. Vznikla kompletní akreditovaná metodika pro kvantitativní stanovení kopií virové RNA (cílové geny S a N1) v odpadních vodách na základě RT-qPCR. [18]

Bylo prokázáno, že lidé začínají virus ve stolici vylučovat několik dní před tím, než se u nich nákaza projeví. Minimálně 45 % pacientů s nemocí covid-19 vylučuje ve stolici ribonukleovou kyselinu (RNA) viru, ačkoliv vůbec nevykazují symptomy onemocnění a méně než 10 % také v moči. Někteří autoři uvádí, že se může jednat až o 100 % pacientů. [3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11]

Protože většina pacientů vyhledá lékařskou pomoc až při propuknutí vážnějších příznaků nemoci, mohou data získaná z odpadních vod indikovat vývoj epidemie až s dvoutýdenním předstihem oproti klinickým datům, a to i přesto, že pacienti s covidem-19 vylučují virovou RNA ve stolici později, než je detekovatelná v horních cestách dýchacích. [12, 13]

Opakovaně byla prokázána korelace mezi koncentrací virové RNA v odpadních vodách a daty z klinického testování, přestože se specifické množství virové RNA produkované jednotlivými pacienty může lišit až o několik řádů. [1, 3, 14, 15, 16, 17].

Doba, po kterou lze detekovat virus ve stolici se pohybuje od 14 do 21 dnů, ale může přesahovat i 30 dní. [3, 13]

Výsledky nicméně ukazují, že především v obytných oblastech (s více než 1000 obyvatel) data získaná z monitoringu odpadních vod velmi dobře korelují s epidemickou situací. [18]

Tato metoda je zcela nezávislá na ochotě nakažených podstoupit klinické testování, je výrazně levnější a umožňuje sledovat šíření nových mutací v dané lokalitě. Pomocí monitoringu lze získat objektivní data o vývoji epidemie, s předstihem odhalovat nová ohniska, identifikovat rizikové zóny a sledovat zasažení významných objektů. Získané údaje mohou využít orgány veřejného zdraví pro zintenzivnění klinického testování, což usnadní izolaci pozitivních případů. Nebo mohou indikovat opětovný výskyt viru v populaci, kdy se ještě nevyskytují klinické případy. Dále je lze použít k neinvazivnímu screeningu „těžko testovatelných“ komunit či k prokázání účinku alternativních politických opatření. [19, 20, 21]

Předpokladem je spolupráce mezi organizacemi provádějícími dohled nad odpadními vodami a odborníky v oblasti veřejného zdraví. I když byla formulována potřeba standardizace a optimalizace analytických protokolů, dodnes není v EU k dispozici žádný jednotný protokol pro stanovení SARS-CoV-2 a jeho variant v odpadních vodách.

Dne 17.3.2021 bylo Evropskou komisí vydáno Doporučení o systematickém monitorování výskytu SARS-CoV-2 v odpadních vodách a jejich sekvenování k včasnému odhalení nových variant. [22]

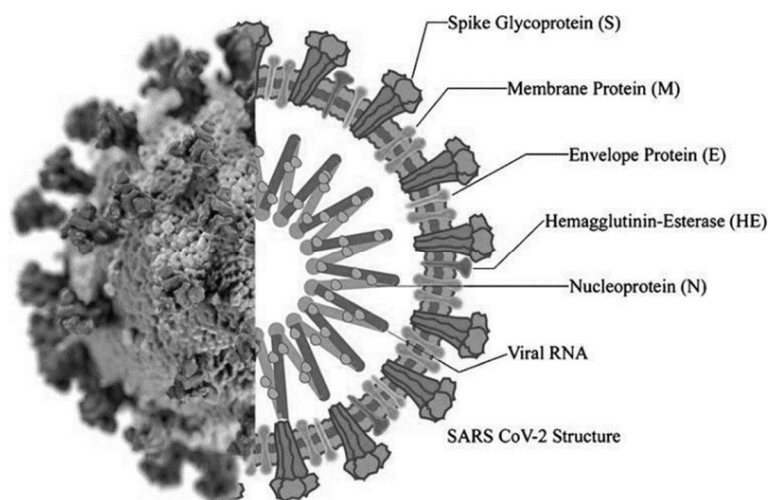
Národní systém dohledu se má vztahovat na významnou část obyvatelstva a měl být zaveden do 1.10.2021. Ministerstvo zdravotnictví určilo jako dohledový orgán, zabývající se ochranou veřejného zdraví, Státní zdravotní ústav (SZÚ). Sběr a testování vzorků odpadních vod se týká minimálně aglomerací nad 150 000 ekvivalentních obyvatel v pravidelném režimu podle epidemiologické situace (na referenčních místech minimálně 2x týdně). Analýza a sekvenace má probíhat za standardizovaných podmínek v akreditované nebo

certifikované laboratoři. Výsledky jsou sdíleny do jednotné elektronické webové platformy DEEP (Digital European Exchange Platform, EU Sewage Sentinel System for SARS-CoV-2) do úřadu HERA (Úřad pro připravenost a reakci na mimořádné situace v oblasti zdraví) s cílem maximálně přispět k predikci vývoje a nezbytných zásahů. Celý surveillance systém SARS-CoV-2 bude připravován tak, aby byl použitelný pro jakoukoliv podobnou situaci při prevenci přeshraničních hrozeb biologické povahy. Celostátní monitoring bude volně navazovat na již probíhající projekty.

V ČR v této oblasti proběhl kromě projektu ARG Tech společný projekt Výzkumného ústavu vodohospodářského T. G. Masaryka (VÚV TGM), Výzkumného ústavu veterinárního lékařství (VÚVeL), sdružení SOVAK a SZÚ, který sledoval přítomnost viru v nátocích 33 českých čistíren odpadních vod. [23]

Vznikl standardizovaný postup stanovení SARS-CoV-2 optimalizovaný na získání odpovídajícího výsledku schválený MZ ČR. [24]

Virus SARS-CoV-2 patří mezi koronaviry. Jejich název je odvozen od charakteristického uspořádání povrchových struktur lipidového obalu ve tvaru sluneční koróny (obrázek 1). Jedná se o jednovláknové RNA viry o velikosti kolem 120 nanometrů, jejich genom obsahuje cca 30 tisíc bází.



Obrázek 1 – Ilustrace struktury viru SARS-CoV-2 (upraveno dle Bolanoset al., 2020)

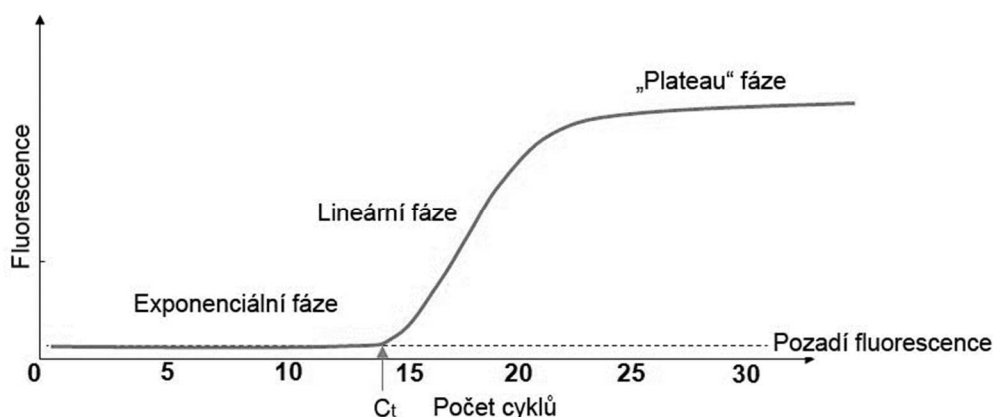
Stanovení přítomnosti viru SARS-CoV-2 se provádí metodou polymerázové řetězové reakce (PCR) jejíž zjednodušený průběh je uveden na obrázku 3.

PCR (polymerase chain reaction) je rychlá a přesná metoda zmnožení vybraného úseku DNA. [24] Množený úsek DNA je ohraničen (hybridizován) tzv. oligonukleotidovými primery, které si díky své komplementaritě přisedají právě ke koncům vybraného úseku. Od přisedlých primerů probíhá syntéza DNA. Při reakci je využíváno cyklických změn teplot, které umožňují denaturaci DNA, přisedání primerů (annealing) a prodlužování primerů (elongation). Samotnou syntézu provádí termostabilní DNA polymeráza. Kvantitativní (qPCR či real-time PCR) je možná díky standardní křivce na bázi externích standardů. Metoda je založena na klasické PCR s využitím speciálního cyklu, který při každém cyklu kontinuálně zaznamenává množství DNA. Detekce množství DNA je umožněna přítomností fluorescenčního substrátu, který se váže na přítomnou DNA. Fluorescence je vyzařovaná substrátem až po jeho navázání na DNA, tedy nikoliv volným substrátem. Hladina fluorescence substrátu navázaného na DNA je detekovaná detektorem a odráží množství přítomné DNA, tj. i množství výchozího templátu. Jako zdroj fluorescence se využívají například TaqMan sondy. Během PCR se sonda (probe) specificky váže mezi forward a reverse primery. Taq polymeráza, která podle templátového řetězce syntetizuje DNA, narazí na přisedlou TaqMan sondu a svou aktivitou ji rozloží. Tím se separuje molekula fluorochromu od zřašče a dochází k emisi fluorescence.

Průběh PCR reakce lze rozdělit do čtyř fází (obrázek 2):

1. fáze: Množství DNA a tím i fluorescence je nízká a nepřesahuje úroveň pozadí.
2. fáze: Průběh reakce je v této fázi exponenciální, syntéza DNA je již na takové úrovni, že intenzita fluorescence přesahuje úroveň pozadí a může být zachycena detektorem. Čím dříve vzrůstá fluorescenční signál, tím více templátu bylo použito v reakci a opačně. V této fázi se vyhodnocují naměřené výsledky.
3. fáze: Jedná se o lineární fázi. Množství templátové DNA je na takové úrovni, že v této fázi dochází ke strmému nárůstu fluorescence.

4. fáze: tzv. „plateau“ je fáze, kdy je sice přítomno obrovské množství templátové DNA, ale dochází ke spotřebování reagensů, a tak se kinetika reakce výrazně zpomaluje.

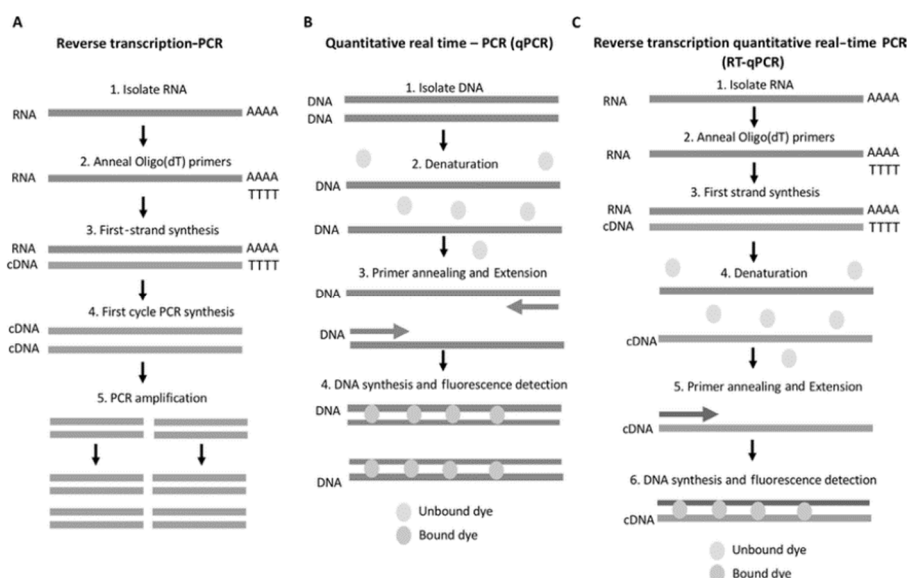


Obrázek 2 – Průběh PCR, jednotlivé fáze [27].

Po 40 cyklech se z 1 templátu DNA vytvoří teoreticky 1 925 000 000 kopií. Pracovní mez činí teoreticky jednotky kopií DNA, reálně desítky až stovky kopií DNA. Amplifikace s použitím PCR musí zahrnovat kontroly (negativní, pozitivní, interní).

Reverzní transkripce

U RNA virů je před samotnou kvantitativní polymerázovou řetězovou reakcí (qPCR) v cyklu nutno provést tzv. reverzní transkripci (RT). Jde o proces, při kterém dochází k přepisu mRNA (messenger, mediátorová RNA) do cDNA (complementary, komplementární DNA) za katalýzy reverzní transkriptázy. Technicky je RT podstatně náročnější než samotná amplifikace DNA. RNA se rychle degraduje účinkem ribonukleáz (RNáz), které jsou obecnými kontaminanty vzorků, pomůcek i chemikálií. RNázy jsou navíc termostabilní, nepoškodí je ani sterilizace autoklávním a aktivitu si zachovávají i po čištění materiálu některými denaturačními činidly. Aby se zabránilo degradaci RNA, ošetřují se pomůcky a roztoky inhibitory RNáz.



Obrázek 3 - Schematické porovnání RT-PCR, qPCR a RT-qPCR. (A) po izolaci RNA a jejím přepisu do cDNA pomocí reverzní transkripce následuje PCR amplifikace. (B) DNA je izolována a amplifikována, kvantifikace probíhá pomocí fluorescenčních sond. (C) RNA je izolována a před qPCR přepsána do cDNA pomocí reverzní transkripce. [26]

PCR laboratoř

PCR laboratoř má mít ideálně 3 oddělené místnosti, ve kterých probíhá zvlášť příprava vzorku, příprava master mixu, amplifikace a analýza nukleových kyselin (NA). Dále je třeba zajistit jednosměrný průchod laboratoří a vlastní set označených pomůcek pro jednotlivá stanoviště (reagencie ani pomůcky nelze mezi oblastmi přenášet, všechny mají pevně určeno své místo). Spotřební materiál se používá jednorázový a ihned po použití se likviduje. Detekce nukleové kyseliny mikroorganismů ve vzorku vody pomocí PCR vyžaduje dodržování zásad správné laboratorní praxe. Jedná se zejména o zamezení kontaminace amplifikačním produktem, zamezení kontaminace PCR izolovanou DNA/RNA a efektivitu práce (ergonomii). Cílem kontroly kvality je snížení pravděpodobnosti nesprávných výsledků (negativní i pozitivní izolační kontrola). K základnímu vybavení laboratoře molekulární mikrobiologie patří: real-time termocykler, (chlazená) centrifuga/filtrační aparatura, laminární/biohazardbox třídy II, PCR box pro přípravu mastermixu, (hluboko)mrazicí box, termoblok, fluorometr/UV-VIS spektrofotometr, termostat/inkubátor, vortexy, minicentrifugy, sady nastavitelných pipet.

V PVK jsme se inspirovali jak metodikou vyvinutou na VŠCHT Praha [18], tak metodikou VÚVeL [24] a zavedli metodu vhodnou pro provozní monitoring odpadních vod. Od května 2022 sledujeme v pravidelných intervalech vybrané školy, VŠ koleje, domovy seniorů a přítok/odtok na ÚČOV.

EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Odběr vzorků

K analýze se používají vzorky odpadních vod odebraných pomocí automatického vzorkovače. Většinou se jedná o 24 hodinové směsné vzorky, ale ve školách jsou odebírány vzorky 2 hodinové, naplánované tak, aby byla pokryta především „velká“ přestávka. Následně je 500 ml homogenizovaného vzorku přelito do sterilní PP vzorkovnice a uloženo do chlazeného boxu. Nejpozději do dvou hodin od odběru jsou vzorky dodány do laboratoře, kde jsou ihned zpracovány.

Zakoncentrování virových částic

Do 500 ml sterilní PP vzorkovnice s předloženým polyetylen glykolem (PEG) a chloridem sodným je odlito 350 g vzorku a mícháno až do úplného rozpuštění. Následně se vzorky inkubují na kývačce (40 ot./min) v chladničce do druhého dne. Souběžně se vzorky probíhá stejným postupem analýza sterilní demineralizované vody (negativní izolační kontrola).

192 g homogenizovaného vzorku je odlito do 250 ml centrifugační zkumavky a odstředěno. Po opatrném slití supernatantu je k peletě přidáno zbylých 192 g vzorku a znovu odstředěno. Po slití supernatantu je peleta opět odstředěna a supernatant opatrně odpipetován. Peleta je resuspendována pomocí 1,5 ml fosfátového pufru a po důkladném promíchání odstředěna. Pomocí pipety je odebráno 1,5 ml supernatantu, který se použije k izolaci.

Izolace nukleových kyselin

K izolaci RNA se používá komerční kit QIAamp Viral RNA Mini Kit (QIAGEN). Purifikované NA jsou eluovány do RNáze-free vody s přidávkou inhibitoru RNáz (200 U/ml). Poté následuje analýza PCR popř. lze eluát uložit do hlubokomrazicího boxu (-75 °C).

Reverzní transkripce-quantitativní polymerázová řetězová reakce v reálném čase (RT-qPCR)

RT a qPCR se provádí jednokrokově v reakčním objemu 20 µl. K detekci a kvantifikaci RNA viru SARS-CoV-2 byl vybrán cílový gen N1, který doporučuje CDC (Centers for Disease Control and Prevention) a WHO (Světová zdravotnická organizace). Primery a sondy od Geni Biotech jsou naředěny na konečnou koncentraci 20 µmol.

Přímý primer (forward, F) – gen N1, sekvence: 5'-GACCCCAAATCAGCGAAAT-3'

Zpětný primer (reverse, R) – gen N1, sekvence: 5'-TCTGGTTACTGCCAGTTGAATCTG-3'

Sonda (probe, P) – gen N1, sekvence: 5'-FAM-ACCCCGCATTACGTTTGGTGGACC-BHQ1-3'

Specifičnost primerů byla ověřena na pozitivní kontrole EURM-019 (synthetic single stranded RNA fragments of SARS-CoV-2, MerckLife Science), pozitivní izolační kontrole AccuplexSARS-CoV-2 (SeraCare, ASCO-MED) a Qnostics SARS-CoV-2Q Control (OK servis BioPro).

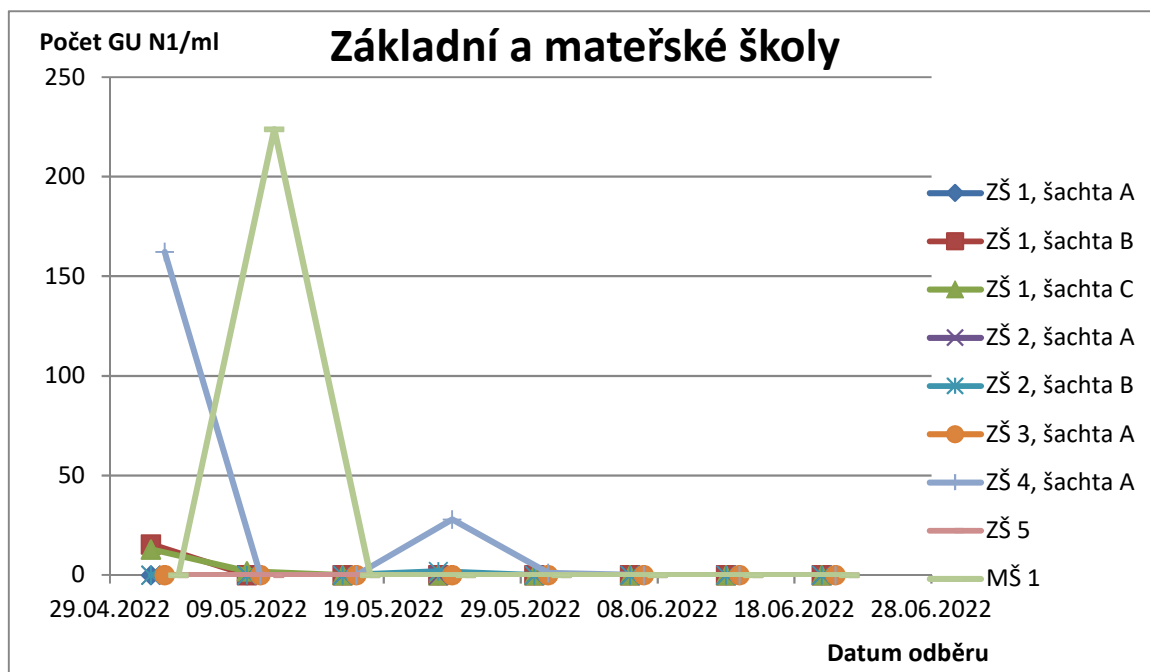
Reakční směs (Master mix OneStep ICP Elite RT-qPCR Kit od firmy Geni Biotech) obsahuje OneStep ICP EliteBuffer, hot-start *Taq* DNA polymerázu, reakční pufr, dNTP, MgCl₂, M-MuLV reverzní transkriptázu a interní kontrolu (ICP). Dále jsou přidány primery (každý 0,30 µM) a sonda (0,15 µM), PCR voda a 5 µl RNA. Všechny RT-qPCR se provádí za použití termocykleru AriaMx Real-Time PCR System, data analyzujeme pomocí AgilentAria Software Setup 1.71.

Obsažená interní kontrola slouží pro kontrolu inhibičních vlivů ve vzorku, detekce probíhá na kanálu HEX. V případě potvrzení inhibičních vlivů je vzorek ředěn 10× a opakovaně analyzován.

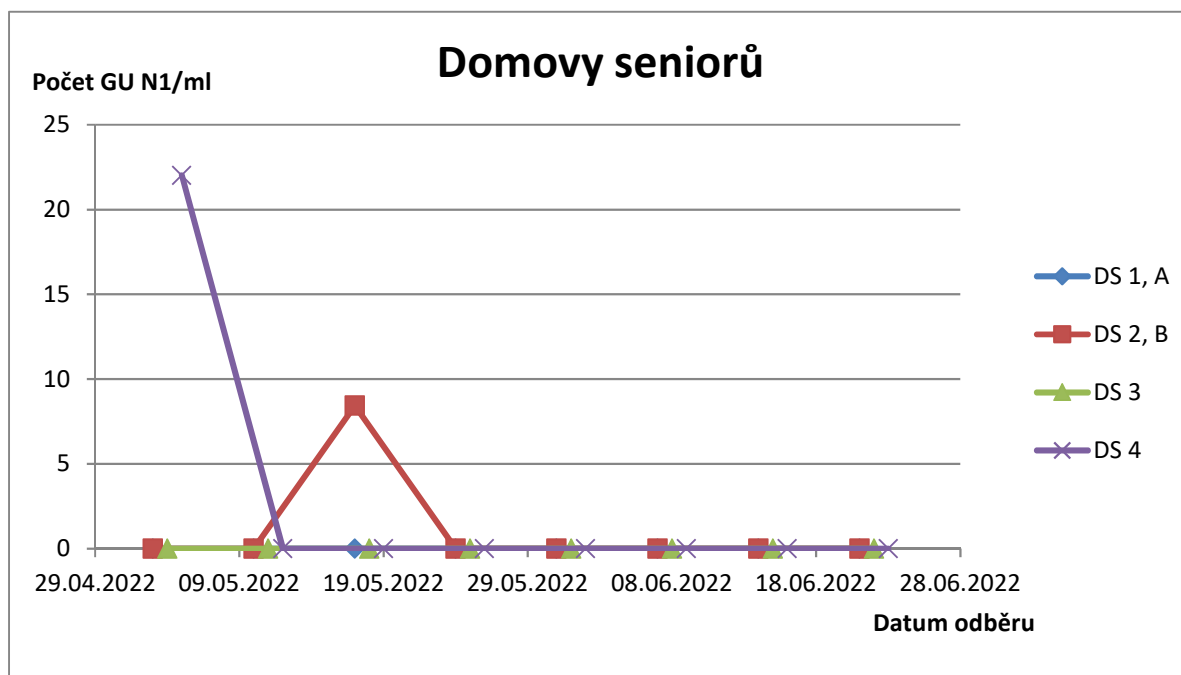
Jako kalibrační standard je použit EURM-019 (sssRNA fragments of SARS-CoV-2, Merck Life Science o koncentraci 10^8 kopií/ μ l) a postupným desítkovým ředěním je připravena kalibrační řada pomocí PCR vody s přidavkem inhibitoru RNáz (0,8 U/ μ l): 10^5 kopií/ μ l – 10^4 kopií/ μ l – 10^3 kopií/ μ l – 10^2 kopií/ μ l – 10^1 kopií/ μ l.

VÝSLEDKY

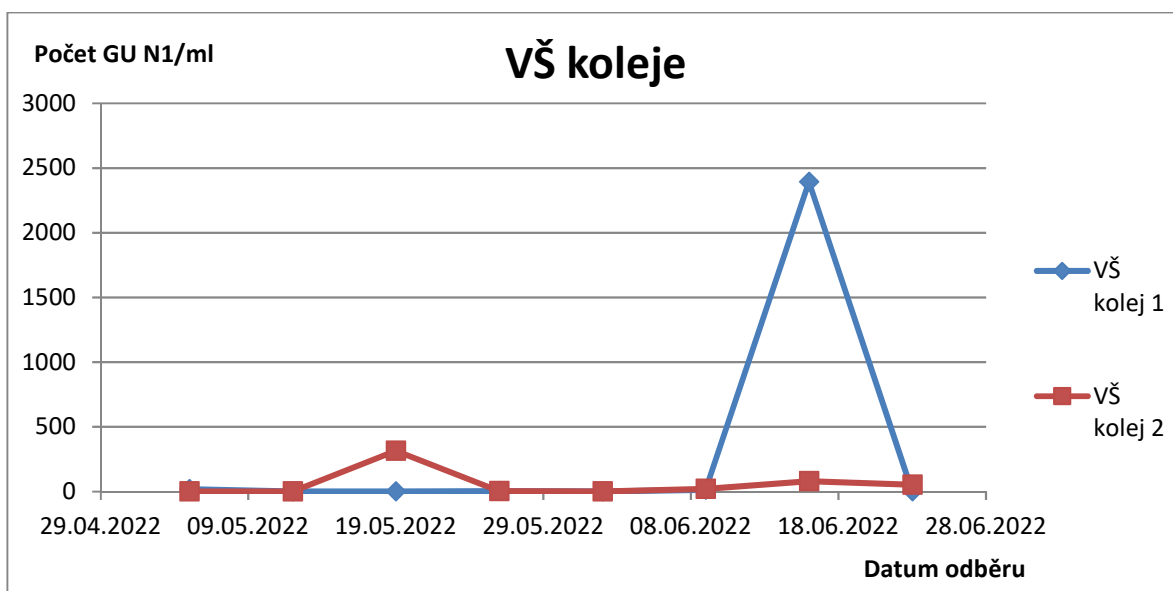
Grafické znázornění výsledků jednotlivých lokalit v čase v genomových jednotkách (GU)/ml (koleje VŠ, přítok ÚČOV, ZŠ)



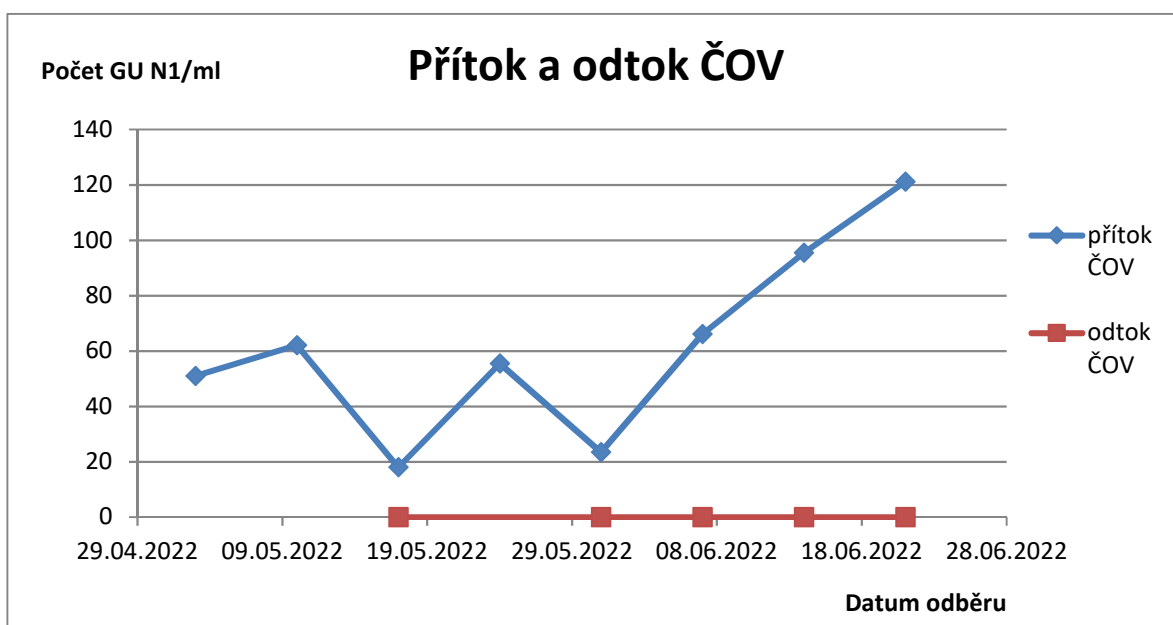
Graf 1 – Počet GU N1/ml v čase – Školy



Graf 2 – Počet GU N1/ml v čase – Domovy seniorů



Graf 3 – Počet GU N1/ml v čase – VŠ koleje



Graf 4 – Počet GU N1/ml v čase – Přítok a odtok ČOV

ZÁVĚR

V laboratořích PVK jsme na základě dosavadních výsledků z projektu ARG Tech zavedli monitoring výskytu viru SARS-CoV-2 v odpadních vodách ve vybraných lokalitách. Cílem je s předstihem získat data o vývoji epidemie, odhalovat nová ohniska, identifikovat rizikové zóny a sledovat zasažení sledovaných objektů. Získané údaje jsou poskytovány kromě dotčených lokalit též hygienické stanici pro včasné zintenzivnění klinického testování a snazší izolaci pozitivních případů. Dále máme v úmyslu stanovit výskyt viru SARS-CoV-2 v jednotlivých technologických stupních ÚČOV v Praze a ověřit tak účinnost technologie při odstraňování viru z odpadní vody.

LITERATURA

- [1] MEDEMA G., HEIJNEN L., ELSINA G., ITALIAANDER R., BROUWER A. (2020): Presence of SARS-Coronavirus-2 in sewage and 3 correlation with reported COVID-19 prevalence in the early stage of the epidemic in the Netherlands, *Environmental Science and Technology Letters*.
- [2] <https://tvp.vscht.cz/veda-a-vyzkum/projekty/ARGTech>
- [3] HONG P.-Y. et al. (2021): Estimating the minimum number of SARS-CoV-2 infected cases needed to detect viral RNA in wastewater: To what extent of the outbreak can surveillance of wastewater tell us? *Environmental research*, 195, p. 110748.
- [4] TIAN Y. et al. (2020): Gastrointestinal features in COVID-19 and the possibility of faecal transmission. *Alimentary pharmacology & therapeutics*, 51(9), p. 843–851.
- [5] WANG W. et al. (2020): Detection of SARS-CoV-2 in different types of clinical specimens. *Jama*, 323(18), p. 1843–1844.
- [6] WON M.C. et al. (2020): Detection of SARS-CoV-2 RNA in fecal specimens of patients with confirmed COVID-19: a meta-analysis. *Journal of Infection*, 81(2), p. e31–e38.
- [7] SUN J. et al. (2020): Isolation of infectious SARS-CoV-2 from urine of a COVID-19 patient. *Emerging microbes & infections*, 9(1), p. 991–993.
- [8] CHAN V.W.-S. et al. (2020): A systematic review on COVID-19: urological manifestations, viral RNA detection and special considerations in urological conditions. *World journal of urology*, p. 1–12.
- [9] PAPOUTSIS A. et al. (2021): Detection of SARS-CoV-2 from patient fecal samples by whole genome sequencing. *Gut pathogens*, 13(1), p. 1–8.
- [10] XU Y. et al. (2020): Characteristics of pediatric SARS-CoV-2 infection and potential evidence for persistent fecal viral shedding. *Nature medicine*, 26(4), p. 502–505.
- [11] CAO Q. et al. (2020): SARS-CoV-2 infection in children: Transmission dynamics and clinical characteristics.
- [12] Melvin, R. G., Chaudhry, N., Georgewill, O., Freese, R. & Simmons, G. E. Predictive power of SARS-CoV-2 wastewater surveillance for diverse populations across a large geographical range. *medRxiv*, doi:10.1101/2021.01.23.21250376 (2021).
- [13] Wu, Y. et al. Prolonged presence of SARS-CoV-2 viral RNA in faecal samples. *The Lancet Gastroenterology & Hepatology* 5, 434–435, doi:10.1016/s2468-1253(20)30083-2 (2020).
- [14] RANDAZZO W. et al. (2020): SARS-CoV-2 RNA in wastewater anticipated COVID-19 occurrence in a low prevalence area. *Water research*, 181, p. 115942.
- [15] SATHTHASIVAM J. et al. (2021): COVID-19 (SARS-CoV-2) outbreak monitoring using wastewater-based epidemiology in Qatar. *Science of the Total Environment*, 774, p. 145608.
- [16] HEIJNEN L. et al. (2021): Droplet Digital RT-PCR to detect SARS-CoV-2 variants of concern in wastewater. *medRxiv*.
- [17] WÖLFEL R. et al. (2020): Virological assessment of hospitalized patients with COVID-2019. *Nature*, 581(7809), p. 465–469.
- [18] ZDENKOVA K., BARTACKOVA J., CERMAKOVA E., DEMNEROVA K., DOSTALKOVA A., JANDA V., JARKOVSKY J., MARIN M. A. L., NOVAKOVA Z., RUMLOVA M., RIHOVA AMBROZOVA J., SKODAKOVA K., SWIERCZKOVA I., SYKORA P., VEJMELOVA D., WANNER J., BARTACEK J.: Monitoring COVID-19 spread in Prague local neighborhoods based on the presence of SARS-CoV-2 RNA in wastewater collected throughout the sewer network, *Water Research* 216 (2022) 118343.
- [19] POST 2020, Monitoring wastewater for COVID-19, Parliamentary Office for Science and technology, London UK, (2020); <https://post.parliament.uk>.
- [20] CDC (2020): National Wastewater Surveillance System (NWSS) A new public health tool to understand COVID-19 spread in a community; <https://www.cdc.gov/coronavirus/2019-ncov/cases-updates/wastewater-surveillance.html>.
- [21] DEFRA Sewage signals early warning of coronavirus outbreaks, (2020); <https://www.gov.uk/government/news/sewage-signals-early-warning-of-coronavirus-outbreaks>.
- [22] EVROPSKÁ KOMISE: Doporučení o systematickém monitorování výskytu SARS-CoV-2 v odpadních vodách a jejich sekvenování k včasnému odhalení nových variant viru, (Commission Recommendation of 17.3.2021 on a common approach to establish a systematic surveillance of SARS-CoV-2 and its variants in wastewaters in the EU“ č. C (2021).
- [23] Mlejnkova, H. et al. Preliminary Study of Sars-Cov-2 Occurrence in Wastewater in the Czech Republic. *Int. J. Environ. Res. Public Health* 17, 9, doi:10.3390/ijerph17155508 (2020).

- [24] VAŠÍČKOVÁ, P., HRDÝ, J., KRÁSNA M., SOVOVÁ, K., GHARWALOVÁ, L., MLEJNKOVÁ, H. (2021): Metodický postup analýzy odpadních vod na přítomnost specifických oblastí genomu viru SARS-CoV-2.
- [25] SNUSTAD D. P., SIMMONS M. J.: Genetika (2017), ISBN978-80-210-8613-5.
- [26] https://www.researchgate.net/figure/Schematic-comparing-RT-PCR-qPCR-and-RT-qPCR-A-RT-PCR-workflow-RNA-is-isolated-and_fig1_342182497
- [27] <https://labguide.cz/metody/real-time-pcr/>

FARMAKA A PCPS V ŘÍČNÍCH SEDIMENTECH A PLAVENINÁCH POVODÍ VLTAVY

Lumír Kule, Lucie Duchková, Milan Koželuh

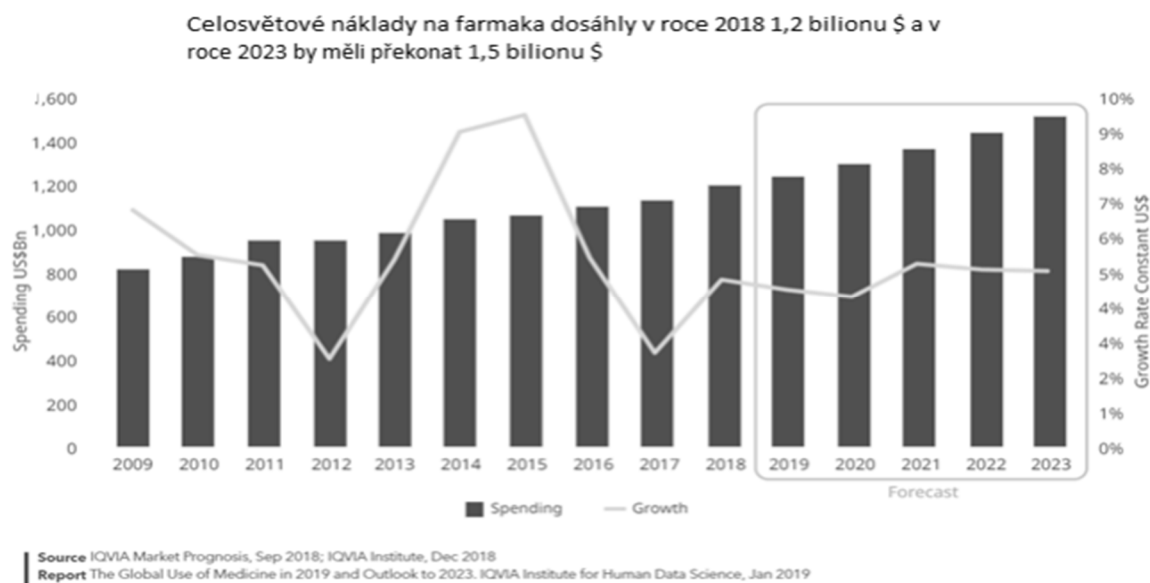
ÚVOD

Farmaka a PCPs (personal care products, produkty osobní péče) nás v současnosti provázejí po celý život. V tomto článku jsou prezentovány nálezy účinných složek z uvedených skupin přípravků ve vzorcích říčních sedimentů z oblasti povodí Vltavy a ve vzorcích sedimentovatelných plavenin odebíraných s měsíční periodou na měřicí stanici Vltava – Zelčín. Tyto látky byly z pevných matric extrahovány do acetonitrilu a vody a následně stanoveny metodou LC/MS/MS s přímým nástřikem naředěného extraktu pevného materiálu.

Ve srovnání s našimi předky má dnešní člověk k dispozici tisíce nejrůznějších a mnohdy velice účinných přípravků, které mu usnadňují život. Dominantními oblastmi jejich používání jsou průmysl (např. povrchové úpravy materiálů), zemědělství (prostředky na ochranu rostlin), doprava (autokosmetika, aditiva pohonných směsí a olejů) a v neposlední řadě také osobní péče a hygiena (farmaceutické přípravky a produkty každodenní potřeby). Převážná většina těchto produktů obsahuje specifické organické analyty. Pro vodohospodáře je zásadním důsledkem tohoto faktu mnohdy až živelné pronikání aplikovaných přípravků, resp. jejich účinných složek do vodních ekosystémů. Syntetické organické sloučeniny nevrátě mění kvalitu podzemních vod, zásadně ovlivňují zdravotní stav a biodiverzitu živých organismů ve vodních tocích a nádržích a v neposlední řadě způsobují významné problémy ve vodárenství a v technologickém procesu přípravy pitné vody. Jelikož se nejedná o hmotnostně velká množství a měřené koncentrace bývají nejčastěji v ng/l, hovoříme o tzv. mikrokontaminantech nebo mikropolutantech. Ovšem hledisko jejich specifického účinku je v mnoha ohledech řadí mezi nejnebezpečnější látky, které se ve vodě mohou vyskytovat, kumulovat v organických tkáních a nejrůznějším způsobem dále škodit (např. akutní toxicita, dráždivost, ovlivnění činnosti endokrinního systému ryb, vyvolání zhoubného bujení, negativní vliv na vývoj plodu v těle matky – teratogeny, aj.). Proto lze tyto látky pojmenovat jako „škodliviny“ popřípadě jako „cizorodé látky“.

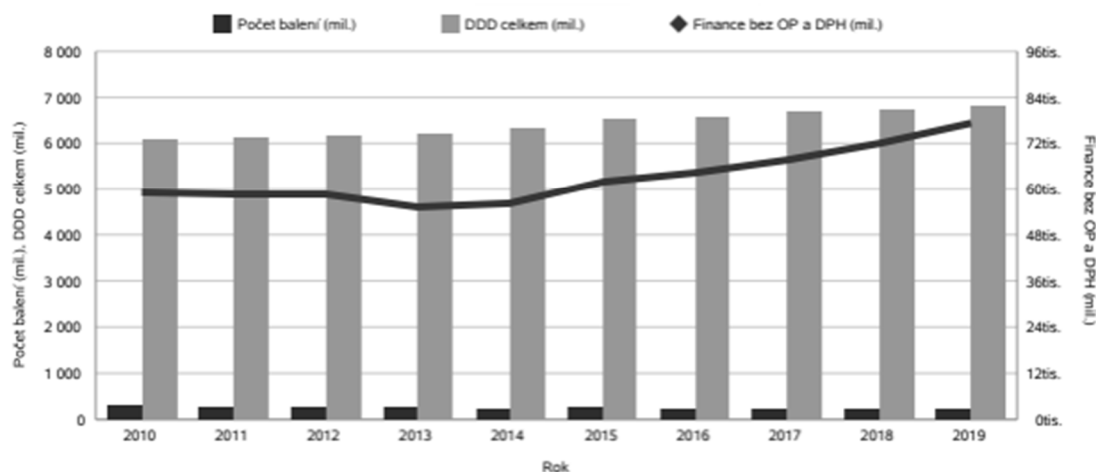
Jednou z velmi důležitých současných aktivit vodohospodářů je využívání informací o kvalitě vody získaných z laboratorních analýz, které jsou součástí rámcových monitorovacích programů, drobnějších zacílených monitoringů a dalších projektů, k vytváření relevantních podkladů pro účinná opatření. Ta mohou buď zcela eliminovat, nebo na nezbytnou míru minimalizovat ovlivnění vodních ekosystémů nebezpečnými a rizikovými organickými mikropolutanty. Skupinu mikrokontaminantů, v anglicky psané odborné literatuře uváděnou pod pojmem Pharmaceuticals and Personal Care Products (PPCPs) nebo také Emerging pollutants (tj. výrobky farmaceutického průmyslu a produkty osobní péče), lze označit jako dynamicky se rozvíjející soubor látek, jejichž pozitivní nálezy ve vzorcích vod jsou pravidelné a stále častěji jsou detekovány i ve velmi vysokých koncentracích. Charakteristickou vlastností multikomponentní analýzy farmak a PCPs v životním prostředí je obrovská rozmanitost fyzikálně chemických vlastností jednotlivých analytů. Jednotlivé látky a sloučeniny mají odlišné vlastnosti a stabilitu. Stabilní složky PPCPs se mohou kumulovat a přesouvat skrz potravní řetězec živočichů, ty nestabilní se mohou měnit vlivem prostředí a odlišných podmínek v látky s neznámými vlastnostmi a účinky. Metabolity těchto látek mohou být výrazně toxické, ačkoli původní látka byla zcela neškodná.

Na obrázku č. 1 je uveden vývoj celosvětových nákladů na výrobu farmak v letech 2009-2018 s výhledem do roku 2023 [1]. Se zvyšujícími se náklady na výrobu farmak se samozřejmě neustále navyšuje jejich produkce a spotřeba. S rostoucí spotřebou přímo souvisí zvýšený výskyt mikrokontaminantů ve vodních ekosystémech a roste i jejich negativní vliv na vodní organismy a obecně na životní prostředí. V České republice vede přesnou databázi a spotřebu léčivých přípravků Státní ústav pro kontrolu léčiv (SÚKL). V roce 2019 bylo z celkového počtu 64 715 registrovaných léčivých přípravků do sítě zdravotnických zařízení dodáno celkem 9 544 přípravků (což je 14,75 % celkového počtu registrovaných přípravků). Obrázek č. 2 uvádí přehled dodávek léčivých přípravků do sítě zdravotnických zařízení v ČR v letech 2010-2019 [3]. Celkový počet balení může být zavádějící s ohledem na to, že balení mohou být samozřejmě různě velká, a navíc s různou koncentrací účinné látky. Mnohem přesnější je porovnání prostřednictvím tzv. definovaných denních dávek (DDD) určených světovou zdravotnickou organizací. Definovaná denní dávka je charakterizována jako průměrná denní udržovací dávka léku podávaná v léčbě daného onemocnění u dospělých pacientů. Výhoda používání DDD je především v možnosti srovnání spotřeby nejen přípravků téže účinné látky, ale i různých látek, a dokonce terapeutických skupin, a to i v mezinárodních studiích. Z údajů vyplývá postupný nárůst výdajů za léčiva a nárůst počtu DDD v uvedeném období a zároveň lehký pokles počtu balení, který indikuje zřejmě postupnou preferenci prodejců dodávat na trh stále častěji větší balení s větším počtem DDD.



Obrázek č. 1: Celosvětové náklady (v \$) na výrobu farmak v letech 2009–2018 s výhledem do r. 2023 [1].

Rok	Počet balení (mil.)	Nárůst/ pokles %	Finance bez OP a DPH (mil.)	Nárůst/ pokles %	DDD celkem (mil.)	Nárůst/ pokles %
2010	304,59	-2,47	59 035,93	1,25	6 084,07	4,87
2011	296,68	-2,60	58 699,92	-0,57	6 114,19	0,50
2012	280,13	-5,58	58 627,00	-0,12	6 155,83	0,68
2013	268,62	-4,11	55 250,95	-5,76	6 170,05	0,23
2014	264,23	-1,63	56 460,88	2,19	6 321,52	2,45
2015	267,16	1,11	61 957,71	9,74	6 512,53	3,02
2016	260,82	-2,37	64 291,67	3,77	6 562,53	0,77
2017	262,47	0,63	67 873,15	5,57	6 670,74	1,65
2018	261,03	-0,55	72 303,77	6,53	6 721,89	0,77
2019	255,92	-1,96	77 257,94	6,85	6 803,97	1,22

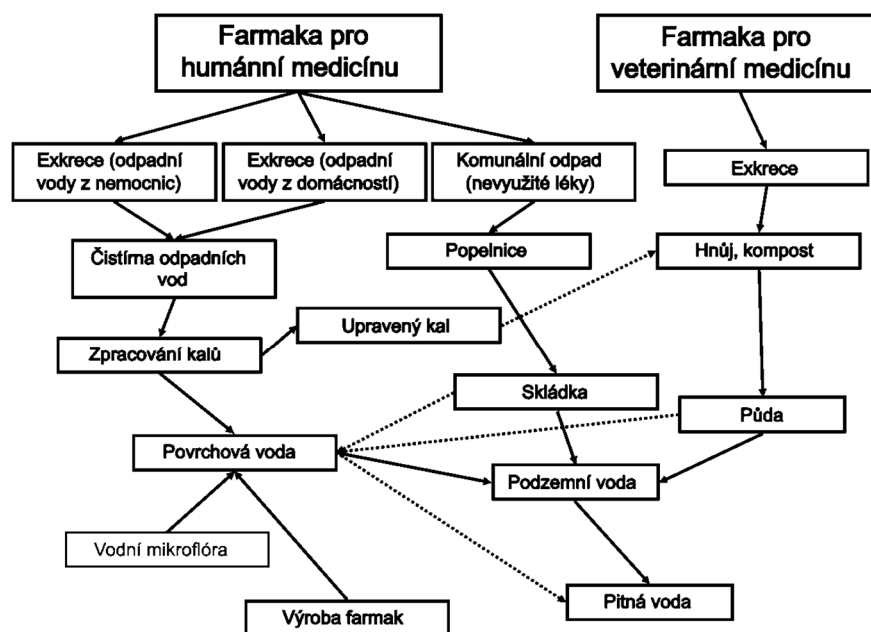


Obrázek č. 2: Údaje o dodávkách léčiv do sítě zdravotnických zařízení v ČR v letech 2010-2019 [3].

Podle zákona 378/2007 Sb. § 2 [2] se léčivým přípravkem rozumí látka nebo kombinace látek, které mají preventivní nebo terapeutické účinky v případě onemocnění lidí nebo zvířat, nebo látka nebo kombinace látek, kterou lze použít u lidí nebo podat lidem, nebo použít u zvířat či podat zvířatům, a to buď za účelem obnovy, úpravy či ovlivnění fyziologických funkcí prostřednictvím farmakologického, imunologického nebo metabolického účinku, nebo za účelem stanovení lékařské diagnózy. Z výše zmíněného vyplývá, že každý léčivý

přípravek obsahuje léčivou látku, která zajistí jeho účinek. Tento účinek je zpravidla farmakologický, imunologický nebo spočívá v jiném ovlivnění metabolismu. Léčivými látkami jsou nejčastěji čisté chemické substance s přesně definovanou strukturou (chemická individua), ale mohou jimi být i složité směsi různých látek, jejichž struktura nemusí být zcela přesně vymezena. Po podání léčivého přípravku jsou jeho účinné látky zčásti metabolizovány a účinná látka či její metabolity jsou vylučovány a následně kanalizací odváděny na čistírny odpadních vod (ČOV). Používané procesy na čistírnách jsou schopny však léčiva a jejich metabolity zachytit pouze částečně. Nedokonalé vyčištěná odpadní voda je vypouštěna do recipientu (dočištění v přirozeném vodním toku), čímž se léčiva a jejich metabolity dostanou do povrchových vod. Velkým problémem je i odlehčování zátěže ČOV při srážkových událostech, při kterých je část nátoků odpadních vod převedena bez vyčištění přímo do vodního toku. Farmaka a jejich metabolity vodu kontaminují a jsou na základě svých fyzikálně chemických vlastností buď unášeny proudem, anebo se částečně zachycují v sedimentech a plaveninách.

Aktivované kaly z komunálních čistíren odpadních vod jsou při splnění koncentračních limitů kontaminantů jmenovaných v legislativních seznamech využívány jako hnojivo na zemědělských plochách. PPCPs prozatím žádné koncentrační limity nemají definovány, nejsou účinně regulovány, a tak se velice snadno mohou dostat i ve vyšší koncentraci do zemědělské půdy. Odtud následně pronikají do rostlinných pletiv, kde se mohou akumulovat a dostávat se tak do potravního řetězce. Při sorbování reziduí do půdy je také třeba brát v úvahu, že celosvětově se různé typy půd liší svými vlastnostmi (např. pH, složení a obsah jílu). Velký problém mohou představovat krajiny, které obecně trpí nedostatkem vod, a voda z ČOV je zde využívána k zavlažování. Dalším zdrojem znečištění ekosystémů stojatých a tekoucích vod mikrokontaminanty je průmyslová výroba léčiv nebo nevhodná likvidace vyrobených produktů. Na obrázku č. 3 je znázorněno schéma možných zdrojů a cest léčiv v životním prostředí.



Upraveno podle: T.Heberer, *Toxicology Letters* 131, 5 – 17 (2002)

Obrázek č. 3: Tok léčiv a jejich metabolitů do životního prostředí [4,5].

Laboratoře Povodí Vltavy, státní podnik v Plzni provozují akreditované stanovení farmak a PCPs v pevných materiálech již od roku 2014, a to nejen v sedimentech a plaveninách, ale i v čistírenských kalech, v zeminách nebo v biologických materiálech, jako např. části rostlin, bentos nebo rybí svalovina.

EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Vzorky sedimentů byly v roce 2021 odebírány v jarním a podzimním období na 19 odběrových profilech (Obrázek č. 4). Celkem bylo odebráno 32 vzorků sedimentů. Vzorky plavenin z profilu Vltava – Zelčín byly v roce 2021 odebírány pravidelně 1x za měsíc. Ve vzorcích pevných materiálů bylo sledováno celkem 74 farmak a PCPs z různých indikačních skupin (např. antibiotika, léky na vysoký krevní tlak, statiny, nesteroidní antiflogistika, antipsychotika, systémové hormonální přípravky, rentgenové kontrastní látky, umělá sladidla, konzervační látky atd.) (viz. Tabulka č. 1).

Tabulka č. 1: Farmaka a PCPs sledované v pevných materiálech v laboratoři Povodí Vltavy.

Name	LOQ µg/kg	CAS#	Description	Name	LOQ µg/kg	CAS#	Description
acebutulol	1	37517-30-9	<i>beta blocker</i>	iomeprol	10	78649-41-9	<i>contrast agent</i>
acesulfam	2	33665-90-6	<i>sugar substitute</i>	iopamidol	10	60166-93-0	<i>contrast agent</i>
atenolol	1	29122-68-7	<i>beta blocker</i>	iopromide	10	73334-07-3	<i>contrast agent</i>
bezafibrate	1	41859-67-0	<i>fibrate</i>	irbesartan	2	138402-11-6	<i>antihypertensive</i>
bisphenol A	20	80-05-7	<i>alkylphenol</i>	ketoprofen	1	22071-15-4	<i>NSAID</i>
bisphenol B	5	77-40-7	<i>alkylphenol</i>	lamotrigine	10	84057-84-1	<i>antiepileptic</i>
bisphenol S	1	80-09-1	<i>alkylphenol</i>	lovastatin	2	75330-75-5	<i>lipid-modifying agent</i>
bisoprolol	1	66722-44-9	<i>beta blocker</i>	memantine	2	19982-08-2	<i>psychoanaleptic</i>
caffeine	2	58-08-2	<i>stimulant</i>	metoprolol	1	51384-51-1	<i>beta blocker</i>
carbamazepine	1	298-46-4	<i>antiepileptic</i>	naproxene	10	22204-53-1	<i>NSAID</i>
carbamazepine 10,11-dihydro-10-hydroxy	10	29331-92-8	<i>metabolite</i>	naproxene-o-desmethyl	5	52079-10-4	<i>metabolite</i>
carbamazepine 10,11-dihydroxy	10	3564-73-6	<i>metabolite</i>	oxcarbazepine	10	28721-07-5	<i>metabolite</i>
carbamazepine 10,11-epoxide	10	36507-30-9	<i>metabolite</i>	paracetamol	2	103-90-2	<i>pain killer</i>
carbamazepine 2-hydroxy	1	68011-66-5	<i>metabolite</i>	peniciline G	1	61-33-6	<i>antibiotic</i>
celiprolol	1	56980-93-9	<i>beta blocker</i>	phenazone	2	60-80-0	<i>NSAID</i>
clindamycin	1	18323-44-9	<i>antibiotic</i>	primidone	1	125-33-7	<i>antiepileptic</i>
clofibrac acid	2	882-09-7	<i>fibrate</i>	propranolol	1	525-66-6	<i>beta blocker</i>
cyclophosphamide	1	50-18-0	<i>chemotherapeutic</i>	propyphenazone	1	479-92-5	<i>NSAID</i>
diclofenac	10	15307-79-6	<i>NSAID</i>	saccharin	10	81-07-2	<i>sugar substitute</i>
diclofenac-4'-hydroxy	20	64118-84-9	<i>metabolite</i>	simvastatin	10	79902-63-9	<i>lipid-modifying agent</i>
erythromycin	10	114-07-8	<i>antibiotic</i>	sotalol	1	3930-20-9	<i>beta blocker</i>
fluconazole	1	86386-73-4	<i>antifungal</i>	sulfamerazine	1	127-79-7	<i>antibiotic</i>
furosemide	10	54-31-9	<i>diuretic</i>	sulfamethazine	1	57-68-1	<i>antibiotic</i>
gabapentin	1	60142-96-3	<i>antiepileptic</i>	sulfamethoxazole	1	723-46-6	<i>antibiotic</i>
gemfibrozil	1	25812-30-0	<i>fibrate</i>	sulfanilamide	10	63-74-1	<i>antibiotic</i>
hydrochlorothiazide	2	58-93-5	<i>diuretic</i>	sulfapyridine	1	144-83-2	<i>antibiotic</i>
chloramphenicol	1	56-75-7	<i>antibiotic</i>	tiamulin	1	55297-95-5	<i>veterinary antibiotic</i>
ibuprofen	10	15687-27-1	<i>NSAID</i>	tramadol	1	27203-92-5	<i>pain killer</i>
ibuprofen-2-hydroxy	20	51146-55-5	<i>metabolite</i>	triclocarban	1	101-20-2	<i>antibacterial agent</i>
ibuprofen-carboxy	5	15935-54-3	<i>metabolite</i>	triclosan	10	3380-34-5	<i>antibacterial agent</i>
iohexol	10	66108-95-0	<i>contrast agent</i>	trimetoprim	10	738-70-5	<i>antibiotic</i>
				warfarin	1	81-81-2	<i>antithrombotic</i>

Vysvětlivky:

NSAIDs* – nesteroidní antiflogistika (léky na bolest, horečku nebo zánět)

LOQ – limit of quantification, mez stanovitelnosti



Obrázek č. 4: Mapa odběrových profilů sedimentů a plavenin na území povodí Vltavy.

METODIKA STANOVENÍ

Vrstva 1-2 cm říčních sedimentů se odebírá ze dna toku lopatkou nebo teleskopickým odběrákem. Plaveniny se z odebraných vzorků vod získávají ve speciálních sedimentačních nádržích. Vzorky se po homogenizaci lyofilizují. Před začátkem předúpravy se vysušené vzorky skladují v mrazáku při teplotě -18°C v plastových vzorkovnicích.

Standardní operační postup stanovení farmak a PCPs v pevných materiálech vychází z normy EPA 1694 [8]. Prvním krokem předúpravy je navážení cca 0,1 g materiálu přesně na analytických vahách. Následuje dvojitupňová extrakce v ultrazvukové lázni vždy po dobu 30 minut (první extrakce je do acetonitrilu a druhá do okyselené vody). Celý proces předúpravy je kontrolován přidávkou směsi vnitřních standardů, což jsou vybraná isotopově značená farmaka. Spojené extrakty se centrifugují 10 minut při 3500 ot/min. Posledním krokem před měřením v systému LC/MS/MS je naředění extraktu v poměru 1:3 okyselenou vodou (z důvodu zvýšení polarit vzorku před analýzou – zvýšení retence některých analytů na použité reverzní fázi chromatografické kolony). Postup předúpravy nezahrnuje filtraci, která zvyšuje nejistotu stanovení a prodlužuje délku předúpravy. Filtrace se provádí zcela výjimečně v případě speciálních biologických vzorků. Centrifugace je v případě většiny vzorků naprosto dostačující k vyloučení pevných částic z roztoku.

Stanovení analytů probíhá na systému kapalinového chromatografu Agilent LC 1290 a hmotnostního detektoru na bázi trojitého kvadrupólu Agilent 6495b, který pracuje v simultánním režimu střídavě pozitivně i negativně nabitého iontového zdroje (střídavě ESI+ a ESI-). Při měření se využívá přímý nástřik 10 μl naředěného extraktu vzorku a analyty se stanovují v dynamickém MRM (multiple reaction monitoring), při kterém se sledují dva iontové přechody pro každou látku. Postup stanovení je založen na metodě standardního přídatku, při které je každý třetí vzorek zpracován dvakrát, jednou bez přídatku a podruhé s přídatkem všech sledovaných analytů. Z rozdílu naměřených hodnot se vypočítají dílčí výtěžnosti postupu, které se pak případně zprůměrují a použijí na korekci výsledných naměřených koncentrací. Celý postup je kontrolován pravidelným měřením slepých stanovení. Pro vícebodovou kalibraci a pro kontrolu postupu se používají dvě nezávislé směsi všech stanovovaných látek, jejichž koncentrace se pravidelně kontroluje při každé sekvenci vzorků.

Chromatografická kolona: Waters XBridge C18 4,6 mm x 100 mm, průměr částic 3,5 µm

Mobilní fáze: A: voda + 0,02 % kys. octová + 5 mM fluorid amonný, B: metanol

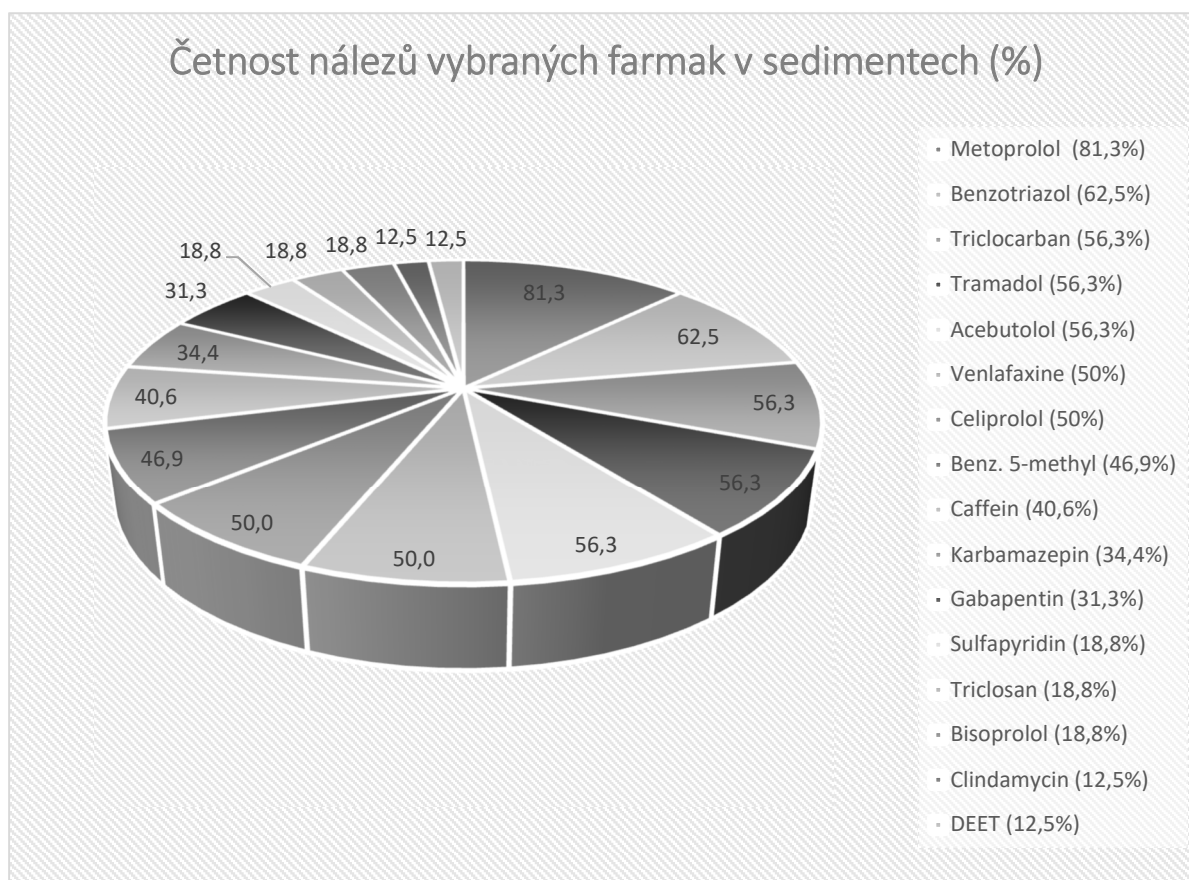
Gradient LC metody:	čas (minuty)	A (%)	B (%)	průtok (ml/min)
	0	95	5	0,5
	0,2	95	5	0,5
	1	70	30	0,5
	8	40	60	0,5
	13	0	100	0,5
	17	0	100	0,5
	17,1	95	5	0,5

Celková délka analýzy: 22 minut

VÝSLEDKY

V grafu č. 1 je uveden přehled vybraných farmak a PCPs sledovaných v sedimentech povodí Vltavy v roce 2021 s četností nálezů vyšších než 10 %. Nejčastěji nalezenou látkou byl metoprolol, který byl identifikován ve více než 80 % odebraných vzorků. Benzotriazol, triclocarban, tramadol, acebutolol, venlafaxine a celiprolol byly nalezeny minimálně v polovině vzorků sedimentů.

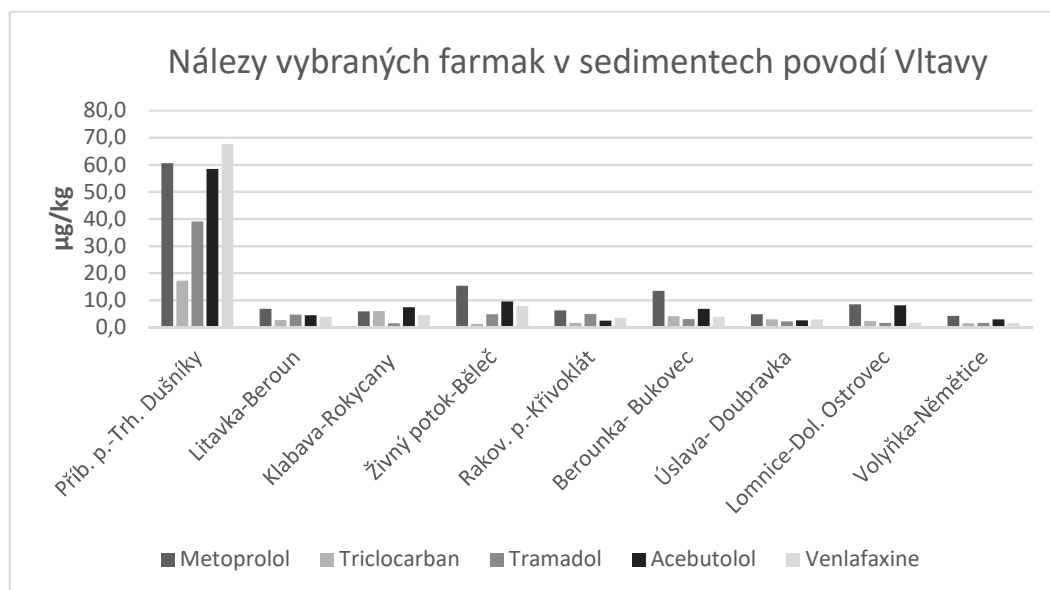
Metoprolol, acebutolol i celiprolol patří do skupiny beta-blokátorů, které se užívají k léčbě problémů kardiovaskulárního systému, například vysokého krevního tlaku nebo srdečních arytmií. Venlafaxin patří mezi antidepresiva a triclocarban je antibakteriální látka, která se běžně přidává do produktů osobní hygieny. Tramadol lze zařadit mezi slabé opioidy a používá se k léčbě mírné až střední bolesti.



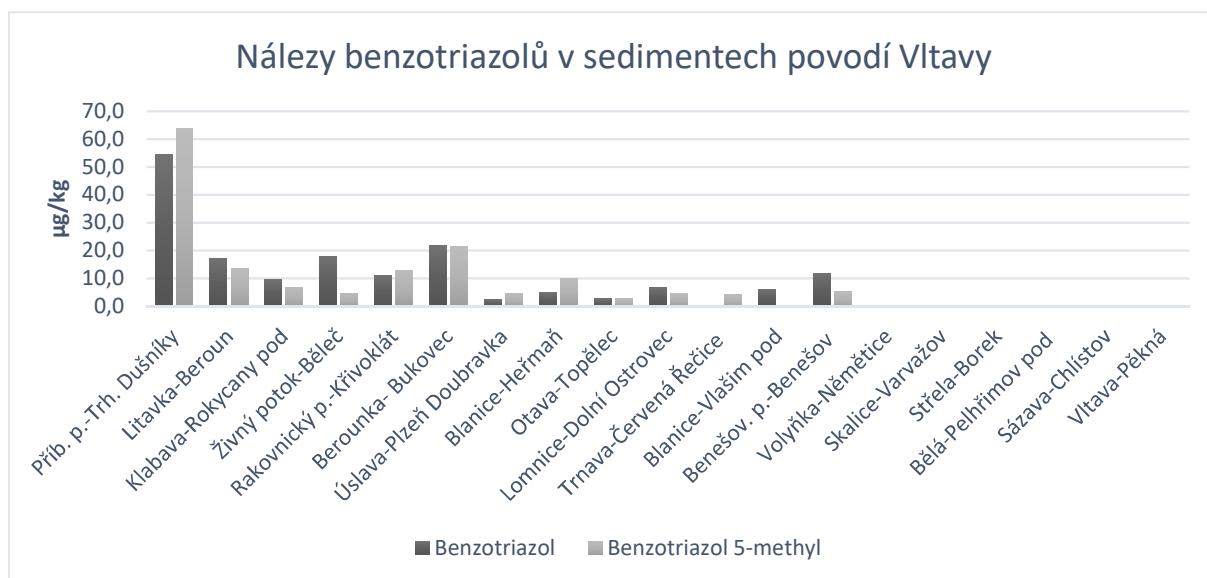
Graf č. 1: Nejčastěji identifikovaná farmaka a PCPs v sedimentech povodí Vltavy.

V grafu č. 2 je přehled koncentrací nejčastěji identifikovaných farmak v devíti vybraných odběrových profilech. Tyto látky byly naměřeny v jednotkách až desítkách µg/kg. V grafu č. 3 jsou uvedeny nálezy benzotriazolu a

benzotriazolu 5-methyl v sedimentech povodí Vltavy, které indikují poměrně plošné znečištění říčních sedimentů těmito mikrokontaminanty. Benzotriazoly náleží svým použitím spíše mezi průmyslové chemikálie. Používají se například jako složky chladicích kapalin, jako konzervanty k ochraně mnoha druhů spotřebního zboží i peněz před degradací světlem a jsou součástí detergentů prostředků pro myčky nádobí. Benzotriazoly byly nalezeny na více než 2/3 odběrových míst v koncentracích jednotky až desítky $\mu\text{g/kg}$.

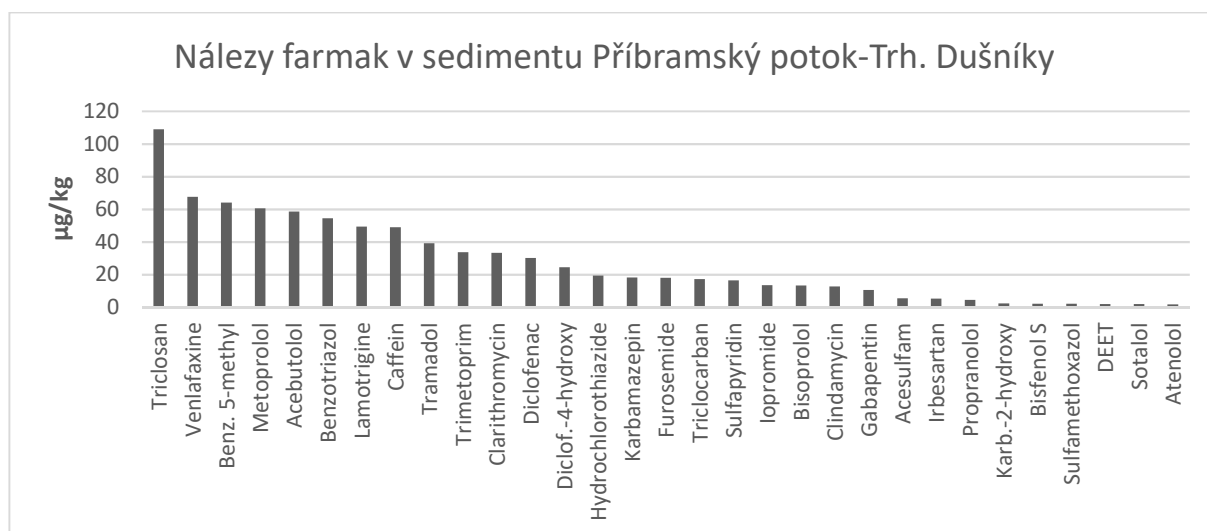


Graf č. 2: Koncentrace vybraných farmak v sedimentech povodí Vltavy ($\mu\text{g/kg}$).



Graf č. 3: Koncentrace benzotriazolů v sedimentech povodí Vltavy ($\mu\text{g/kg}$).

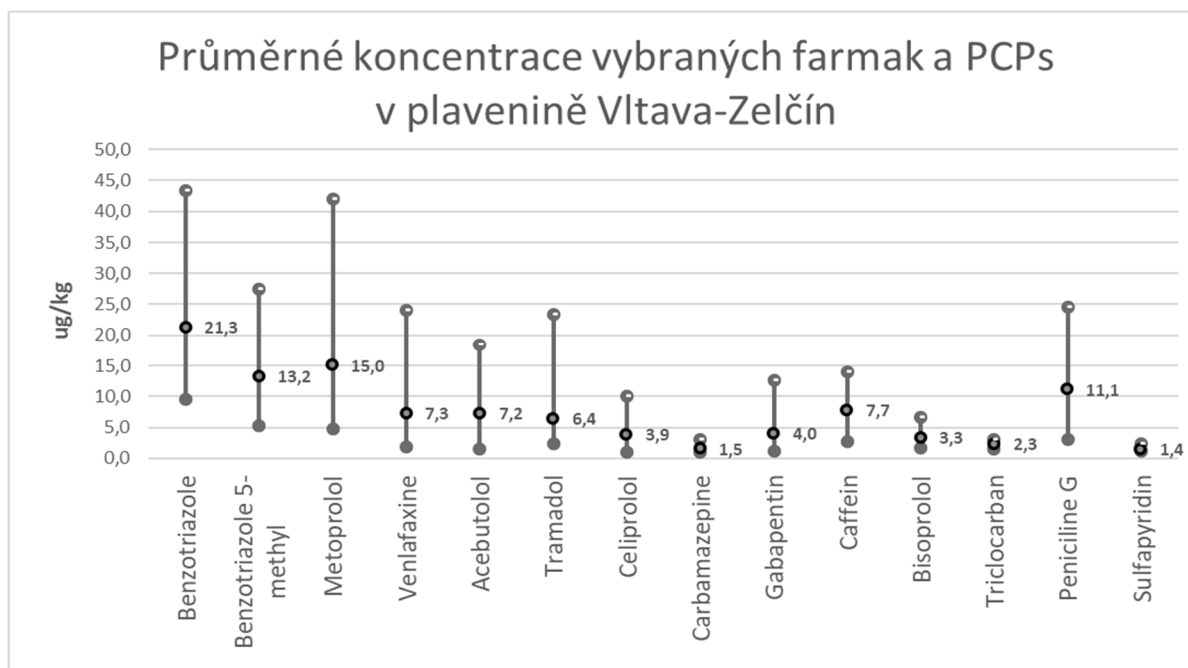
Nejvyšší počet mikrokontaminantů ze skupiny farmak a PCPs a zároveň jejich nejvyšší koncentrace byly identifikovány v sedimentu v Příbramském potoce v Trhových Dušníchách (Graf č. 4). Nejvyšší koncentrace přesahující $100 \mu\text{g/kg}$ byla v tomto sedimentu naměřena u triclosanu, který se používá zejména jako antibakteriální složka čisticích, kosmetických a farmakologických prostředků. Můžeme jej proto najít například v dezinfekčních prostředcích, v zubních pastách, v holicích krémech, v deodorantech nebo v ústních vodách. V tomto vzorku byly ve vyšších koncentracích identifikovány i další analyty: lamotrigin (lék na epilepsii a bipolární afektivní poruchu), kofein, antibiotika trimetoprim, claritromycin nebo sulfapyridin, diuretika hydrochlorothiazid nebo furosemid a mnoho dalších. Odběrový profil Příbramský potok – Trhové Dušníky je silně ovlivněn výtokem odpadních vod z ČOV Příbram a představuje typický případ „malého toku pod velkým městem“.



Graf č.4: Koncentrace farmak a PCPs v sedimentu Příbramský potok – Trhové Dušníky (µg/kg).

Graf č. 5 znázorňuje koncentraci vybraných farmak a PCPs identifikovaných v plavenině Vltava – Zelčín. Pro větší přehlednost jsou uvedeny průměry naměřených hodnot z celkem 12 vzorků. V grafu jsou jen ty mikrokontaminanty, které se podařilo identifikovat minimálně v jedné polovině odebraných vzorků plavenin.

Mezi cizorodé látky, které vykazují nejvyšší naměřené hodnoty, se opět řadí benzotriazoly, metoprolol, kofein, acebutolol, venlafaxin a tramadol.



Graf č. 5: Průměrné koncentrace vybraných farmak a PCPs v plavenině Vltava – Zelčín (µg/kg).

ZÁVĚR

Z uvedených výsledků vyplývá, že farmaka a PCPs patří mezi významné mikrokontaminanty říčních sedimentů i plavenin v povodí Vltavy. V těchto pevných materiálech byly identifikovány např. benzotriazoly, beta-blokátory, antidepresiva, antimikrobiální látky, antibiotika a další skupiny látek. Identifikované látky dlouhodobě výrazně zatěžují vodní ekosystémy a nepříznivě je ovlivňují. Laboratoř Povodí Vltavy v Plzni v roce 2022 rozšířila sledování kontaminace pevných materiálů o dalších 14 mikrokontaminantů z uvedených skupin a do budoucna plánuje další rozvoj v této oblasti.

POUŽITÁ LITERATURA

- [1] The Global use of Medicine in 2019 and Outlook to 2023, IOVIA Institute for Human Data Science, January 2019
- [2] Zákon č. 378/2007 Sb. Zákon o léčivech a o změnách některých souvisejících zákonů (zákon o léčivech).
- [3] Státní ústav pro kontrolu léčiv. Státní ústav pro kontrolu léčiv [online]. Praha: SÚKL, dostupné na [Hodnocení distribuovaných léčivých přípravků za rok 2019](http://hodnoceni.sukl.cz), Státní ústav pro kontrolu léčiv (sukl.cz)
- [4] Petra Jiráňová, Ladislav Dvořák, Jiří Patočka, Residua v pitné vodě, toxicology.cz, květen 2017
- [5] Jan Kotyza, Petr Soudek, Zdeněk Kafka, Tomáš Vaněk LÉČIVA – „NOVÝ“ ENVIRONMENTÁLNÍ POLUTANT, Chem. Listy 103, 540–547 (2009)
- [6] Attila Csaba Kondor, Éva Molnár, Gergely Jakab, Anna Vancsik, Tibor Filep, József Szeberényi, Lili Szabó, Gábor Maász, Zsolt Pirger, András Weiperth, Árpád Ferincz, Ádám Staszny, Péter Dobosy, Katalin Horváthné Kiss, István Gábor Hatvanii, Zoltán Szalai. Pharmaceuticals in water and sediment of small streams under the pressure of urbanization: Concentrations, interactions, and risks. Science of The Total Environment, Volume 808, 20 February 2022, 152160
- [7] Serpil SAVCI. A review of occurrence of pharmaceuticals in sediments. African Journal of Biotechnology. Vol. 12(29), pp. 4539-4541, 17 July, 2013
- [8] EPA Method 1694. Pharmaceuticals and Personal Care Products in Water, Soil, Sediment, and Biosolids by HPLC/MS/MS (December 2007).
- [9] Marie Michelová. Výskyt farmak v prostředí a jejich interakce s organismy. Bakalářská práce. MASARYKOVA UNIVERZITA PŘÍRODOVĚDECKÁ FAKULTA Centrum pro výzkum toxických látek v prostředí, Brno 2011

STANOVENÍ A VÝSKYT VYBRANÝCH LÉČIV V POVRCHOVÝCH VODÁCH A SEDIMENTECH POMOCÍ LC-MS/MS

Ferenčík Martin, Schovánková Jana

*Povodí Labe, státní podnik, Víta Nejedlého 951, 500 03 Hradec Králové
e-mail: ferencikm@pla.cz*

ÚVOD

Velká množství léčiv jsou používána lidmi při léčbě nemocí, poranění nebo onemocnění, ať už ve formě předepisovaných nebo volně prodejných léčivých přípravků. Kromě toho jsou některá léčiva používána ve veterinární praxi. Jako spotřebitelé nebo klienti zdravotnických zařízení se zajímáme o zlepšení našeho zdravotního stavu nebo zkvalitnění života a méně se zajímáme o osud těchto látek ve vodě a vodním ekosystému obecně. Přesto díky úsilí odborníků zabývajících se analytickým stanovením využívajících vysoce citlivé moderní analytické přístroje, ekotoxikologům sledujících krátkodobé a dlouhodobé (chronické) účinky jednotlivých léčiv i jejich směsí na vodní organismy a dopad na celé ekosystémy, se povědomí lidí a zájem snižovat emise zvyšuje. Léčiva se do vodních toků dostávají různými cestami, ať už z bodových zdrojů (průmyslové podniky vyrábějící nebo připravující léčivé přípravky, výtoky z komunálních čistíren odpadních vod (ČOV) nebo téměř nečištěné odpadní vody z malých sídel nevybavených domovními čistírnami, výtoky z velkokapacitních chovů užitkových zvířat, výtoky ze skládek komunálního odpadu obsahující nepoužité léčivé přípravky) a dále z plošné aplikace kalů z komunálních ČOV na zemědělské půdy nebo ze zavlažování povrchovou vodou obsahující léčiva a jejich metabolity [1-3].

Léčiva nejsou zatím zahrnuta v platné legislativě definující normy environmentální kvality (NEK) povrchových vod nebo limity pro kvalitu surové nebo vyrobené pitné vody, ale jsou součástí například mezinárodního programu měření v povodí Labe od roku 2009. Z důvodu nedostatečných informací z reálných monitoringů povrchových vod byly od roku 2015 pro vybrané potenciální prioritní látky pomocí prováděcích rozhodnutí Komise (EU) stanoveny seznamy sledovaných látek (tzv. Watch List). 1. Watch List z 20. března 2015 obsahoval například tři hormony, diklofenak, tři makrolidová antibiotika, pět neonicotinoidových insekticidů; 2. Watch List z 5. června 2018 obsahoval například nově antibiotika amoxicillin a ciprofloxacin; 3. Watch List z 4. srpna 2020 léčiva sulfamethoxazol a trimethoprim, deset azolových pesticidů a léčiv; 4. Watchlist z 22. července 2022 obsahuje navíc dalších deset látek (pesticidy, antibiotika, UV filtry do opalovacích krémů). Výstupem těchto celounijních monitoringů povrchových vod bude případné zahrnutí sledovaných látek mezi prioritní látky s příslušnými NEK.

Léčiva představují fyzikálně-chemicky velice širokou škálu látek lišících se svou těkavostí, polaritou, ionizovatelností, acidobazickou konstantou pK_a , distribuční konstantou v systému oktanol-voda K_{ow} , sorpcí na organický uhlík K_{oc} , atp. Proto některá léčiva jsou v povrchové vodě obsažena výhradně ve vodné fázi, jiná jsou částečně vázána na pevné částičky plavenin a sedimentů, a také v průběhu čištění odpadních vod vázána na čistírenský kal nebo naopak uvolňována do vody.

V posledních patnácti letech se pro citlivé a specifické stanovení léčiv ve vodách používá nejvíce spojení kapalinové chromatografie s tandemovou hmotnostní spektrometrií (LC-MS/MS). Naladění specifických přechodů z prekurzorů (nejčastěji $[M+H]^+$ nebo $[M-H]^-$ na příslušné produkty po disociaci v kolizní cele umožňuje provádět stanovení s mezí stanovitelnosti na koncentracích jednotek až desítek ng/l pro velký počet léčiv. Pro dostatečné oddělení sledovaných látek od netěkavých solí, vysokomolekulární matrice a separaci případných izobarických látek se stejnými přechody (různé konstituční izomery a diastereoizomery) je nutné vhodně zvolit separační systém: výběr vhodné stacionární fáze sorbentu a také složení mobilní fáze s vhodnými těkavými aditivy.

METODIKA STANOVENÍ

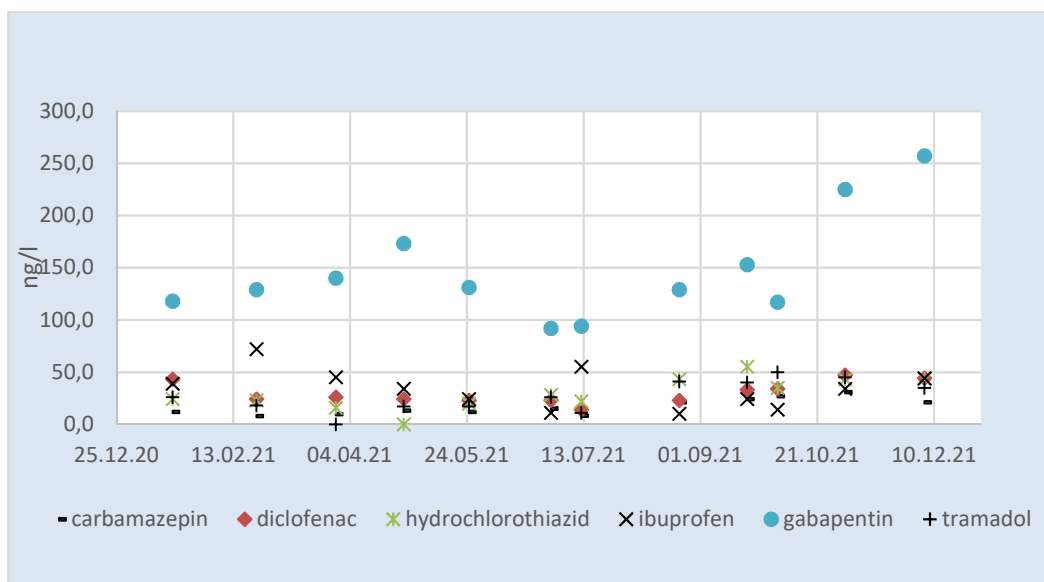
Pro stanovení léčiv ve vodách a sedimentech se ve vodohospodářských laboratořích podniku Povodí Labe, s.p. používá několik přístrojů na principu trojitého kvadrupolu ve spojení s ultraúčinnou kapalinovou chromatografií (UHPLC-MS/MS) od výrobců Agilent Technologies (UHPLC 1290 s 6495 MS/MS) a Waters (UHPLC Acquity s Premier XE MS/MS a druhý UHPLC Acquity s XEVO TQ-XS) [4-5]. Vzorek vody je přefiltrován přes stříkačkový filtr z regenerované celulózy RC (Thermo Scientific), pevný vzorek vysušen vymražením v lyofilizátoru Christ 1-8 LSCplus. Po přidání metanolickeho roztoku izotopově značených vnitřních standardů je vzorek vody nastříknut autosamplerem na kolonu (Waters HSS T3, 100 mm x 2,1 mm, 1,8 μ m) a řízenou gradientovou elucí voda-metanol s 0,001 % kyselinou octovou nebo 5mM octanem amonným vymýván z kolony do iontového zdroje – elektrospej v pozitivním nebo negativním modu s příslušnými přechody v režimu

vícenásobného reakčního monitoringu (MRM). Pro vyhodnocení jsou využívány procesní metody využívající lineární regrese s korekcí na vnitřní standard.

Pevné vzorky jsou extrahovány metanolem v ultrazvuku, extrakt přefiltrován pomocí stříkačkového filtru, zředěn vodou a roztokem vnitřních standardů na počáteční složení mobilní fáze. Dále se postupuje jako u vodných vzorků. [5-6].

VÝSLEDKY A DISKUSE

V řekách protékajících obydlenými oblastmi se léčiva vyskytují celoročně. Graf č.1 ukazuje nálezy vybraných léčiv v bodových vzorcích řeky Orlice v profilu Nepasice v nanogramech na litr v roce 2021. Ta nejstabilnější léčiva, jako třeba antiepileptikum gabapentin přetrvávají ve vodárenské nádrži Vrchlice i několik měsíců a jsou celoročně přítomna v surové vodě odebírané u hráze v koncentracích kolem sta nanogramů na litr.



Graf č.1 Nálezy vybraných léčiv v řece Orlice profilu Nepasice v roce 2021 v nanogramech na litr.

ZÁVĚR

Léčiva patří v současné době k nejčastějším organickým mikropolutantům povrchových vod s celoročními nálezy v jednotkách až tisících ng/l v závislosti na jejich stabilitě, stupni čištění odpadních vod, počtu obyvatel, vodnatosti toku, době zdržení, venkovních podmínkách (teplota, délka a intenzita slunečního svitu), mikrobiálnímu oživení vod, atp.

LITERATURA

1. Randhir P. Deo: Pharmaceuticals in the Surface Water of the USA: A Review, Curr Envir Health Rpt (2014) 1:113–122, DOI 10.1007/s40572-014-0015-y.
2. Švecová, H.: De facto reuse at the watershed scale: Seasonal changes, population contributions, instream flows and water quality hazards of human pharmaceuticals, Environmental Pollution 268 (2021) 115888.
3. Medkova D., Lakdawala P., Hodkovicova N., Blahova J., Faldyna M., Mares J., Vaclavik J., Doubkova V., Hollerova A., Svobodova Z.: Effects of different pharmaceutical residues on embryos of fish species native to Central Europe, *Chemosphere*, <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.132915>.
4. Ferenčík, M.: Optimalizace citlivosti LC/MS/MS analýzy pesticidů a léčiv (Sensitivity Optimisation of pesticides and pharmaceuticals analyses by LC/MS/MS), Česká chromatografická škola 2015, 4.-6.5.2015, Rožnov pod Radhoštěm.
5. Ferenčík M., Schováňková J.: Výskyt polárních kontaminantů (pesticidů a farmak) v sedimentovatelných plaveninách v povodí Labe, Sborník přednášek ze 7. Konference Sedimenty vodních toků a nádrží, Bratislava, Slovenská republika, 22. - 23.5.2013, s. 125-132, ISBN 978-80-89062-90-4.
6. Al-Khazrajy, Omar S.A. and Boxall, Alistair B.A. orcid.org/0000-0003-3823-7516 (2017): Determination of pharmaceuticals in freshwater sediments using ultrasonic-assisted extraction with SPE clean-up and HPLC-DAD or LC-ESI-MS/MS detection. Analytical methods. pp. 4190-4200. ISSN 1759-9679.

CO PŘINESL PROJEKT ČISTÁ VODA - ZDRAVÉ MĚSTO A JAK TO BYLO S DROGAMI V DOBĚ KOVIDOVÉ

Věra Očenášková, Danica Pospíchalová, Diana Marešová, Eva Bohadlová

Výzkumný ústav vodohospodářský T. G. Masaryka, v.v.i., Podbabská 2582/30 Praha 6

ÚVOD

Rozbor odpadních vod je „relativně“ snadná záležitost. Díky rozvoji přístrojové techniky v této oblasti jsme schopni pomocí špičkových, vysoce citlivých analytických přístrojů detekovat přítomnost jednotlivých analyzovaných látek i v subnanogramových množstvích. **Projekt Čistá voda – Zdravé město. Komunální odpadní voda jako diagnostické médium hlavního města Prahy.** volně navazoval na projekt **Stanovení množství nelegálních drog a jejich metabolitů v komunálních odpadních vodách – nový nástroj pro doplnění dat o spotřebě drog v ČR**, v jehož rámci byla také sledována kontaminace komunálních odpadních vod ve stokové síti hl. Prahy. Jedním z hlavních výstupů tohoto projektu byl vývoj metodiky (Očenášková, V. et al. 2015), která byla pro měření využita i v tomto konceptu, ve kterém byly aktualizovány také údaje o spotřebě nelegálních látek, resp. byla získána data o nově sledovaných markerech.

Účelem projektu bylo získat objektivní data, tedy i údaje od té části populace, která nebyla zahrnuta do dotazníkových akcí na sledované téma, neměla zdravotní problémy související s užíváním nelegálních látek apod.

Základ epidemiologie odpadních vod (WBE) byl položen na přelomu let 1999 až 2000 vyslovením hypotézy, že komunální odpadní vody lze považovat za zředěný vzorek moči. (Daughton, C. G. Ternes, T. A., 1999, 2001) a poprvé byl aplikován v povodí řeky Pád (Zuccato et al., 2005). Epidemiologický přístup k odpadním vodám byl nejprve využíván ke sledování spotřeby nelegálních látek ve sledované oblasti a ke zpřesnění odhadu prevalence a užívání drog v populaci. Od svého vzniku se tento obor velmi rychle rozvíjí a díky stále se zdokonalující analytické technice slouží v současnosti ke sledování bohaté škály látek ve velmi nízkých koncentracích.

Komunální odpadní vody obsahují komplexní směs chemických látek včetně lidských metabolitů – biomarkerů. Kvantitativním měřením a sledováním těchto specifických látek poskytne informace, jako je strava, zdraví populace, výskyt nemocí, spotřeba alkoholu a léčiv a expozice populace kontaminantům životního prostředí, např. pesticidy.

Projekt Čistá voda – Zdravé město. Komunální odpadní voda jako diagnostické médium hlavního města Prahy. byl řešen v letech 2018 až 2021. Kromě nelegálních drog, látek aplikovaných při substituční léčbě a některých často zneužívaných léčiv (tramadol) byly sledovány i metabolity alkoholu (ethylsulfát), nikotinu (kotlinin a trans-3-hydroxykotlinin) a pesticidů. Monitoring probíhal po dobu dvou let na vybraných místech stokové sítě hlavního města Prahy. Plánovaným výstupem projektu byla mapová vrstva Geoportálu Praha, kde by v případě pravidelného monitoringu byla zaznamenána spotřeba drog v jednotlivých částech Prahy.

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

Do řešení projektu zasáhla také pandemie nemoci Covid-19. V hydrobiologické laboratoři VÚV byla zavedena PCR metoda na stanovení SARS-Cov-2 v odpadní vodě. Vedle tohoto virologického biomarkeru byla v hydrochemické laboratoři VÚV zavedena metoda na stanovení neopterinu. Neopterin je nespecifický biomarker, jehož zvýšená hladina obecně indikuje imunitní reakci organismu na zánětlivé onemocnění.

Součástí projektu byla také Socioekonomická studie časoprostorového rozložení obyvatelstva a identifikace rizikových oblastí z hlediska životního stylu obyvatel. Tuto studii zpracovala společnost ACCENDO – Centrum pro vědu a výzkum jako subdodávku řešenou v rámci projektu. Na základě analýzy a měření v odpadních vodách lze vyvinout metody pro hodnocení účinnosti a nákladové efektivnosti opatření k prevenci a kontrole užívání těchto látek (nelegálních drog). Metody lze nastavit tak, aby byly použitelné pro různé typy hodnocení.

Cílem projektu bylo získat aktuální údaje o spotřebě drog v jednotlivých částech Prahy (dle možností odběru na jednotlivých stokách), jakož i o dalších látkách, které byly v projektu sledovány. Jejich seznam je uveden v tabulce 1.

V projektu testované látky nebyly dosud pravidelně sledovány; nevztahují se na ně příslušné právní předpisy. Detekce jejich výskytu a koncentrací v odpadních vodách je významná nejen z výše uvedených důvodů, ale také

proto, že některé z těchto látek nejsou v procesu čištění odpadních vod zcela odstraněny a dostávají se i do povrchových vod, ve kterých mohou mít vliv na životní prostředí.

Získaná a analyticky zpracovaná data byla interpretována prostřednictvím mapového portálu. Potenciální variantou bylo využití Geoportálu Praha.

ODBĚRY A PŘEDÚPRAVA VZORKŮ

Ve spolupráci s pracovníky ÚČOV Praha bylo vybráno šest odběrových profilů na stokové síti hlavního města Prahy, byl zpracován plán odběru vzorků a dohodnuty podmínky odběru a dopravy vzorků do laboratoře VÚV TGM. Odběrové profily byly na celkovém přítoku do ÚČOV Praha a dále na jednotlivých stokách – ACK, B, D, E a F. Odběry probíhaly od začátku dubna 2018, v roce 2018 přibližně ve čtyřdenních intervalech, v r. 2019 v osmidenních intervalech. Kromě těchto odběrů byla v roce 2019 a 2020 realizována týdenní monitorovací kampaň pro mezinárodní projekt SCORE. Pro tuto kampaň byly odebírány 24hodinové kompozitní vzorky komunálních odpadních vod.

Vzorky (24hodinové kompozitní vzorky) byly odebírány do vzorkovnic z vhodného materiálu (sklo, polypropylen (PP)). Po transportu do laboratoře byly tyto vzorky dále zpracovávány podle příslušných standardních operačních postupů. Alikvot odebraného a homogenizovaného vzorku byl použit pro analýzu, vzorky nebyly před dalším zpracováním konzervovány. Po odběru byly vzorky udržovány v chladu a temnu při teplotě do 8 °C. Pokud vzorky nebylo možné analyzovat do 72 hodin od odběru, byly zmrazeny a skladovány při teplotě -20 ± 4 °C. Před analýzou byly vzorky odstředěny (4 500 ot./min., 15 minut) a pevné částice byly ze vzorku odstraněny filtrací přes jednorázové membránové filtry z regenerované celulózy 0,45 µm

POUŽITÉ METODY STANOVENÍ SLEDOVANÝCH LÁTEK

Metodika stanovení nezákonných látek (drog), která byla v laboratoři zavedena v rámci řešení projektu **Stanovení množství nelegálních drog a jejich metabolitů v komunálních odpadních vodách - nový nástroj pro doplnění údajů o spotřebě drog v České republice** (Očenášková V. a kol., 2015), byla pro potřeby projektu **Čistá voda – Zdravé město** rozšířena o stanovení nových psychotropních látek. Pro stanovení nikotinu a jeho metabolitů a stanovení ethylsulfátu byly zavedeny dvě zcela nové metody. Tyto metody byly validovány a akreditovány.

V návaznosti na chemické vlastnosti látek byly použity následující postupy:

- Stanovení vybraných drog metodou kapalinové chromatografie s on-line prekoncentrací a hmotnostní detekcí v ESI + modu
- Stanovení vybraných drog metodou kapalinové chromatografie s on-line prekoncentrací a hmotnostní detekcí v ESI – modu).
- Stanovení nikotinu a jeho vybraných metabolitů metodou kapalinové chromatografie s on-line prekoncentrací a hmotnostní detekcí v ESI + modu).
- Stanovení ethylsulfátu metodou kapalinové chromatografie s hmotnostní detekcí v ESI – modu

PŘÍKLADY VÝSLEDKŮ

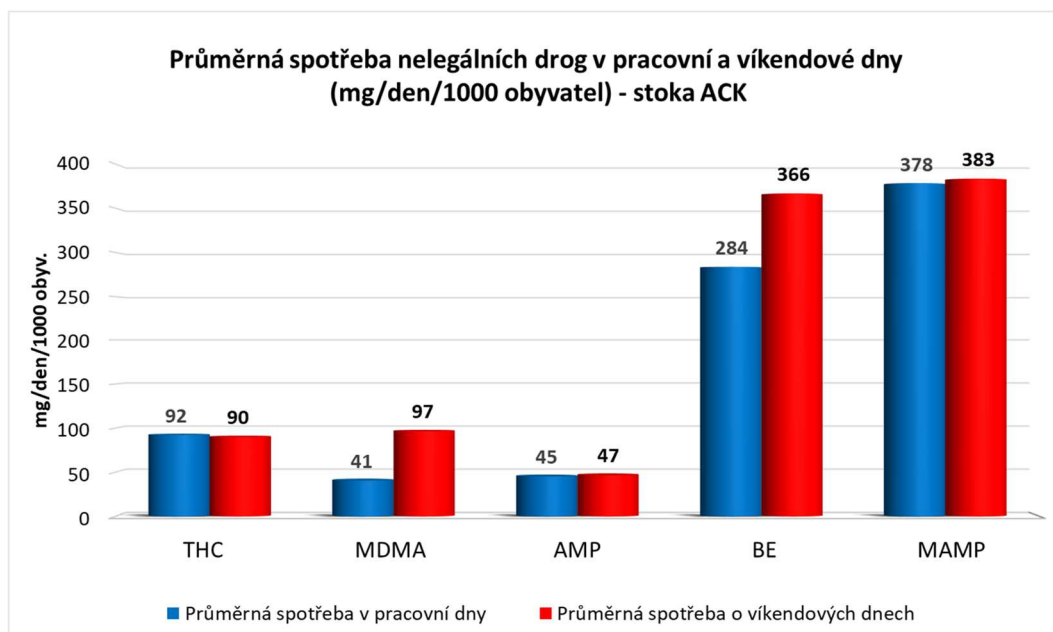
Odběry vzorků byly zahájeny v dubnu roku 2018, zpočátku byly monitorovány především „klasické“ drogy, později (červenec 2018) byly doplněny i látky, pro které byly vyvíjeny nové metody. Odběry byly ukončeny v prosinci 2019. Bylo odebráno cca 500 vzorků odpadních vod a provedeno více než 2000 analýz.

Nálezy monitorovaných drog ze skupiny označené v tabulce 1 jako „klasické“ drogy (s výjimkou heroinu a LSD, které nebyly nalezeny v žádném vzorku) a dalších látek (cis-tramadol, nordiazepam, nikotin a jeho metabolity, ethylsulfát a efedrin), byly pozitivní ve všech odebraných vzorcích. Téměř ve všech vzorcích byl nalezen metadon a jeho metabolit 22-ethylidene-1,5-dimethyl-3,3- diphenylpyrrolidine (EDDP). Fentanyl se vyskytuje v koncentracích okolo meze stanovitelnosti.

Tabulka 1: Seznam monitorovaných látek

<i>Skupina látek</i>	<i>Název</i>
"Klasické" drogy	11-nor-9-karboxy-delta-9-THC
	3,4-methylen-dioxy-metamfetamin
	metamfetamin
	amfetamin
	kokain
	kokaethylen
	benzoylecgonin
	diethylamid kyseliny lysergové (LSD)
	heroin
	morfin
Substituční léčba	metadon
	EDDP (2-ethylidene-1,5-dimethyl-3,3-diphenylpyrrolidine)
	buprenorfin
Nové syntetické drogy	ethylcathinone
	pentedron
	methylone
	4-methylethcathinon
	mefedron (4-methylmethcathinone)
	nor-mephedrone
	alpha-pyrrolidinovalerophenone
Zneužívaná léčiva	cis-tramadol HCl
	nor-diazepam
	Fentanyl
	nor-fentanyl
Nikotin a jeho metabolity	Nikotin
	kotinin
	trans-3-hydroxykotinin
Metabolit ethanolu	ethylsulfát
Prekurzor pro výrobu drog	efedrin hydrochlorid

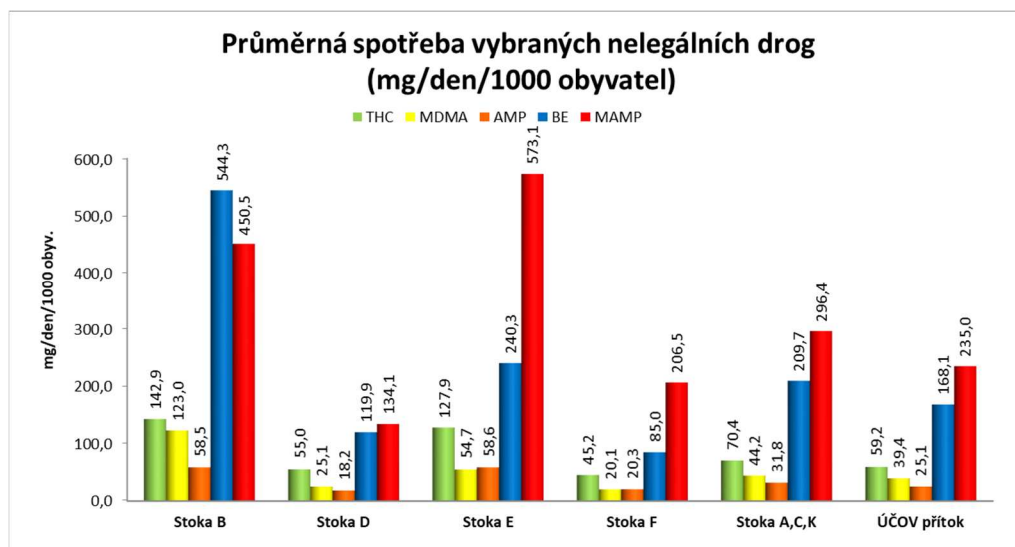
Buprenorfin a většina látek ze skupiny nových syntetických drog (NSD) nebyly nalezeny v žádném vzorku. Nálezy některých NSD (mefedron) jsou zcela ojedinělé, vyskytují se pouze v jednotkách vzorků. Heroin je metabolizován na 6-acetylmorfin, který rychle degraduje, nepodařilo se ho stanovit v žádném, dosud v laboratoři odebraném, vzorku odpadních vod. Další metabolit této drogy, morfin, je však zároveň metabolitem i dalších látek, včetně preskribovaných léčiv. Určit, jaký podíl nálezů morfinu vznikl degradací heroinu, je prakticky nereálné. Typickou víkendovou drogou je extáze. Porovnání spotřeby jednotlivých drog v pracovních a víkendových dnech je na obrázku 1. Marihuana (THC) a metamfetamin jsou užívány stejně jak ve všední dny, tak o víkendech, zatímco extáze (MDMA) a kokain (zde představovaný hlavním metabolitem benzoylecgoninem – BE) převažují o víkendových dnech.



Obr. 1: Porovnání spotřeby jednotlivých drog v pracovních a víkendových dnech

Kokain patří mezi dražší drogy a Praha je v České republice městem s jeho nejvyšší spotřebou. Nejvyšší koncentrace v Praze byly nalezeny na kmenové stoce B (viz obr. 2). Benzoyleckgonin je hlavním metabolitem kokainu, ze kterého se vychází při výpočtech. Ve většině sledovaných oblastí převažuje spotřeba metamfetaminu nad spotřebou kokainu. Pouze na stoce B v obou letech převažuje spotřeba kokainu. Tato stoka odvádí odpadní vodu z Prahy 7, části Prahy 8 – Karlín, Prahy 3 a části Prahy 1,

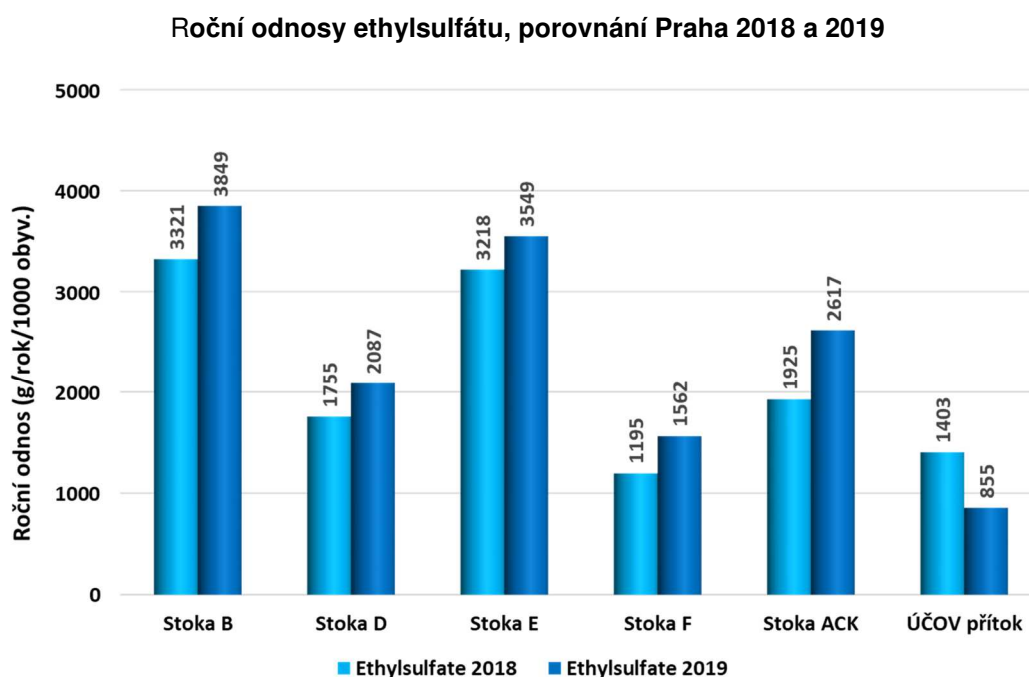
Na obrázku 2 jsou velmi dobře vidět rozdíly mezi spotřebou různých drog v různých částech Prahy (podle stokové sítě).



Obrázek 2: Průměrná spotřeba vybraných nelegálních drog v mg/den/1000 obyvatel.

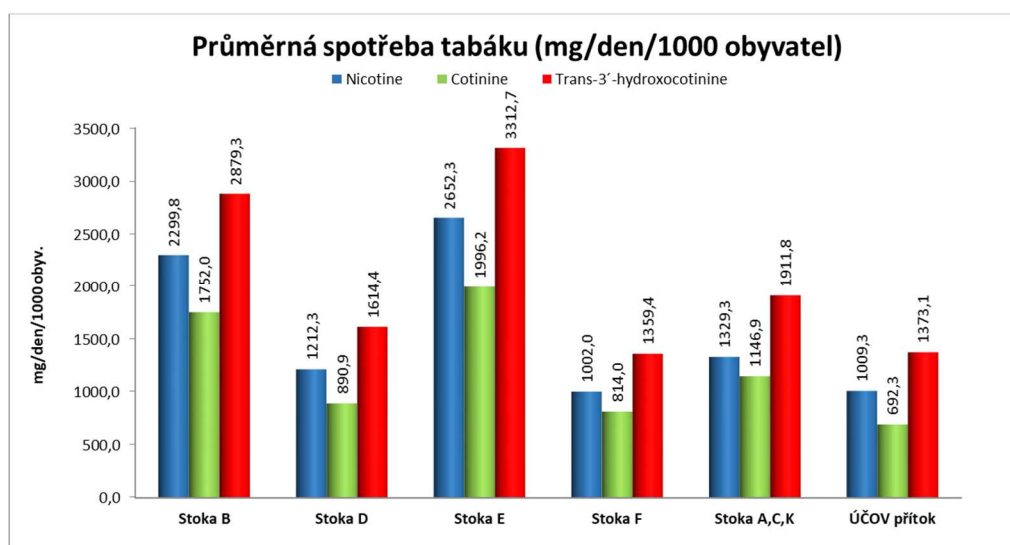
THC – tetrahydrokanabinol (marihuana), MDMA – extáze, AMP – amfetamin, BE – benzoyleckgonin, hlavní metabolit kokainu, jeho prostřednictvím je kokain monitorován, MAMP – metamfetamin (pervitin)

Mezi nově sledované látky patřil také ethylsulfát, který je vedle ethylsulfát glukuronidu významným metabolitem prokazujícím požití ethanolu (viz obr. 3). Koncentrace ethylsulfátu v odpadní vodě jsou relativně velmi nízké, ale to je způsobeno tím, že pouze 0,1 % zkonsumovaného ethanolu je vyloučena močí jako stabilní metabolit ethylsulfát.



Obrázek 3: Roční odnosy metabolitu ethanolu ethylsulfátu na přítoku na ÚČOV Praha, porovnání mezi roky 2018 a 2019

Spotřebě tabáku je věnován obrázek 4. Důležitými metabolity jsou zejména kotinin a trans-3'-hydroxykotlinin, stabilní metabolity nikotinu. Nikotin se do odpadních vod dostává nejen jako nemetabolizovaný z vykouřených cigaret a dalších tabákových výrobků, ale také např. z přípravků využívaných při odvykání (Castilioni, S. a kol. 2014., Ort, Ch. a kol., 2014)



Obrázek 4: Průměrná spotřeba tabáku vyjádřená prostřednictvím nikotinu a jeho metabolitů v mg/den/1000 obyvatel

DOPADY PANDEMIE NEMOCI COVID-19 NA KONZUMACI NEZÁKONNÝCH LÁTEK

Dne 1. března 2020 vstoupil do našich životů zcela nový fenomén, nemoc pojmenovaná Covid-19. Ve velmi krátké době tato nová nemoc výrazně ovlivnila naše životy, byly uzavřeny školy restaurace, kulturní zařízení, sportoviště, omezeno večerní vycházení. Tato situace trvá s různými změnami až do současnosti. Pokusili jsme se zjistit, zda a jak byla ovlivněna spotřeba drog z pohledu analýzy odpadních vod. Porovnali jsme výsledky týdenních odběrových akcí z let 2019, 2020 a 2021, které probíhaly přibližně ve stejném období roku, ale v letech 2020 a 2021 byly ovlivněny nouzovým stavem a dalšími opatřeními souvisejícími s pandemií. Sledovali jsme koncentraci vybraných drog (THC, metamfetamin, MDMA, kokain a jejich metabolity amfetamin a benzoylekgonin. Prakticky u všech monitorovaných drog podle našich měření došlo ke změnám jejich spotřeby.

ZÁVĚR

V rámci projektu bylo celkem odebráno a zpracováno téměř 500 vzorků odpadních vod a provedeno cca 2000 analýz. Výsledky byly postupně zpracovávány, byly provedeny zpětné přepočty odnosů jednotlivých sledovaných látek jak v dílčích monitorovaných oblastech (jednotlivé stoky pražské kanalizační sítě, tak na přítoku na ÚČOV hlavního města Prahy.

Z uvedených výsledků byly zřejmé výrazné rozdíly ve spotřebě drog v rozdílných částech Prahy. Např. spotřeba kokainu je nejvyšší v oblastech blízko centra, která jsou současně i oblíbenými čtvrtěmi k bydlení.

Součástí řešení projektu byla také Socioekonomická studie prostorového rozložení obyvatelstva a identifikace rizikových oblastí z hlediska životního stylu obyvatelstva, subdodavatelem této studie byl institut ACCENDO – Centrum pro vědu a výzkum, z. ú.

Laboratoř VÚV se zapojila do mezinárodního projektu SCORE, jehož součástí je vedle týdenního monitoringu komunální odpadní vody ve sledované lokalitě, v tomto případě Prahy, i účast v mezilaboratorním porovnání zkoušek. Výsledky tohoto monitoringu jsou prezentovány na stránkách EMCDDA (European monitoring centre for drugs and drug addiction).

Vzhledem k aktuální epidemiologické situaci v době řešení projektu byla operativně ověřena i možnost využití epidemiologického přístupu k odpadním vodám i pro stanovení SARS-Cov-2.

Výsledky naměřené v projektu byly použity také pro porovnání spotřeby drog v „době kovidové“.

INFORMACE O PROJEKTU JSOU K DISPOZICI NA:

<https://www.vuv.cz/index.php/cz/resene-projekty/vybrane-projekty>

PODĚKOVÁNÍ

Projekt Čistá voda – Zdravé město. Komunální odpadní voda jako diagnostické medium hlavního města Prahy financovalo Hlavní město Praha v rámci Operačního programu Praha – pól růstu ČR, Registrační číslo: CZ.07.1.02/0.0/0.0/16_040/0000378. Výsledky související s dopady nemoci Covid-19 na konzumaci drog byly financovány také z interního grantu 3600.54.05/2021 VÚV T. G. M., v. i. i. z institucionálních prostředků MŽP.

LITERATURA

- CASTIGLIONI, Sara, Ivan SENTA, Andrea BORSOTTI, Enrico DAVOLI a Ettore ZUCCATO. (2014) A novel approach for monitoring tobacco use in local communities by wastewater analysis. *Tobacco Control*. 2014, 24(1), 38-42. DOI: 10.1136/tobaccocontrol-2014-051553. ISSN 0964-4563. Dostupné také z: <http://tobaccocontrol.bmj.com/lookup/doi/10.1136/tobaccocontrol-2014-051553>
- DAUGHTON, C. D. a T. A. TERNES. (1999). Pharmaceutical and personal care products in the environment: Agent of subtle Change? *Environ. Health perspect.*, (107), 907-938.
- DAUGHTON, C.G. (2001). Illicit drugs: contaminants in the environment and utility in forensic epidemiology. *Rev. Environ. contam. toxicology.*, (210), 59 -110.
- FROST, Norbert. (2008). Assessing illicit drugs in wastewater: potential and limitations of a new monitoring approach. Luxembourg: Office for Official Publications of the European Communities, 100 p. EMCDDA insights series, 9. ISBN 92-916-8317-5.
- KASPRZYK-HORDERN, Barbara, Lubertus BIJLSMA, Sara CASTIGLIONI, Adrian COVACI, Pim deVOOGT, Erik EMKE, Félix HERNANDEZ, Christoph ORT, Malcolm REID, Alexander van NUIJS, and Kevin. V. THOMAS, (2014). Wastewater-based epidemiology for public health monitoring. *Water and Sewerage Journal*, 4, pp. 25-26.
- OČENÁŠKOVÁ, V. a kol. (2015). Metodika aplikace epidemiologie odpadních vod pro stanovení odnosu nezákonných látek (drog) v České republice. Certifikovalo České ekologické manažerské centrum, 28. pluku 524/25, 101 00 Praha 10. Certifikováno 29. 12. 2015
- ORT, Christoph, Alexander L. N. VAN NUIJS, Jean-Daniel BERSET, et al. (2014) Spatial differences and temporal changes in illicit drug use in Europe quantified by wastewater analysis. *Addiction*. 2014, 109(8), 1338-1352. DOI: 10.1111/add.12570. ISSN 09652140. Dostupné také z: <http://doi.wiley.com/10.1111/add.12570>
- THOMAS, Kevin V. a Malcolm J. REID. (2011). What Else Can the Analysis of Sewage for Urinary Biomarkers Reveal About Communities? *Environmental Science.*, 45(18), 7611-7612. DOI: 10.1021/es202522d. ISSN 0013-936x. Dostupné také z: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/es202522d>
- ZUCCATO, Ettore, Chiara CHIABRANDO, Sara CASTIGLIONI, (2005). Davide CALAMARI, Renzo BAGNATI, Silvia SCHIAREA a Roberto FANELLI. Cocaine in surface waters: a new evidence-based tool to monitor. *Environmental Health: A Global Access Science Source.*, 4(1), 14-. DOI: 10.1186/1476-069X-4-14. ISSN 1476069x. Dostupné také z: <http://www.ehjournal.net/content/4/1/14>

STANOVENÍ BIOMARKERU NEOPTERINU V ODPADNÍ VODĚ

Eva Bohadlová, Věra Očenášková, Hana Zvěřinová Mlejnková

Výzkumný ústav vodohospodářský T.G.M., v.v.i.

ABSTRAKT

Ve VÚV byla vyvíjena metoda pro analýzu neopterinu v odpadních vodách v rámci projektu Využití monitoringu odpadních vod jako nástroje včasného varování před vznikem epidemiologické situace. Cílem bylo vyvinout chromatografickou metodu a zjistit, zda koncentrace neopterinu koreluje s počty nakažených, v našem případě COVIDEM-19.

KLÍČOVÁ SLOVA

neopterin, LC/MS/MS, odpadní voda

ÚVOD

Neopterin je biologický indikátor buněčné imunitní reakce těla na virové a bakteriální infekce, autoimunitní choroby a nádorové onemocnění. Pomocí měření neopterinu se proto dá odhadnout rozsah imunitní reakce. Neopterin se analyzuje v séru, mozkomíšním moku nebo moči. Odpadní voda je vlastně velice zředěný roztok moči, tak proč nezkusit analýzu neopterinu v ní a sledovat průběh změn koncentrací a predikovat možnou hrozbu zvýšeného výskytu nemoci v populaci [1,2,3].

EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

V projektu byl zvolen postup nezakoncentrování vzorku. Surový vzorek odpadní vody skladovaný při teplotě -20°C byl nejprve vytemperován na laboratorní teplotu, poté přefiltrován přes filtry z regenerované celulózy o porozitě 0,22µm (Whatman). Do vzorků byl přidán standardní přírůstek rhamnopterinu jako interního standardu. Vzorky byly buď neředěné nebo ředěné 10x.

Stanovení neopterinu bylo založeno na chromatografické separaci látek ze vzorku, kapalinovou chromatografií, jejich ionizací elektrospojem v negativním módu a detekcí hmotnostním detektorem na principu trojitého kvadrupólu. Detekce, identifikace a kvantifikace byla provedena na hmotnostním spektrometru SCIEX 7500. Pro chromatografickou separaci byla použita kolona Atlantis T3 3 µm, 3,0x100 mm (Waters) s předkolonou Atlantis T3, 3 µm, 2,1x5 mm a jako mobilní fáze 0,002% vodný a methanolvý roztok kyseliny mravenčí. Rozsah lineární kalibrační křivky se pohyboval v rozmezí 0,05 – 10 ng/ml. V tomto rozmezí se pohybovaly i koncentrace neopterinu v měřených vzorcích.

VÝSLEDKY A DISKUZE

Vzorky byly měřeny a vyhodnocovány během loňského a letošního roku. Celkově bylo změřeno přibližně 120 reálných vzorků odebraných převážně v Praze, Brně a Kladně, dále v Pardubicích, Hostivících a Roztokách. V rámci měření bylo zjištěno, že je analýza ovlivněna matričními efekty odpadní vody a že rozmrazené vzorky celkem dost pracují, proto se vzorky začaly ředit a měřit po malých sériích, aby se minimalizovaly nežádoucí změny.

ZÁVĚR

Metodu se podařilo vyvinout a i dosavadní výsledky koncentrací neopterinu v odpadních vodách celkem dobře koreluje s počtem nakažených v den odběru vzorku. Pro hrubý monitoring je tento postup dostačující, pro další uplatnění stanovení neopterinu je ještě potřeba metodu doladit.

PODĚKOVÁNÍ

Práce byla měřena v rámci projektu Využití monitoringu odpadních vod jako nástroje včasného varování před vznikem epidemiologické situace.

LITERATURA

- [1] Irmgard Tegeder, Michael Costigan, Robert S Griffin (2006): Determination of neopterin and biopterin by liquid chromatography coupled to tandem mass spectrometry (LC-MS/MS) in rat and human plasma, cell extracts and tissue homogenates. *Nature Medicine*
- [2] Allegri Gabriella, Netto Heleno, Gomes Luiz, de Oliveira Maria Lucia, Scalco Fernanda, Radler de Aquino Neto Francisco. (2012). Determination of six pterins in urine by LC-MS/MS. *Bioanalysis*.
- [3] Murr C., Widner B., Wirleitner B., Fuchs D. (2002): Neopterin as a marker for immune system activation. *Current drug metabolism*

DŮLEŽITÉ DOKUMENTY PRO ZKUŠEBNÍ LABORATOŘE

Eva Klokočnicková

Norma ČSN EN ISO/IEC 17025:2018 „Všeobecné požadavky na kompetenci zkušebních a kalibračních laboratoří“ v podkapitole 8.2 Dokumentace systému managementu v bodě 8.2.5 vyžaduje toto: „Všichni pracovníci zapojení do laboratorních činností musí mít přístup k těm částem dokumentace systému managementu a souvisejícím informacím, které se vztahují k jejich povinnostem“.

Pro vodohospodářské laboratoře jsou důležité informace k předepsaným rozborům uvedeny v související legislativě. Pokud laboratoř využívá při své laboratorní činnosti normy, musí pracovníkům umožnit přístup k těmto normám“. Pokud je laboratoř akreditována, měly by být součástí laboratorní dokumentace metodické pokyny Českého institutu pro akreditaci, o.p.s., které popisují proces akreditace subjektů posuzování shody a upřesňují požadavky pro akreditaci zkušební laboratoře. V laboratoři musí být jmenován zodpovědný pracovník, který má v pracovní náplni sledování aktuálnosti těchto dokumentů. V závěru platných metodických pokynů je vždy uvedeno, od kterého data je metodický pokyn platný. Dále je praktické sledovat také dokumenty Evropské akreditace a mezinárodní organizace pro akreditaci laboratoří ILAC. Z těchto dokumentů totiž vycházejí požadavky metodických pokynů ČIA, která je povinna tyto mezinárodní dokumenty v určitém časovém období zapracovat do svého akreditačního procesu. Laboratoře tak mohou s předstihem zjistit, jaké změny v akreditaci laboratoří budou přijaty.

Pro všechny typy laboratoří velmi doporučuji dokumenty pro zkušební laboratoře, které lze dohledat na stránkách EUROLAB (Cook Books – celkem 23 dokumentů k výkladu požadavků normy ČSN EN ISO/IEC 17025). Pro laboratoře, které provádějí rozborů vod, pak velmi doporučuji Metodické listy a publikace Kvalimetrie, které vydává EURACHEM ČR. Ve většině případů jsou tyto publikace volně přístupné ke stažení na internetových stránkách EURACHEM ČR.

Všechny využívané externí dokumenty musí být součástí řízené laboratorní dokumentace a musí být používány v aktuální podobě. Pro informaci přikládám přehled metodických pokynů ČIA a dokumentů Evropské akreditace a ILAC, které se změnily v uplynulých dvou letech a které se týkají mimo jiné též akreditace vodohospodářských laboratoří:

MPA 00-01-22 „Základní pravidla akreditačního procesu“ - tento metodický pokyn pro akreditaci stanovuje pravidla postupu ČIA při provádění akreditace. V této verzi MPA jsou nově upřesněna pravidla pro používání techniky posuzování na dálku, rozšířen seznam poskytovaných služeb ČIA, aktualizována související dokumentace a upraveny termíny, definice a zkratky.

MPA 00-04-21 „Pravidla pro používání odkazu na akreditaci – v tomto MPA byly aktualizovány odkazy na citované dokumenty a upraveno používání akreditační značky na hlavičkových papírech a propagačních materiálech (je zakázáno používání hlavičkových papírů a jiných firemních dokumentů s akreditační značkou pokud žádný produkt, proces nebo služba uvedené v takovém dokumentu, nespádají do rozsahu akreditace).

MPA 10-01-21 k aplikaci ČSN EN ISO/IEC 17025:2018 „Všeobecné požadavky na kompetenci zkušebních a kalibračních laboratoří v akreditačním systému České republiky – tento MPA byl vydán k vysvětlení a interpretaci některých ustanovení normy ČSN EN ISO/IEC 17025:2018 určené mimo jiné k akreditaci zkušebních a kalibračních laboratoří.

MPA 30-02-21 „Politika ČIA pro metrologickou návaznost výsledků měření“, (vychází z ILAC-P10:07/2020 „Politika ILAC pro návaznost výsledků měření“, tento dokument se změnil v roce 2020). Politika ČIA byla upravena na základě nové verze ILAC P10. Zásadní změny se objevily v oblasti zajištění návaznosti výsledků využitím CRM. Dle požadavků by měly být k prokázání metrologické návaznosti využity CRM, které splňují jednu z těchto podmínek:

1. Použitý CRM je vyráběn národním metrologickým institutem (u nás ČMI) pomocí služby, která je uvedena v BIPM KCDB.
2. Použitý CRM je vyráběn akreditovaným výrobcem referenčních materiálů v rámci jeho rozsahu akreditace a akreditace mu byla udělena akreditačním orgánem, který je signatářem ujednání ILAC nebo regionálního ujednání, uznávaného ILAC pro výrobce RM.
3. Certifikované hodnoty přiřazené použitému CRM jsou uvedeny v databázi Společného výboru pro návaznost v laboratorní medicíně (JCTLM).
4. Je použit CRM, který nesplňuje předchozí požadavky. V takovém případě musí akreditovaný objekt doložit důkazy o metrologické návaznosti měření v souladu s normou ČSN EN ISO/IEC 17025. Alternativně může akreditovaný objekt dokumentovat výsledky vhodného porovnání s referenčními postupy měření, specifikovanými metodami nebo konsenzuálními etalony, které jsou jasně popsány a jsou přijímány jako poskytující výsledky měření vhodné po jejich zamýšlené použití (viz ILA P-10).

U některých typů měření nelze prokázat metrologickou návaznost na státní etalony nebo zajistit metrologickou návaznost na jednotky SI. V takovém případě se ustanovení předchozích odstavců použije přiměřeně. V každém případě je vždy na laboratoři, jakým způsobem prokáže metrologickou návaznost výsledků.

MPA 30-03-22 „Politika ČIA pro účast ve zkoušení způsobilosti“ – v tomto vydání MPA byly upřesněny odkazy na citovanou dokumentaci a byl opraven pojem „pracovní podobory“ na „oblasti odborné kompetence“ v souladu s terminologií revidované verze dokumentu EA-4/18 „Návod k určení rozsahu a četnosti účasti ve zkoušení způsobilosti“, která vyšla v roce 2021.

ILAC G17:01/2021: „Pokyny pro nejistotu měření ve zkušebních laboratořích“ – dokument byl upraven v souladu s nejnovějšími poznatky a požadavky nové verze normy ISO/IEC 17025.

EA-4/09 G:2022 „Akreditace laboratoří působících v oblasti senzorického zkoušení“ – tento dokument vyšel v červnu 2022, byl přepracován v souladu s požadavky nové verze normy ISO/IEC 17025.

MAPOVÁNÍ KVALITY A MNOŽSTVÍ SEDIMENTŮ V LABSKÝCH ZDRŽÍCH ČESKÉHO LABE (PROJEKT „MASEL“)

Jiří Medek

Povodí Labe, státní podnik Hradec Králové

V posledních letech je věnována velká pozornost problematice sedimentů v povodí, a to jak z pohledu mezinárodní spolupráce na Labi, tak z pohledu jednotlivých správců povodí, tj. v České republice státních podniků Povodí. Snížení významného látkového znečištění živinami a znečišťujícími látkami patří mezi nejvýznamnější problémy nakládání s vodami. Jedním z klíčových opatření ke zlepšení stavu je potom nalezení rizikových lokalit a zdrojů znečištění včetně jejich následné sanace. V obou případech hraje nezastupitelnou roli management sedimentů, protože právě kvalita sedimentů může významně a dlouhodobě ovlivnit celkovou kvalitu hydrosféry a představovat potenciální riziko kontaminace povodí níže po toku. Data o kvalitě sedimentů mohou díky kumulaci řady škodlivin a určité časové „paměti“ sehrát významnou roli při lokalizaci kontaminovaných míst či lokalizaci zdrojů znečištění.

Klíčovým dokumentem je „Koncepte MKOL pro nakládání se sedimenty - Návrhy správné praxe pro management sedimentů v povodí Labe pro dosažení nadregionálních operativních cílů“, kterou přijala v roce 2014 Mezinárodní komise pro ochranu Labe (MKOL). V této publikaci je uveden i seznam relevantních znečišťujících látek a prahové hodnoty ke klasifikaci sedimentů v povodí Labe, na základě kterých je možno hodnotit kvalitu sedimentů pomocí indexu kvality sedimentů (SQI).

Sledování kvality sedimentů, plavenin a sedimentovatelných plavenin je v současnosti nedílnou součástí monitorovacích programů na národní i mezinárodní úrovni. Sedimentovatelné plaveniny se sledují ve vybraných profilech Mezinárodního programu měření Labe MKOL, přičemž výsledky se pro relevantní znečišťující látky vyjadřují ve formě „SQI“ indexů. Sedimenty a plaveniny včetně řeky Labe se sledují v rámci monitoringu pevných matric (Český hydrometeorologický ústav), kvalita sedimentů Labe se dále sleduje ve vybraných profilech v rámci monitoringu povrchových vod, který zajišťuje Povodí Labe, státní podnik jako správce povodí.

V uplynulých letech byly realizovány i některé projekty a studie, které byly podpořeny Svobodným a hansovním městem Hamburg v rámci programu ELSA:

- Význam Bíliny jako historického a současného zdroje znečištění pro nakládání se sedimenty v povodí Labe „SedBiLa“ (2014), který se věnoval problematice sedimentů na volně tekoucím úseku na dolním českém Labi a v povodí řeky Bíliny, řešitel: Povodí Labe, státní podnik, spoluřešitelé: Povodí Ohře, státní podnik, Univerzita Karlova – Přírodovědecká fakulta, DHI a.s.
- Význam starých sedimentů v Labi a jeho postranních strukturách v úseku od Pardubic po soutok s Vltavou „SedLa“ (2016), který se věnoval problematice sedimentů ve vybraných lokalitách v okolí Labe u Pardubic a u Neratovic, řešitel: Univerzita Karlova – Přírodovědecká fakulta, spoluřešitelé: Povodí Labe, státní podnik, Geomin družstvo, DHI a.s.

Tyto projekty přinesly velké množství poznatků a informací a staly se podkladem pro navazující studie a práce, které směřují k sanaci vybraných rizikových lokalit a zlepšení stávajícího stavu.

Problémy s kvalitou sedimentů a plavenin na dolním českém Labi nadále pokračují. Jedná o občasný výskyt zvýšených hodnot organochlorovaných polutantů typu HCB a DDX, přičemž časový vývoj kontaminace se pro HCB a DDX významně liší. Informační prahové hodnoty pro hraniční úsek Labe schválené v rámci přímé spolupráce mezi odpovědnými německými a českými institucemi na hraničních vodách byly v od roku 2018 vícekrát překročeny pro HCB, PCB-153, HCBd a p,p'-DDT. Negativní událostí byl i významný nárůst obsahu PCB v pevných maticích včetně sedimentů v úseku Labe pod Ústím nad Labem v letech 2015 – 2016, jehož dopady na ekosystém řeky Labe lze stále občas pozorovat. Trvale zvýšené obsahy se rovněž projevují u některých polycyklických aromatických uhlovodíků a dále lokálně a epizodně také u některých těžkých kovů. Tyto události svědčí o tom, že přes relativně široké dosavadní poznatky o kvalitě sedimentů na českém Labi nadále existují určité informační deficity.

Zejména není dostatek informací o kvalitě sedimentů v jednotlivých jezových zdržích regulovaného úseku českého Labe, systematická data nejsou k dispozici a pravidelný monitoring kvality se v těchto lokalitách neprovádí. Tyto sedimenty přitom mohou představovat významný potenciální zdroj rizikových kontaminantů pro celé mezinárodní povodí řeky Labe. V sedimentech mohou být uloženy historické staré zátěže nebo se v nich mohou hromadit kontaminanty z lokálních zdrojů znečištění. Jezové zdrže na regulovaném úseku Labe rozdělují řeku na jednotlivé úseky, takže je možné snáze lokalizovat kontaminované lokality či místa zdrojů, což může usnadnit následná opatření, např. následnou sanaci problematických lokalit či zdrojů.

Proto byl navržen projekt, jehož základním cílem je zpracování studie zaměřené na kvalitu sedimentů v jezových zdržích českého Labe, přičemž zájmová oblast zahrnuje celý regulovaný úsek Labe mezi Jaroměří a Ústím nad Labem, tj. 32 labských zdrží (24 jezů s 30 plavebními komorami mezi Pardubicemi a Ústím nad Labem a dalších 8 jezů mezi Jaroměří a Pardubicemi). Kvalitativní hodnocení zahrnuje vedle organochlorovaných polutantů typu DDX, HCH a HCB, které jsou dlouhodobě problematické na dolním českém Labi s dopadem na celé mezinárodní povodí Labe, také další látky, jejichž výskyt je prokázán pravidelným monitoringem kvality sedimentovatelných plavenin v rámci Mezinárodního programu měření Labe MKOL nebo pravidelným monitoringem kvality sedimentů v rámci monitoringu správce toku, tj. Povodí Labe, státního podniku. Při volbě parametrů byl rovněž zohledněn výběr znečišťujících látek relevantních pro Labe z Koncepce MKOL pro nakládání se sedimenty tak, aby bylo možno využít hodnocení kvality sedimentů pomocí „SQI“ indexů v souladu s doporučením grémia MKOL. Jedná se zejména o osm těžkých kovů a metaloidů (Hg, Cd, Pb, Zn, Cu, Ni, As a Cr), polychlorované bifenylly a polycyklické aromatické uhlovodíky. Doplnkově budou sledovány další těžké kovy a metaloidy a další významné rizikové polutanty relevantní pro sedimenty českého Labe (např. HCB, PBDE, glyphosat + AMPA, bisphenol A apod.). Kvalitativní hodnocení bude provedeno jak pro jednotlivé zdrže, tak pro celý úsek českého regulovaného Labe, např. formou podélného profilu pro významné kontaminanty.

V rámci kvantitativního posouzení byla provedena rešerše stávajících informací a poznatků o množství sedimentů v jezových zdržích českého Labe. Dále se provádějí terénní experimenty pro ověření techniky elektrické odporové tomografie (ERT – electrical resistivity tomography) pro odhad množství sedimentů ve 4 vybraných zdržích a některé zkoušky fyzikálních a mechanických vlastností sedimentů, což zajišťuje spoluřešitelské pracoviště.

Získaná data by měla představovat cenné podklady pro nalezení rizikových oblastí s významným výskytem rizikových látek a pro hledání potenciálních zdrojů kontaminace, které způsobují významné změny v kontaminaci labských sedimentů v podélném profilu, a to jak pro organochlorované polutanty typu HCB, DDX a PCB, tak pro další sledované látky. Výstupy projektu by měly být podkladem a zdrojem informací pro návrhy následných sanačních akcí sedimentů v rizikových úsecích (zdržích, postranních strukturách) i pro následné sanační akce aktuálních či historických zdrojů kontaminace.

Projekt byl podpořen Svobodným a hansovním městem Hamburg, jeho nositelem je Povodí Labe, státní podnik a významným spoluřešitelem Univerzita Karlova, přírodovědecká fakulta, katedra fyzické geografie a geoekologie – Prof. RNDr. B. Jánský, CSc. a kolektiv. Časově je projekt vymezen obdobím od 01.01.2021 do 31.01.2023.

NEJISTOTA MĚŘENÍ U STANOVENÍ HALOGENIDŮ V MINERÁLNÍCH VODÁCH

David Milde, Eliška Masaříková

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

V naší laboratoři, která není vybavena přístrojem pro iontovou chromatografii (IC), jsme se věnovali vývoji a částečné validaci měřicích postupů pro nejméně dvě analytické metody vhodné na stanovení halogenidových aniontů v přírodních minerálních vodách [1]. Fluoridové anionty byly stanovovány pomocí iontově selektivní elektrody (ISE) a absorpční UV-VIS spektrometrie. Chloridové anionty byly stanovovány pomocí ISE a argentometrické titrace. Bromidové a jodidové anionty byly stanovovány pomocí ICP-MS a ISE. Všechny vyvinuté měřicí postupy byly validovány na základě těchto charakteristik: linearita kalibrační křivky, mez detekce, mez stanovitelnosti, preciznost, pravdivost, u vybraných i selektivita.

Pokud bychom ve stručnosti shrnuli získané výsledky a zkušenosti, tak lze uvést, že ve srovnání s obecně používanou IC jsou u všech metod širší kalibrační rozsahy, vyšší LOD a LOQ (kromě ICP-MS pro bromidy i jodidy) a nižší hodnoty RSD (kromě chloridů pro všechny metody). Na základě metrologických charakteristik jsou u fluoridů obě metody vhodné pro daný účel a dávají stejně spolehlivé výsledky. U chloridů poskytuje lepší výsledky časově náročná argentometrie, u ISE je spolehlivost výsledků stanovení v minerálních vodách negativně ovlivněna selektivitou díky interferencím bromidových a jodidových aniontů, u ICP-MS je nevýhodou zanášení systému (zejména interface) díky vysokým koncentracím solí, proto by musel být přístroj často čištěn, aby byly výsledky uspokojivé. U bromidů jsou lepší výsledky z ICP-MS než z ISE a u jodidů je to opačně než u bromidů, protože měření z ICP-MS jsou ovlivňována tvorbou těkavých sloučenin, které způsobují zvyšování odezvy. Vliv těkavých sloučenin může být potlačen snížením kalibračního rozsahu (zhruba do 20 µg l⁻¹), což je příliš nízká a nevyhovující koncentrace v přírodních minerálních vodách s vysokou hladinou jodidů, nebo se musí ICP-MS přístroj déle promývat mezi jednotlivými vzorky, čímž se ovšem výrazně prodlužuje délka analýzy.

Hlavní náplní přednášky je však popis výpočtu nejistoty měření způsobem „shora dolů“, tedy s využitím dat získaných při validaci. Nejistota měření je totiž nejdůležitějším parametrem popisujícím kvalitu měření. Nejistota totiž zásadním způsobem ovlivňuje rozhodnutí založená na výsledku měření. Pro vyhodnocování nejistoty měření chemických zkoušek jsou v češtině k dispozici dvě příručky Eurachem-ČR. KVALIMETRIE 19, vydaná v roce 2014, přináší širší teoretický úvod do problematiky nejistoty měření a je v ní obsažena řada řešených příkladů jak pro zmíněný přístup „shora dolů“, tak i pro přístup „zdola nahoru“ [2]. V minulém roce vydaná příručka KVALIMETRIE 26 přináší mimo jiné české odborné veřejnosti překlad posledního vydání (2017) Technické zprávy Nordtest 537 „Handbook for Calculation of Measurement Uncertainty in Environmental Laboratories“ [3]. Tato zpráva obsahuje jednoduché vysvětlení a řešené příklady pro vyhodnocení nejistoty měření s využitím dat z analýzy jednoho či více certifikovaných referenčních materiálů, z analýzy obohacených vzorků a z výsledků z účasti ve zkoušení způsobilosti. Pokrývá tím nejběžněji používané způsoby pro vyhodnocení nejistoty měření v chemických zkušebních laboratořích.

V naší práci jsme se tentokrát zaměřili na implementaci postupů vyhodnocení nejistoty měření uvedených ve starším dokumentu LGC [4]. Bylo použito propagace příspěvku vychýlení (tj. pravdivosti) a preciznosti. Vychýlení bylo studováno pomocí analýzy jednoho matricového CRM a také s využitím obohacování vzorků analytem. Obě složky byly zahrnuty do výpočtu příspěvku pravdivosti k nejistotě měření. Příspěvek preciznosti byl vyhodnocován za podmínek mezilehlé preciznosti. Modelový příklad se stručným vysvětlením teoretického pozadí výpočtu z [4] je uveden pro stanovení jodidů pomocí ICP-MS.

STUDIE VÝTĚŽNOSTI (PRAVDIVOSTI)

Celková výtěžnost (R) byla získána propagováním složky výtěžnosti z analýzy matricového CRM ($\overline{R}_m$) a testování výtěžnosti R_s .

Výpočet průměrné výtěžnosti $\overline{R}_m$ a nejistoty výtěžnosti $u_{\overline{R}_m}$ - výsledky z analýzy matricového CRM

K výpočtu byl využit CRM moči Seronorm™, který byl analyzován šestkrát za sebou. Certifikovaná hodnota pro jodidy činila $C_{CRM} = 0,304 \text{ mg l}^{-1}$, a její rozšířená nejistota $U = 0,034 \text{ mg l}^{-1}$ ($k = 2$). Byla vypočtena standardní nejistota $u_{CER} = 0,017 \text{ mg l}^{-1}$

Naměřené hodnoty: $\overline{C}_{obs} = 0,295 \text{ mg l}^{-1}$, $s_{obs} = 0,0104$, $n = 6$

Z uvedených hodnot spočítána průměrná výtěžnost $\overline{R}_m$ a její nejistota $u_{\overline{R}_m}$.

$$\overline{R}_m = \frac{C_{CRM\ obs}}{C_{CRM}} = \frac{0,295}{0,304} = 0,97$$

$$u_{\overline{R}_m} = \overline{R}_m \cdot \sqrt{\left(\frac{s_{obs}^2}{n \cdot \overline{C}_{obs}}\right) + \left(\frac{u_{CER}}{\overline{C}_{CRM}}\right)^2} = 0,97 \cdot \sqrt{\left(\frac{0,0104^2}{6 \cdot 0,295}\right) + \left(\frac{0,017}{0,304}\right)^2} = 0,056$$

Pro určení příspěvku $\overline{R}_m$ ke kombinované nejistotě byla výše vypočtená hodnota porovnána s 1 (tj. s výtěžností 100 %) pomocí testu významnosti:

$$t = \frac{|1 - R_m|}{u_{R_m}} = \frac{|1 - 0,97|}{0,056} = 0,54$$

Vypočtená hodnota t byla porovnána s koeficientem rozšíření ($k = 2$). Jelikož t je menší než dva, neexistuje žádný důkaz, který by naznačoval, že R_m se významně liší od 1, předpokládá se tedy, že R_m se rovná 1 s nejistotou $u_{R_m} = 0,056$.

Výpočet výtěžnosti R_s a nejistoty u_{R_s} z analýzy obohacených vzorků

R_s a její nejistota byla odhadnuta z testování výtěžnosti. Výtěžnost metody byla získána pomocí dvou vzorků balených přírodních minerálních vod (Zaječická hořká a Vincentka) a pitné vody, ke kterým bylo přidáno známé množství standardů jodidů (tzv. přidavek standardu). Vypočítané výtěžnosti jsou uvedené v tabulce I.

Tabulka I: Vypočítané výtěžnosti (%) pro stanovení jodidů pomocí ICP-MS

Vzorek	Zaječická hořká (1. přidavek)	Zaječická hořká (2. přidavek)	Vincentka (1. přidavek)	Vincentka (2. přidavek)	pitná voda (1. přidavek)	pitná voda (2. přidavek)
Výtěžnost	97,04	98,68	91,41	91,30	104,44	92,10

R_s = průměr z výtěžností = 0,9474

u_{R_s} = směrodatná odchylka z výtěžností = 0,0561

Výpočet R a u_R

Výtěžnost pro konkrétní vzorek R , je dána vztahem: $R = \overline{R}_m \cdot R_s$. U $\overline{R}_m$ a R_s se předpokládá, že se rovnají 1, proto se i celková výtěžnost R rovná 1.

$$u_R = R \cdot \sqrt{\left(\frac{u_{\overline{R}_m}}{\overline{R}_m}\right)^2 + \left(\frac{u_{R_s}}{R_s}\right)^2} = 1 \cdot \sqrt{\left(\frac{0,056}{0,97}\right)^2 + \left(\frac{0,0561}{0,9474}\right)^2} = 0,0827$$

STUDIE PRECIZNOSTI

Pro odhad nejistoty u_P byly využity hodnoty RSD získané opakovaným měřením pitné vody (RSD = 1,11 %) a dvou vzorků balených přírodních minerálních vod (Zaječická hořká (RSD = 1,55 %) a Vincentka (RSD = 1,47 %)). Analýzy byly prováděny v různých dnech na různých vzorcích, je tedy splněn požadavek na podmínky mezilehlé preciznosti. Příspěvek preciznosti byl určen jako průměr z dosažených hodnot RSD.

$$u_P = \bar{x} \text{ z RSD} = 0,0136$$

KOMBINOVANÁ A ROZŠÍŘENÁ NEJISTOTA

Po odhadu jednotlivých složek nejistoty ze studia preciznosti a pravdivosti byla další fáze kombinovat standardní nejistoty (u_R a u_P), aby byla vytvořena kombinovaná standardní nejistota u_c .

$$u_c = \sqrt{u_R^2 + u_P^2} = \sqrt{0,0827^2 + 0,0136^2} = 0,084$$

Tedy relativní kombinovaná nejistota stanovení jodidů je 8,4 %. Na závěr byla relativní kombinovaná nejistota vynásobena koeficientem rozšíření, a tím byla získána rozšířená relativní nejistota U

$$U = u_c \cdot k = 8,4 \cdot 2 = 16,8 \%$$

Vypočtené hodnoty nejistoty měření pro studované analyty a použité měřicí postupy pak shrnuje tabulka II.

Tabulka II: Relativní standardní (u_c) a rozšířené (U) nejistoty měření pro všechny halogenidy

Anionty	Fluoridy		Chloridy		Bromidy		Jodidy	
Metoda	ISE	UV-VIS	ISE	argentometrie	ISE	ICP-MS	ISE	ICP-MS
u _c (%)	5,4	2,3	9,5	8,8	4,9	2,8	5,9	8,4
U (%)	10,8	4,6	19,0	17,6	9,8	5,6	11,8	16,8

Nejistoty měření pro stanovení halogenidových aniontů jsou srovnávány pouze s údaji uvedenými ve veřejně dostupných výsledcích analýz minerálních vod z akreditovaných českých laboratoří, protože v dostupné vědecké literatuře se nepodařilo tyto údaje nalézt. Rozšířené nejistoty jsou obvykle 10 % pro fluoridy a chloridy a 15 % pro bromidy a jodidy. Odhadnuté nejistoty měření v této práci vyšly pro fluoridy u ISE téměř stejná (10,8 %) a poloviční u UV-VIS spektrometrie (4,6 %) oproti dostupným výsledkům, pro chloridy mírně vyšší u obou metod (17,6 % a 19 %), pro bromidy nižší u obou metod (9,8 % a 5,6 %) a pro jodidy vyšly z ISE nižší nejistota (11,8 %) a z ICP-MS téměř stejná (16,8 %). U hodnot nejistot z veřejně dostupných analýz není známo, jaké instrumentální metody byly v laboratořích použity.

POUŽITÁ LITERATURA

1. Masaříková E.: Porovnání metod stanovení aniontů v minerálních vodách. Diplomová práce, Univerzita Palackého v Olomouci (2022).
2. Suchánek M., Milde D. (eds.): Kvalimetrie 19: Stanovení nejistoty analytického měření. Eurachem-ČR, Praha 2014. (ISBN 978-80-86322-07-0)
3. Milde D. (ed.): Kvalimetrie 26: Nejistota měření a vzorkování, technické zprávy Nordtest. Eurachem-ČR, Ústí nad Labem 2021. (ISBN 978-80-86322-15-5) Dostupné na www.eurachem.cz.
4. Barwick V.J., Ellison S.L.R.: VAM Project 3.2.1 Development and Harmonization of Measurement Uncertainty Principles, Part (d): Protocol for uncertainty evaluation from validation data. LGC Limited, London (2000).

PODĚKOVÁNÍ

Autoři děkují za finanční podporu MŠMT ČR v rámci projektu INTER-VECTOR (LTV 20008).

VYUŽITÍ AUTOMATICKÝCH VZORKOVAČŮ PRO MONITORING KVALITY POVRCHOVÝCH VOD

Luboš Zelený

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

Automatické vzorkovače (dále jen AO) se běžně používají zejména při monitoringu kvality odpadních vod. Na rozdíl od manuálního vzorkování má využití automatických vzorkovačů nižší chybovost, výsledné analýzy jsou proto výrazně spolehlivější. Laboratoře Povodí Vltavy používají programovatelné vzorkovače, které pracují na principu peristaltického čerpadla s možností nastavení odběrového intervalu a doby čerpání. Dokážou odebírat řadu prostých (dílčích) vzorků do jednotlivých vzorkovnic nebo odebírají všechny dílčí vzorky do jediné nádoby. Všechny AO mají možnost pasivního chlazení vzorku během odběru (kostkovým ledem, chladicími vložkami atd.). V souvislosti s rostoucími požadavky na zajištění kvalitního monitoringu povrchových vod, roste význam používání těchto přístrojů. Níže autor příspěvku uvádí několik modelových případů využití automatických vzorkovačů při monitoringu kvality povrchových vod.

MONITOROVACÍ STANICE ZELČÍN

Povodí Vltavy, státní podnik provozuje automatickou analyzátorovou stanici na uzávěrovém profilu Vltavy v Zelčíně (umístěna na 4,5 říčním kilometru). Stanice je součástí měřicího systému Mezinárodní komise pro ochranu Labe (MKOL). Stanice v pravidelných intervalech zaznamenává základní parametry vody (teplota, pH, obsah kyslíku, konduktivita, zákal a UV-absorbance), dále pomocí AO odebírá týdenní směsné vzorky pro pravidelný monitoring. Uplatnění má i při sledování mimořádných stavů na toku (sucho, povodně, havarijní znečištění vod). Významná je rovněž úloha při monitoringu pevné matrice, v pravidelných měsíčních intervalech stanice odebírá sedimentovatelné plaveniny.

BILANČNÍ MONITORING RYBNÍKŮ V POVODÍ ŘEKY LOMNICE, LUŽNICE A VLTAVY

Od roku 2010 se laboratoře Povodí Vltavy věnují sledování tzv. živinových bilancí významných rybníků v jižních Čechách. Tzv. bilanční monitoring je založený na velmi složitém procesu vzorkování (přítoky, odtok, voda v rybníce, rybníční sediment...). Jedním z rozhodujících okamžiků v celém procesu je podchycení odnosu živin během pravidelných výlovů rybníků, k čemuž výborně posloužili právě automatické vzorkovače používané při běžném monitoringu odpadních vod.

MONITORING SRÁŽKOODTOKOVÝCH SITUACÍ V POVODÍ ŘEKY MŽE

V průběhu let 2019-2020 se vodohospodářská laboratoř Povodí Vltavy v Plzni podílela na projektu zlepšení kvality vody v nádrži Hracholusky (spolupráce s Plzeňským krajem). Kromě cíleného monitoringu rizikových čistíren odpadních vod a malých vodních nádrží (rybníků) v povodí řeky Mže, byla určitá pozornost věnována problematice „odlehčovaných vod“ a vstupu surové nečištěné odpadní vody přímo do toku. Problematika odlehčovaných odpadních vod není dosud příliš diskutována, přestože jsou podrobně zpracovány postupy, jak vypočítat vnos znečištění touto cestou (Duras a kol. 2020). Problémem je nedostatek dat nebo jejich nevhodná interpretace. Vzhledem k tomu, že odlehčení ČOV funguje v době, kdy prší, je velmi složité zajistit vzorkování běžně dostupnými prostředky. Při monitoringu byli proto využívány AO, které lze v případě očekávaných srážek vhodně naplánovat a získat tak celou řadu reprezentativních vzorků.

MONITORING POVODÍ VODÁRENSKÉ NÁDRŽE ŽELIVKA

Vodohospodářská laboratoř Povodí Vltavy v Praze sleduje dlouhodobě kvalitu povrchové vody ve vodní nádrži Želivka. Od roku 2019 zahájila detailní monitoring přítoků do nádrže (v zemědělsky obhospodařovaných mikropovodích), tzv. program B4 Ministerstva zemědělství ČR pod názvem „Podpora opatření ke snížení dopadu zemědělské prvovýroby v ochranném pásmu vodárenské nádrže Švihov na řece Želivce“. Povodí Želivky má plochu téměř 1 200 km² a probíhá zde intenzivní zemědělská činnost (pěstování řepky, kukuřice). Monitoring je zaměřen na celou řadu specifických polutantů v životním prostředí (pesticidy a jejich metabolity, humánní a veterinární farmaka, prostředky denní péče, bisfenol atd.). Kromě husté sítě bodových vzorků se používají i AO, zejména na místech s vyšším předpokladem vstupu kontaminantů.

MONITORING HAVÁRIE PESTICIDŮ NA ŘECE ÚHLAVĚ

Využití AO se osvědčilo při monitoringu rozsáhlé vodohospodářské havárie na řece Úhlavě v říjnu roku 2019. Z areálu pily společnosti Holz Schiller s.r.o. v Lubech u Klatov došlo k úniku přípravku na impregnaci dřeva Impralit-BSK effect do významného vodního toku Drnový potok, který je přítokem vodárenského toku Úhlavy. Z širokého koktejlu látek se vodohospodářské laboratoře zaměřili na dva vhodné markery, Propikonazol a Cyprokonazol, díky kterým šlo modelovat a predikovat šíření kontaminace po toku. Vzhledem k dosahu havárie (270 km vodních toků ve správě Povodí Vltavy, státní podnik) byla vytvořena hustá monitorovací síť. Zpočátku odebírané bodové vzorky byly postupně nahrazovány cíleně umístěnými automatickými vzorkovači (jezové zdrže, vodní elektrárny...), které odebírali vzorky vody v daných profilech v intervalu 2 hodin. Díky takto cílenému monitoringu se podařilo uchránit významné vodohospodářské zdroje (Vodárna Plzeň, zdroje surové vody v okolí Berouna, pivovar Staropramen aj.) a minimalizovat tak škody na vodohospodářské infrastruktuře.

LITERATURA

- Duras J. a Potužák J. (2016): Jsou rybníky zdroje či naopak příjemci znečištění? – Fórum ochrana přírody, Praha, 3: 38-41.
- Duras J., Marcel M. a Potužák J. (2020): Lovci tornád po česku. – Racek, magazín státního podniku Povodí Vltavy, str. 24-31.
- Koželuh M., Tajč V., Vicenda P., Zelenka K. a Zelený L. (2021): Havárie na Drnovém potoce 2019 – Příklad koordinovaného postupu ke zvládnutí havárie na vodním toku (1. část) – In: 14. bienální konference CzWa 2021, 99-108, Litomyšl [sborník referátů konference Voda 2021 Litomyšl 22. - 24.9. 2021].

NEJISTOTY MĚŘENÍ UKAZATELŮ ENVIRONMENTÁLNÍCH MATRIC VČETNĚ VZORKOVÁNÍ

Alena Nižnanská

CSlab spol. s r.o., Bavorská 855, 155 00 Praha 5, niznanska@cslab.cz

ÚVOD

Problematika odhadu nejistot měření ukazatelů environmentálních matric včetně vzorkování se dostala do popředí zájmu akreditačních orgánů, právních předpisů, zákazníků a zkušebních laboratoří se zaváděním normy ISO/IEC 17025:2018 Všeobecné požadavky na způsobilost zkušebních a kalibračních laboratoří, ve které je kladen důraz na vyhodnocování a přezkoumávání nejistoty měření i pro vzorkovací proces.

Současný stav v laboratořích není uspokojivý. Nejistoty uváděné laboratoří nezahrnují nejistoty odběru vzorku a nerespektují vliv koncentrační úrovně zájmového analytu. Validací studie by pro každou laboratoř znamenala značné finanční i časové náklady a zahrnovala by pouze vnitrolaboratorní experiment. Nemalé problémy jsou i v oblasti využití nejistot ze strany správních orgánů, kdy nejistota je v mnoha případech chápána zcela nedostatečně a není využíváno reálných hodnot nejistot.

CSlab řešil nejistoty měření ukazatelů odpadní vody v letech 2007, 2008, 2009, 2014 a 2021, čistírenských kalů v letech 2011 a 2016, sedimentů v letech 2012 a 2018 a povrchové vody v roce 2019 v rámci Programu rozvoje metrologie Úřadu pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví (ÚNMZ).

Závěrečné zprávy jsou uvedeny na <http://www.unmz.cz/urad/metrologie-v-chemii>.

Úkoly se zabývaly hodnocením i přezkoumáním nejistoty reálně dosahovaných nejistot měření a odhadem cílových nejistot u ukazatelů, a to včetně vzorkování. Tím, že se každého experimentu (PT) účastní více laboratoří, je zajištěna robustnost stanovení celkové nejistoty.

Při volbě ukazatelů se vycházelo z platných právních předpisů a z důvodu zachování kontinuity a srovnatelnosti použitých modelů výpočtů vycházíme z recentní literatury a norem [1] [2] [3] [4] [5] [6] [7] [8] [9], a pokud existuje překlad, tak přednostně z verze CZ.

Tento příspěvek se zabývá nejistotami měření ukazatelů odpadní vody v letech 2014, 2021, povrchové vody v roce 2019 a sedimentů v letech 2012 a 2018 a vychází z výsledů úkolu Programu rozvoje metrologie Úřadu pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví (ÚNMZ).

POPIS ŘEŠENÍ PROBLÉMU

Pojem nejistota měření a základní principy definují dokumenty GUM [4] a [5], které se opírají o platnou teorii a poskytují ucelenou a použitelnou metodu vyhodnocení nejistoty měření.

V současnosti existují dva hlavní přístupy k odhadům nejistoty [1]. První z nich, nazývaný jako „empirický“ (experimentální, retrospektivní či shora – dolů), opakuje do jisté míry celý proces měření pro získání přímého odhadu nejistoty finálního výsledku měření. Druhý z nich většinou nazývaný jako „modelový“ (teoretický, prediktivní či zdola - nahoru), má za cíl kvantifikovat všechny zdroje nejistoty odděleně a zkombinovat je za pomoci daného modelu. Oba přístupy se vzájemně nevylučují a lze je v případě potřeby úspěšně aplikovat společně za účelem studování jednoho měřicího systému.

Empirické přístupy jsou tedy založené na vnitrolaboratorních a mezilaboratorních sledováních výkonnosti zkušebních postupů. Typickými údaji používanými u těchto postupů jsou preciznost a vychýlení, získávané z výstupů vnitrolaboratorních validací, řízení kvality, mezilaboratorních validací zkušebních metod nebo ze zkoušení způsobilosti. Je důležité pochopit, že ostatní přístupy jsou rovnocenné přístupu modelováním a že občas vedou k výstižnějšímu (reálnějšímu) vyhodnocení nejistoty. Tyto přístupy vycházejí z dlouhodobých praktických zkušeností a odrážejí obvyklou praxi. Nevýhodou těchto přístupů je obtížnější stanovení vztažné hodnoty, a tím dodržení odpovídající metrologické návaznosti. Dále mohou u více cyklů vychýlení výsledků laboratoře od vztažné hodnoty poskytnout předběžné vyhodnocení nejistoty měření příslušné laboratoře [8]. Problematice nejistot měření vznikajících při vzorkování se již delší dobu věnuje společný výbor sdružení EURACHEM, EUROLAB, CITAC a Nordtest. Výsledkem společné práce je dokument [1].

Jakým příspěvkem ovlivní nejistota odběru vzorku celkovou nejistotu měření a především, jak ji optimálně stanovit? Nutno konstatovat, že zcela univerzální postup prozatím neexistuje. Vždy se jedná o přiblížení teoretické hodnotě, stejně tak jako v analytické chemii [1].

STATISTICKÝ MODEL PRO EMPIRICKÝ ODHAD NEJISTOTY

Při použití statistických odhadů výběrového rozptylu (s^2) jsme použili

$$s^2_{\text{měření}} = s^2_{\text{odb.}} + s^2_{\text{analýzy}} \quad (1)$$

Standardní nejistotu (u) lze odhadnout pomocí $s_{\text{měření}}$, tedy výpočtem

$$u = s_{\text{měření}} = \sqrt{s^2_{\text{odb.}} + s^2_{\text{analýzy}}} \quad (2)$$

Pro získání rozšířené nejistoty (např. přibližně 95% úroveň spolehlivosti) je třeba tuto hodnotu vynásobit koeficientem rozšíření 2. Rozšířenou nejistotu pak spočítáme jako

$$U = 2s_{\text{měření}} \quad (3)$$

U lze též vyjádřit relativně k uváděné hodnotě x a vyjádřit ji v procentech jako relativní rozšířenou nejistotu U' :

$$U' = 100 \frac{2s_{\text{měření}}}{x} \% \quad (4)$$

Relativní nejistota je zde vhodnější než ta standardní. Podobně i samotná relativní rozšířená nejistota odběru může být vyjádřena jako

$$U_{\text{odb.}}' = 100 \frac{2s_{\text{odb.}}}{x} \% \quad (5)$$

Podobně i samotná relativní rozšířená nejistota analýzy může být vyjádřena jako

$$U_{\text{analýzy}}' = 100 \frac{2s_{\text{analýzy}}}{x} \%$$

PROVEDENÍ PT

CSlab spol. s r. o. je akreditovaný poskytovatel zkoušení způsobilosti Českým institutem pro akreditaci, o. p. s. a mezi akreditované programy patří programy Vzorkování odpadních vod, čistírenských kalů, sedimentů, odpadů a povrchové vody.

Laboratoře jsou informovány elektronicky o plánovaných programech PT a veškeré údaje o programech PT jsou uveřejněny na internetových stránkách www.cslab.cz). Uspořádání takovýchto akcí je velmi organizačně náročné.

PROGRAM VZORKOVÁNÍ ENVIRONMENTÁLNÍCH MATRIC ZAHHRNUJE:

1. Posouzení dokumentace, připravenosti k odběru a vlastní odběr vyškolenými posuzovateli.
2. Provedení reprezentativního odběru a jeho analýza v laboratoři
3. Analýza dodaných vzorků poskytovatelem

Každá odběrová skupina obdržela od poskytovatele PT kontrolní vzorek z téže lokality pro stanovení analyzovaných ukazatelů a referenční vzorek pro ověření spolehlivosti výsledků (pro některé programy např. sedimenty).

V další části jsou tabulkově shrnuty výsledky z roku 2021 u ukazatelů v odpadní vodě a sedimentů v roce 2018. Výsledky PT byly vypočítány podle statistik používaných v PT a dále výsledky byly vypočítány podle statistik – ANOVA a robustní ANOVA – RANOVA.

V roce 2021 účastníci v rámci PT (experimentu) odevzdali vzorek poskytovateli, který byl analyzován v jedné laboratoři. V roce 2018 účastníci obdrželi kontrolní vzorek z místa odběru a referenční vzorek.

**ODPADNÍ VODA – VÝSLEDKY EXPERIMENTU A PT 2021 ČOV OLOMOUC,
POVRCHOVÁ VODA – VÝSLEDKY 2019 (ZÁMEK KOZEL)**



Obrázek č. 1 Vzorkování odpadní vody – ČOV Olomouc 2021

VÝSLEDKY

Tabulka 1: Výsledky vypočítány z experimentu (analýza vzorků v jedné laboratoři)

Ukazatel	Jednotka	Koncentrace	U'odběru [% rel.]	U'analýzy [% rel.]	U'celková [% rel.]
pH	[-]	7,9	2,01	3,76	4,26
CHSK-Cr	[mg/l]	22,8	4,84	13,03	13,89
NL	[mg/l]	2,3	19,72	43,04	47,35
RAS	[mg/l]	561	8,56	9,39	12,71
N celkový	[mg/l]	6,6	2,10	2,10	2,97
N anorganický	[mg/l]	5,4	2,83	1,47	3,19
N dusičnanový	[mg/l]	5,4	2,19	2,57	3,37
P celkový	[mg/l]	0,55	3,89	6,48	7,56

Tabulka 2: Výsledky vypočítány z PT

Ukazatel	Jednotka	Koncentrace	U'odběru [% rel.]	U'analýzy [% rel.]	U'celková [% rel.]
pH	[-]	7,8	2,01	4,66	5,08
CHSK-Cr	[mg/l]	20,7	4,84	25,08	25,54
NL	[mg/l]	3,0	19,72	51,11	54,78
RAS	[mg/l]	554	8,56	11,45	14,30
N celkový	[mg/l]	6,6	2,10	11,72	11,91
N anorganický	[mg/l]	5,3	2,83	9,41	9,83
N dusičnanový	[mg/l]	5,1	2,19	12,62	12,81
P celkový	[mg/l]	0,53	3,89	12,48	13,08

Tabulka 3: Výsledky experimentu a PT vypočítány z ANOVY

Ukazatel	Jednotka	Koncentrace	U _{odběru} [% rel.]	U _{analýzy} [% rel.]	U _{celková} [% rel.]
pH	[-]	7,9	2,37	4,08	4,72
CHSK-Cr	[mg/l]	22,2	5,38	19,87	20,58
NL	[mg/l]	2,5	23,87	66,19	70,37
RAS	[mg/l]	560	8,85	13,00	15,73
N celkový	[mg/l]	6,62	2,53	11,84	12,10
N anorganický	[mg/l]	5,32	7,11	8,41	11,02
N dusičnanový	[mg/l]	5,21	8,73	8,52	12,19
P celkový	[mg/l]	0,54	6,83	14,16	15,72

Tabulka 4: Výsledky experimentu a PT vypočítány z RANOVY

Ukazatel	Jednotka	Koncentrace	U _{odběru} [% rel.]	U _{analýzy} [% rel.]	U _{celková} [% rel.]
pH	[-]	7,9	2,62	3,74	4,57
CHSK-Cr	[mg/l]	22,2	10,68	17,91	20,86
NL	[mg/l]	2,5	31,63	50,07	59,22
RAS	[mg/l]	560	11,18	10,64	15,43
N celkový	[mg/l]	6,62	8,04	7,41	10,94
N anorganický	[mg/l]	5,33	6,25	5,14	8,09
N dusičnanový	[mg/l]	5,21	8,90	6,98	11,31
P celkový	[mg/l]	0,54	10,02	10,55	14,55

Tabulka 5: Porovnání výsledků celkových nejistot z ANOVY, RANOVY, z PT, experimentu, rozpětí a maximální a průměrné nejistoty uváděné laboratoří v PT/S/OV/1/2021

Ukazatel	Jednotka	U _{celková} (ANOVA)	U _{celková} (RANOVA)	U _{celková} (z PT)	U _{celková} (z rozpětí)	U _{celková} (z experimentu)	U _{min} (lab) (PT/S/OV/1/2021)	U _{max} (lab) (PT/S/OV/1/2021)	U _{průměr} (lab) (PT/S/OV/1/2021)
		[% rel.]	[% rel.]	[% rel.]	[% rel.]	[% rel.]	[% rel.]	[% rel.]	[% rel.]
pH	[-]	4,72	4,57	5,08	3,98	4,26	0,1	5,1	2,6
CHSK-Cr	[mg/l]	20,58	20,86	25,54	22,97	13,89	7,2	32,4	16,9
NL	[mg/l]	70,37	59,22	54,78	63,28	47,35	6,7	33,3	16,7
RAS	[mg/l]	15,73	15,43	14,30	12,26	12,71	5,6	20,6	12,3
N celkový	[mg/l]	12,10	10,94	11,91	11,88	2,97	9,1	28,8	13,6
N anorganický	[mg/l]	11,02	8,09	9,83	9,70	3,19	2,1	30,2	15,1
N dusičnanový	[mg/l]	12,19	11,31	12,81	12,63	3,37	5,9	21,6	11,8
P celkový	[mg/l]	15,72	14,55	13,08	14,83	7,56	5,7	26,4	13,2

Tabulka 6: Porovnání výsledků celkových nejistot z ANOVY, RANOVY, z PT, experimentu, v PT/S/OV/1/2021 s výsledky úkolu č. VIII/7/14

Ukazatel	Jednotka	U'celková (ANOVA)	U'celková (RANOVA)	U'celková (z PT)	U'celková (z rozpětí)	U'celková (z experim.)	U'odběru VIII/7/14	U'analýzy VIII/7/14	U'celková VIII/7/14	Koncentrace VIII/7/14
		[% rel.]	[% rel.]	[% rel.]	[% rel.]	[% rel.]	[% rel.]	[% rel.]	[% rel.]	-
pH	[-]	4,72	4,57	5,08	3,98	4,26	0,79	0,5	0,93	7,2
CHSK-Cr	[mS/m]	20,58	20,86	25,54	22,97	13,89	4,37	6,84	8,4	17,8
NL	[mg/l]	70,37	59,22	54,78	63,28	47,35	2,06	4,07	4,56	242
RAS	[mg/l]	15,73	15,43	14,30	12,26	12,71	1,04	6,79	6,87	469
N celkový	[mg/l]	12,10	10,94	11,91	11,88	2,97	0,75	2,05	2,18	11,0
N anorganický	[mg/l]	11,02	8,09	9,83	9,70	3,19	1,14	2,03	2,33	9,6
N dusičnanový	[mg/l]	12,19	11,31	12,81	12,63	3,37	0,25	1,9	1,93	9,5
P celkový	[mg/l]	15,72	14,55	13,08	14,83	7,56	4,01	5,00	6,41	0,44

Tabulka 7: Porovnání výsledků celkových nejistot z ANOVY*, RANOVY – rok 2019 povrchová voda – úkol č. VII/7/19**

Ukazatel	Jednotka	Nalezená koncentrace	U'odběru* [% rel.]	U'analýzy* [% rel.]	U'celková* [% rel.]	U'odběru** [% rel.]	U'analýzy** [% rel.]	U'celková** [% rel.]
pH	[-]	7,64	4,38	0,66	4,43	2,91	0,54	2,96
CHSK-Cr	[mg/l]	28,8	20,67	9,72	22,84	21,44	8,04	22,90
Celkový fosfor	[mg/l]	0,29	23,41	6,51	24,30	16,45	7,10	17,92
Dusičnanový dusík	[mg/l]	1,25	17,64	13,59	22,21	20,45	8,29	22,06
Celkový dusík	[mg/l]	2,6	21,28	11,14	24,02	14,46	7,12	25,47

Tabulka 8: Porovnání výsledků celkových nejistot z ANOVY, RANOVY, minimální, maximální a průměrné nejistoty uváděné laboratoří v PT/S/SP/1/2019

Ukazatel	Jednotka	Robustní průměr z PT	U'celková (ANOVA)	U'celková (RANOVA)	U' min (lab) (PT/S/SP/1/2019)	U' max (lab) (PT/S/SP/1/2019)	U' průměr (lab) (PT/S/SP/1/2019)	Směrodatná odchylka* (PT/S/SP/1/2019)	Robustní odchylka** (PT/S/SP/1/2019)
			[% rel.]	[% rel.]	[% rel.]	[% rel.]	[% rel.]	[% rel.]	[% rel.]
pH	[-]	7,65	4,43	2,96	0,1	6,9	2,1	2,1	2,0
CHSK-Cr	[mg/l]	28,8	22,84	22,90	6,0	20,4	14,7	15,8	8,3
Celkový fosfor	[mg/l]	0,29	24,30	17,92	3,4	20,7	10,3	10,3	10,3
Dusičnanový dusík	[mg/l]	1,2	22,21	22,06	7,7	23,1	7,7	15,4	8,3
Celkový dusík	[mg/l]	2,6	24,02	25,47	3,7	33,3	14,8	22,2	19,2

ZÁVĚRY – ODPADNÍ VODA

Pro hodnocení jednotlivých ukazatelů je důležitá i úprava vzorků, která je dána právními předpisy:

RAS, NL - protřepání

CHSK_{Cr}, celkový fosfor - homogenizace

dusičnanový dusík, celkový dusík – oddělení tuhé fáze.

Z provedení experimentu a PT lze konstatovat následující závěry:

- Experiment: rozšířená nejistota odběru u sledovaných ukazatelů je od 2,01 % do 8,56 % mimo nerozpuštěných látek. U tohoto parametru byla velmi nízká koncentrace 2,3 mg/l (mez stanovitelnosti jsou 2 mg/l). U tohoto parametru jsou nejistoty značně vysoké. Rozšířená nejistota měření se pohybuje od 2,97 do 13,89 % (kromě NL) a závisí také na způsobu úpravy vzorků. Vyšší hodnoty jsou u parametrů RAS (protřepání) a CHSK_{Cr}, celkový fosfor (homogenizace) než u zbývajících ukazatelů.
- Porovnáním výsledku experimentu (analýza 48 vzorků jednou laboratoří) ve srovnání s rokem 2014 (jednalo se o prostý kontrolní vzorek, který analyzovalo méně laboratoří) jsou rozšířené nejistoty měření o trochu vyšší v letošním roce, což se předpokládalo.
- Porovnáním výsledků vypočítaných z PT, z rozpětí, ANOVOU a RANOVOU se dospělo k podobným výsledkům. U CHSK_{Cr} se rozšířené nejistoty měření pohybují od 20,6 % do 25,5 %, NL od 54,8 % do 70,3 %, RAS od 12,3 % do 15,7 %, P od 13,1 % do 15,7 %, u forem dusíku od 9,7 % do 12,6 %.
- Porovnáním výsledků vypočítaných z PT, z rozpětí, ANOVOU a RANOVOU ve srovnání s výsledky úkolu povrchová voda – úkol č. VII/7/19 se dospělo dokonce k nižším rozšířeným nejistotám měření, což je způsobeno nejednoznačnou definicí úpravy vzorků u povrchové vody a menší homogenitou vzorkovacího objektu (jednalo se o odběr z řeky).
- Laboratoře vybavené na lepší technické úrovni s dobře nastaveným vnitřním systémem kontroly kvality uvádějí nižší nejistoty měření, což je znevýhodňuje oproti laboratořím s vyšší nejistotou stanovenou velice často „kvalifikovaným odhadem“.
- Z hlediska reprezentativnosti a použití v legislativě je vhodné zpracovávat pro vyhodnocení maximálních nejistot soubory hodnot naměřených v rámci mezilaboratorních porovnávacích zkoušek.
- Pro provedení vzorkování je velmi důležitý plán vzorkování, který zahrnuje účel, pro jaký je vzorkování prováděno.
- Celková rozšířená nejistota uváděná akreditovanými laboratořemi se téměř neliší pro odebraný vzorek odpadní vody vzorkovacími skupinami, pro vzorek vody, který připravil poskytovatel programu zkoušení způsobilosti v rámci PT/CHA/8/2021 (homogenní vzorek). Laboratoře provádějící analýzy tohoto vzorku tedy obecně neuvažují nejistoty odběru vzorků.
- Nejistota uváděná laboratořemi je hodnota konstantní, není koncentračně závislá.
- Nejistota vypočítaná z mezilaboratorního experimentu je nižší (analýza v jedné laboratoři) než nejistota vypočítaná z PT, rozpětí, ANOVY, RANOVOU (analýza ve více laboratořích).

SEDIMENTY – VÝSLEDKY EXPERIMENTU A PT 2018 – RYBNÍK UTOPENEC



Obrázek č. 2 Vzorkování



Obrázek č. 3 Vzorkování

Tabulka 9: Výsledky experimentu – ANOVA

Ukazatel	Jednotka	Robustní* průměr z PT	Nalezená** koncentrace	U'odběru [% rel.]	U'analýzy [% rel.]	U'celková [% rel.]
As	mg/kg suš.	25,9	25,8	18,31	11,39	21,56
Ba	mg/kg suš.	129	124	17,36	8,18	19,19
Be	mg/kg suš.	1,09	1,00	27,91	12,93	30,47
Cd	mg/kg suš.	0,476	0,485	27,43	20,33	34,14
Co	mg/kg suš.	8,37	7,78	24,32	7,51	25,45
Cr	mg/kg suš.	37,5	35,5	25,91	8,66	27,46
Cu	mg/kg suš.	24,34	22,94	23,06	8,11	24,45
Hg	mg/kg suš.	0,077	0,079	14,79	9,79	17,74
Ni	mg/kg suš.	22,2	22,2	18,45	14,54	23,49
Pb	mg/kg suš.	42,7	40,9	29,31	14,5	32,71
V	mg/kg suš.	45,6	43,2	22,13	6,94	23,20
Zn	mg/kg suš.	99	93	24,36	8,73	25,88
Uhlovodíky C₁₀-C₄₀	mg/kg suš.	93	96	49,96	13,95	51,87

* ČSN ISO 13528, Hamplův test, ** koncentrace vypočítána z ANOVA

Tabulka 10: Výsledky experimentu – RANOVA

Ukazatel	Jednotka	Robustní* průměr z PT	Nalezená** koncentrace	U'odběru [% rel.]	U'analýzy [% rel.]	U'celková [% rel.]
As	mg/kg suš.	25,9	26,06	16,70	7,93	18,48
Ba	mg/kg suš.	129	125	15,42	8,10	17,42
Be	mg/kg suš.	1,09	0,99	28,35	3,87	28,62
Cd	mg/kg suš.	0,476	0,465	18,56	18,40	26,13
Co	mg/kg suš.	8,37	7,87	22,50	7,78	23,81
Cr	mg/kg suš.	37,5	35,8	25,06	8,55	26,47
Cu	mg/kg suš.	24,34	22,94	23,29	6,99	24,32
Hg	mg/kg suš.	0,077	0,078	13,68	8,97	16,35
Ni	mg/kg suš.	22,2	21,2	20,50	9,76	22,70
Pb	mg/kg suš.	42,7	40,9	26,64	9,78	28,38
V	mg/kg suš.	45,6	43,01	20,67	5,81	21,47
Zn	mg/kg suš.	99	93	22,94	7,59	24,16
Uhlovodíky C₁₀- C₄₀	mg/kg suš.	93	97	42,91	6,23	43,36

* ČSN ISO 13528, Hamplův test, ** koncentrace vypočítána z RANOVA

Tabulka 11: Porovnání výsledků odebraných účastníků, výsledky kontrolního vzorku a referenčního vzorku

Ukazatel	Jednotka	Robustní průměr z PT	Kontrolní vzorek	Rozdíl [%]
As	mg/kg suš.	25,9	26,2	-1,1
Ba	mg/kg suš.	129	121	6,6
Be	mg/kg suš.	1,09	0,87	25,3
Cd	mg/kg suš.	0,476	0,436	8,40
Co	mg/kg suš.	8,37	7,16	16,9
Cr	mg/kg suš.	37,5	33,1	13,3
Cu	mg/kg suš.	24,34	21,3	14,3
Hg	mg/kg suš.	0,077	0,072	6,9
Ni	mg/kg suš.	22,2	19,9	11,6
Pb	mg/kg suš.	42,7	33,7	26,7
V	mg/kg suš.	45,6	40,8	11,8
Zn	mg/kg suš.	99	87	13,8
Uhlovodíky C₁₀-C₄₀	mg/kg suš.	93	111	-19,4
As - RM	mg/kg suš.	29,6	27,6 (Metranal 14)	7,2
Ba - RM	mg/kg suš.	227	221 (Metranal 14)	2,7
Be - RM	mg/kg suš.	0,65	0,63 (Metranal 14)	3,2
Cd - RM	mg/kg suš.	1,68	1,49 (Metranal 14)	-12,8
Co - RM	mg/kg suš.	5,43	6,00 (Metranal 14)	9,5
Cr - RM	mg/kg suš.	39,0	36,6 (Metranal 14)	-7,7
Cu - RM	mg/kg suš.	129	127 (Metranal 14)	1,6
Hg - RM	mg/kg suš.	8,59	8,67 (Metranal 14)	-0,9
Ni - RM	mg/kg suš.	24,6	24,9 (Metranal 14)	-1,2
Pb - RM	mg/kg suš.	93,6	93,2 (Metranal 14)	0,4
V - RM	mg/kg suš.	21,9	21,3 (Metranal 14)	2,8
Zn - RM	mg/kg suš.	576	600 (Metranal 14)	-4,0

Tabulka 12: Porovnání výsledků celkových nejistot z ANOVY, RANOVY, minimální, maximální a průměrné nejistoty uváděné laboratoří v PT/S/SE/1/2018 (popř. PT/CHA1a7/6/2018)

Ukazatel	Jednotka	Robustní průměr z PT	U'celková (ANOVA)	U'celková (RANOVA)	U' min (lab) (PT/S/SE/1/2018)	U' max (lab) (PT/S/SE/1/2018)	U' průměr (lab) (PT/S/SE/1/2018)	U'celková (2012)	Koncentrace (2012)
			[% rel.]	[% rel.]	[% rel.]	[% rel.]	[% rel.]	[% rel.]	mg/kg suš.
As	mg/kg suš.	25,9	21,56	18,48	7,4	49,6	20,5	22,3	4,23
Ba	mg/kg suš.	129	19,19	17,42	9,3	38,0	20,9	19,3	139
Be	mg/kg suš.	1,09	30,47	28,62	8,3	45,4	24,1	20,0	0,65
Cd	mg/kg suš.	0,476	34,14	26,13	7,2	39,3	21,4	20,2	0,14
Co	mg/kg suš.	8,37	25,45	23,81	9,9	30,7	21,6	18,8	8,64
Cr	mg/kg suš.	37,5	27,46	26,47	7,1	24,7	19,0	-	-
Cu	mg/kg suš.	24,34	24,45	24,32	6,6	24,2	18,0	19,4	13,3
Hg	mg/kg suš.	0,077	17,74	16,35	8,9	44,3	21,5	19,9	0,1
Ni	mg/kg suš.	22,2	23,49	22,70	8,6	33,5	19,9	20,6	18,7
Pb	mg/kg suš.	42,7	32,71	28,38	9,8	25,8	18,6	20,2	10,4
V	mg/kg suš.	45,6	23,20	21,47	9,4	30,3	21,3	21,9	30,0
Zn	mg/kg suš.	99	25,88	24,16	6,1	27,3	18,2	19,3	80,7
C₁₀-C₄₀	mg/kg suš.	93	51,87	43,36	4,7	52,9	27,1	30,0	280

V tabulce 4 je porovnání vypočítaných nejistot s rokem 2012.

ZÁVĚRY - SEDIMENTY

Pro výpočty jednotlivých ukazatelů bylo použito výsledků z programů zkoušení způsobilosti vzorkování sedimentů PT/S/SE/1/2018 a PT/S/SE/1/2012.

Z provedení experimentu lze konstatovat následující závěry:

- Reálná celková rozšířená nejistota je vyšší i v porovnání s rokem 2012. Vyšší nejistoty v porovnání s rokem 2012 jsou u Be, Cd, Co, Cu, Pb, Zn, uhlovodíků C₁₀-C₄₀. V letošním roce se PT účastnilo více OS (22 OS) v porovnání s rokem 2012 (11 OS), proto i robustnost výsledků je větší.
- Porovnání rozdílu robustních průměru z PT a kontrolního vzorku. Nejmenší rozdíl je u As 1,1 %, Ba 6,6 %, Hg 6,9 %, od 10 % do 20 % – Co, Cr, Cu, Ni, V, Zn, uhlovodíky C₁₀-C₄₀. Největší rozdíl je u Be 25,3 % a Pb 26,7 %. U uhlovodíků C₁₀-C₄₀ se jednalo o nižší koncentrace.
- Porovnání rozdílu robustních průměru z PT a referenčního vzorku u všech kovů kromě Cd je do 10 %. Naopak u Cd laboratoře uváděly vyšší výsledky (+12,8 %), což jsou dobré výsledky v porovnání s rokem 2012, kdy největší rozdíly byly u Cd 50,3 % a Ba 29,9 %.
- Porovnáním výsledků zpracovaných metodami ANOVA a RANOVA se potvrdilo, že robustní metody by se měly používat v situacích, kdy se objevují zřetelně odlehle výsledky jako součást typického souboru vzorkovaných případů (Cd).

JAKO HLAVNÍ PŘÍNOS VYHODNOCENÍ NEJISTOT POMOCÍ PT (EXPERIMENTU) LZE UVÁDĚT:

- robustnost souboru dat – různé techniky odběru, různé analytické techniky pro stanovení analytů využitelné pro zkušební laboratoře,
- ekonomické hledisko,
- nejistoty vypočítané s využitím dat PRM jsou použitelné pro reálné stanovení nejistot sledovaných ukazatelů,
- přestože vzorkovací skupiny používaly různá odběrová zařízení a různé počty dílčích vzorků, můžeme konstatovat dobrou shodu výsledků.

SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK

PT	zkoušení způsobilosti
KV, RM	kontrolní vzorek, referenční vzorek
RANOVA	robustní analýza rozptylu
ANOVA	analýza rozptylu
OS	odběrová skupina
CHSK-Cr	celkový chemická spotřeba kyslíku dichromanovou metodou
NL	nerozpuštěné látky
RAS	rozpuštěné anorganické soli
N celkový	celkový dusík
N anorganický	celkový anorganický dusík
N dusičnanový	dusičnanový dusík
P	celkový fosfor
Průměr U_{lab}	průměr rozšířené nejistoty, který byl vypočítán z hodnot, které uvedly laboratoře
Minim. U_{lab}	minimální rozšířená nejistota daného ukazatele, minimální hodnota, kterou uvedla jedna z laboratoří
Maxim. U_{lab}	maximální rozšířená nejistota daného ukazatele, maximální hodnota, kterou uvedla jedna z laboratoří

LITERATURA

- [1] EURACHEM ČR: Kvalimetrie 25, Nejistota měření vyplývající z odběrů vzorků, Příručka EURACHEM CITAC / EUROLAB / Nordtest / UK RSC Analytical Methods Committee, Praha 2020.
- [2] Eurolab Technical Report 1/2007 – Measurement uncertainty revisited, Alternative approaches to uncertainty evaluation, March 2007, available from www.eurolab.org/pubs-techreports
[Český překlad Technická zpráva č. 1/2007 Revize nejistot měření: alternativní přístupy k vyhodnocení nejistot EUROLAB-CZ, Praha 2008, dostupné na [www. http://www.4e.cz/dokumenty.htm](http://www.4e.cz/dokumenty.htm)].
- [3] NORDTEST Technical Report 604: Uncertainty from Sampling. NORDTEST 2020.
[Český překlad je součástí: KVALIMETRIE 26 Druhá část: Příručka Nordtestu pro zajišťování kvality vzorkování a odhad nejistoty vzorkování při jeho plánování. Milde D. (ed.): Eurachem-ČR, Ústí nad Labem 2020.]
- [4] Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement. ISO, Ženeva (1993). (ISBN 92-67-10188-9) Znovu vydáno jako ISO Guide 98-3 (2008).
- [5] TNI 01 4109-3 Pokyn pro vyjádření nejistoty měření. ČNI, Praha 2011.
- [6] NORDTEST Technical Report 537: Handbook for calculation of measurement uncertainty in environmental laboratories, NORDTEST 2012, available from www.nordtest.info/index.php/technical-reports/category/environment
[Český překlad je součástí: KVALIMETRIE 26 První část: Příručka pro výpočet nejistoty měření v environmentálních laboratořích. Milde D. (ed.): Eurachem-ČR, Ústí nad Labem 2020.]
- [7] ČSN ISO 21748 – Návod pro použití odhadů opakovatelnosti, reprodukovatelnosti a pravdivosti při odhadování nejistoty – ÚNMZ, srpen 2012.
- [8] ČSN ISO 11352:2018 Kvalita vod - Odhad nejistoty měření na základě údajů z validace a řízení kvality, ÚNMZ, 2018.
- [9] ČSN ISO 5725 část 1-6 Přesnost (pravdivost a preciznost) metod a výsledků měření, ÚNMZ, 2018
- [10] CSLab, spol. s r.o.: Zprávy z PT, Praha 2012 – 2021.

JAK SE STĚHUJE LABORATOŘ ZA 6 MĚSÍCŮ OD PŘIJETÍ VÝPOVĚDI?

Petr Jankovský

Naše Laboratoř Monitoring je menší firmou o cca 20 zaměstnancích. Přihodila se nám letos na konci února nemilá věc: Dostali jsme výpověď z nájmu, s 6 měsíční výpovědní lhůtou. K poslednímu srpnu jsme museli vyklidit a předat stávající prostory.

Taková věc je nepříjemná i tehdy, pokud už dopředu víte, kam se budete stěhovat. Pokud to přijde jako blesk z čistého nebe, máte pocit, že je to neřešitelné. Schválně se zkuste podívat do nájemní smlouvy, pokud nejste ve vlastním, jakou výpovědní lhůtu v ní máte napsanou. Pokud je tam uvedeno 6 měsíců, je to šibeniční termín a zkuste si raději vyjednat delší.

Bylo tedy třeba najít adekvátní nové prostory: Musí být kolaudované jako laboratoř, musí být dost velké, musí být s dobrou dopravní dostupností pro zákazníky, bezbariérový přístup. A především musí být volné a k nastěhování aspoň s 2 měsíčním předstihem. Nějakou dobu je totiž třeba pracovat na starém i novém pracovišti současně.

Jsme komerční laboratoř, výpadek příjmů z tržeb bylo třeba omezit na co nejkratší možnou dobu. Navíc – pokud bychom, byť na omezenou dobu, zmizeli z trhu, přišli bychom o zákazníky, kteří nemají čas půl roku čekat, než se coby laboratoř vzpamatujeme. Z tohoto důvodu bylo třeba stěhování provést za běžného provozu s co nejkratšími výpadky.

Do hledání prostor se pustili všichni zaměstnanci, výsledky se scházely u mě. Za týden od doručení výpovědi jsme měli nalezené 4 možné prostory a začali jsme je procházet. Nakonec nám zbyla jediná smysluplná ekonomická i časová varianta – Technicpark Praha – Hostivař. Po měsíci od výpovědi tj. koncem března jsme měli podepsanou nájemní smlouvu.

Měli jsme štěstí: Budova právě procházela rekonstrukcí s očekávaným dokončením k poslednímu červnu. Místnosti byly holé, ještě nebyly dokončené příčky. Bylo tedy možné si nadefinovat místnosti přesně na míru našim potřebám. Všichni zaměstnanci měli možnost se podílet na debatě o rozložení místností a optimálních návaznostech jednotlivých laboratorních činností. Každou místnost si pak mohl navrhnout pracovník, který jí využívá, k obrazu svému. Sice to zní skvěle, ale měli jsme na to přesně měsíc, aby se projekt stihl včas zrealizovat. Koncem dubna byl podepsán projekt a my se jen modlili, aby se všechno stihlo včas.

Dále nám z výbavy chyběl laboratorní nábytek a digestoře. Obojí jsme začali ladit ještě v průběhu vymýšlení projektu. Oslovili jsme dvě realizační firmy a nechal je zpracovat jednu vzorovou sestavu stolů a skříněk, abychom získali představu o cenové hladině. Opět se nám osvědčil postup, kdy si jednotliví uživatelé laboratoří sami vymýšleli, jak by měla jejich sestava nábytku vypadat. Kdo si nevěděl rady, konzultoval konkrétní problémy s vedením laboratoře. Tohle všechno zabralo zhruba 5 týdnů, tedy do konce května.

Zároveň koncem května šla první informace zákazníkům, že se budeme v průběhu července stěhovat do nových prostor. V téže chvíli jsme začali jednat s ČIA, kdy bude možné provést audit nových laboratorních prostor.

Nyní bylo třeba sestavit přesný harmonogram, kdo a kdy přijde na řadu a řešit tisíc a jednu drobnost a návaznost: Od převozu a kalibrace vah, přes bezpečný převoz všech našich strojů (GCMS, GC, AAS, atd.) servisní firmou, převoz archivu vzorků a účetnictví atd.

Jednotlivé úseky jsme rozdělili na samostatné celky a každý z těchto celků jsme převáželi zvlášť. Vybavení místností si pracovníci balili sami do připravených krabic, které byly vždy označeny číslem místnosti, do které patří. Díky tomu některé úseky mohly pracovat až do poslední chvíle, zatímco jiné už byly zabydlené v nových prostorech. Nenastal tím pádem totální, ale jen částečný a řízený chaos. Samotné fyzické stěhování zabralo 3 týdny v červenci, pak byl jeden týden na zaběhnutí a vyřešení nejakutnějších problémů.

Za 4 týdny od započetí horké fáze stěhování proběhl audit ČIA, který nenalezl žádné neshody. Za další 2 dny již bylo vydané osvědčení o akreditaci a mohli jsme začít vydávat protokoly.

Celá operace od obdržení výpovědi do převzetí osvědčení trvala 5 měsíců a 19 dní, zbývalo nám tedy ještě 20 dní do rezervy.

Bez čeho by to nešlo zvládnout? Je nutné dlouhodobě budovat finanční rezervu a nejet na doraz. Uvědomte si, že zaměstnanci (kolegové) jsou to nejcennější, co máte a dokáží víc, než si myslíte. Jen je potřeba je o to požádat, dát jim prostor a dobře zorganizovat spolupráci.

SEKCE POSTEROVÁ

ANALÝZA VEDLEJŠÍCH PRODUKTŮ ÚPRAVY VOD

David Mervart, Marie Suchanová

ALS Czech Republic s.r.o., Na Harfě 336/9, 190 00 Praha 9

e-mail: marie.suchanova@alsglobal.com

ABSTRAKT

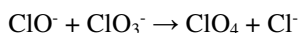
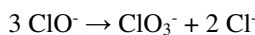
Poslední fází konvenční úpravy vod je zpravidla jejich dezinfekce. Pro tyto účely se využívá oxidačních činidel, jejichž aplikace je spojena s výskytem nežádoucích vedlejších produktů v pitné vodě. Mezi takové vedlejší produkty s toxikologicky rizikovými vlastnostmi patří chloristany a halogenoctové kyseliny, které doposud nejsou zahrnuty v české legislativě jako povinně sledované parametry. Dle nařízení Evropského parlamentu a Rady EU musí členské státy přijmout do 12. ledna 2026 nezbytná opatření k zajištění monitorování halogenoctových kyselin v dezinfikovaných vodách určených pro lidskou spotřebu. Laboratoře ALS Czech Republic na tuto skutečnost reagují s dostatečným předstihem a vyvinuly potřebné spolehlivé metody pro rychlé, citlivé a akreditované stanovení chloristanů a halogenoctových kyselin ve vzorcích vod.

DEZINFEKCE POMOCÍ OXIDAČNÍCH ČINIDEL NA BÁZI CHLORU

Výskyt většiny vedlejších produktů dezinfekce vody je spojen s aplikací chloru a jeho sloučenin. Dávkuje-li se do vody plynný chlor, reaguje s vodou za vzniku nedisociované kyseliny chlorné a chlornanového aniontu. V menších úpravných vod v Česku se používá především roztok chlornanu sodného, který vede ke stejnému výsledku (vznik směsi nedisociované kyseliny chlorné a chlornanového aniontu po přidání do vody). Další z praktikovaných přístupů dezinfekce je dávkování roztoku oxidu chloričitého do vody. Oxid chloričitý je vodě dobře rozpustný plyn, který prakticky nepodléhá hydrolýze [1].

CHLORISTANY

Hlavním zdrojem chloristanů v pitné vodě jsou zásobní roztoky chlornanu sodného používané při její dezinfekci. V zásobních roztocích časem probíhá disproportionace chlornanu na chlorečnan (1) a následně i konverze na chloristany (2).



Čím déle jsou zásobní koncentrované roztoky chlornanu sodného skladovány, tím více v nich ubývá aktivního chloru a zvyšuje se obsah chlorečnanů a chloristanů. Zmíněné reakce mohou být dále podpořeny nevhodným skladováním zásobních roztoků v teple a za přístupu světla. Pro omezení tvorby chloristanu je podle doporučení U.S. Environmental Protection Agency (EPA) vhodné skladovat zásobní roztoky nejlépe ředěné po limitovanou dobu při kontrolované teplotě a v adekvátním rozmezí pH roztoku [2,3].

Jedním z přirozených zdrojů chloristanů ve vodě mohou být ložiska chilského ledku (dusičnanu sodného) a potaše (uhličitanu draselného). Kontaminace vod se může objevit i v důsledku zemědělské činnosti při aplikaci minerálních hnojiv s obsahem dusičnanů. Chloristanový anion je hydrofilní, vysoce inertní a stabilní. Vzhledem ke zmíněným vlastnostem se snadno dostává do systému podzemních vod, kde je velmi mobilní a perzistentní [4].

Přítomnost chloristanů v pitné vodě by neměla být z toxikologického hlediska přehlížena, neboť ovlivňují endokrinní systém člověka a inhibují normální funkci štítné žlázy tím, že narušují absorpci jodidu, což je nezbytná složka pro syntézu hormonů štítné žlázy. Tyto hormony jsou důležité pro normální růst, vývoj a metabolismus u lidí, zejména u kojenců. Maximální povolené množství chloristanů v pitných vodách je zatím publikováno jako doporučené [5]. World Health Organization (WHO) uvádí jako doporučený limit pro chloristany 70 µg/l pitné vody [4]. V České republice bylo prozatím vydáno doporučení Komise EU 2015/682 ze dne 29. dubna 2015 o monitorování přítomnosti chloristanů v potravinách, v rámci kterého je doporučen i monitoring pitných vod [6].

Analýzu chloristanů v pitné vodě i zeminách provádí laboratoře ALS Czech Republic pomocí rychlé, citlivé a spolehlivé metody ultra-účinné kapalinové chromatografie ve spojení s tandemovou hmotnostní detekcí (UHPLC–MS/MS). Metoda je validována a akreditována Českým institutem pro akreditaci (ČIA). Vzhledem k moderní technice dosahují v laboratoři velmi nízkých limitů stanovitelnosti – 0,20 µg/l pro pitné vody a 2 µg/kg sušiny pro zeminy.

Společnost ALS Czech Republic provedla screening pitné vody z vodovodního řádu na přítomnost chloristanů. Vzorkování proběhlo v různých lokalitách na území České (ČR) a Slovenské (SR) republiky. Výsledky screeningu jsou uvedeny v tabulce 1. Ve 27 % vzorků z celkového počtu 22 vzorků odebraných na území ČR byly stanoveny chloristany nad limitem stanovitelnosti v koncentračním rozmezí 0,27 – 0,95 µg/l. Ve 30 %

vzorků z celkového počtu 10 vzorků odebraných na území SR byly stanoveny chloristany nad limitem stanovitelnosti v koncentračním rozmezí 0,24 – 0,59 µg/l.

Tabulka 1: Screening chloristanů ve vodě z vodovodního řádu na území ČR a SR

Název lokality (ČR)	Nález chloristanů [µg/l]	Název lokality (SR)	Nález chloristanů [µg/l]
Praha – Zeleneč	0,32	Veľké Kapušany	0,59
Praha – Harfa	< 0,20	Kráľovský Chlmec	0,49
Brno – město BVK	0,30	Sečovce	< 0,20
Brno – venkov VAS	0,27	Trebišov	< 0,20
Boskovice	0,40	Moldava nad Bodvou	0,24
Bruntál	< 0,20	Veľký Krtíš	< 0,20
Ostrava	< 0,20	Zlate Moravce	< 0,20
Kroměříž	< 0,20	Bratislava	< 0,20
Rožnov	< 0,20	Kúty	< 0,20
Plzeň	< 0,20	Skalica	< 0,20
České Budějovice	< 0,20		
Písek	< 0,20		
Klatovy	< 0,20		
Liberec	< 0,20		
Česká Lípa	< 0,20		
Pardubice	< 0,20		
Lovosice	< 0,20		
Pelhřimov	< 0,20		
Velké Meziříčí	< 0,20		
Olomouc	0,95		
Humpolec	< 0,20		
Petrov u Kunštátu	0,30		

Současně byl v laboratoři proveden screening balených pitných vod zakoupených v běžné obchodní síti ČR. Analyzováno bylo 13 vzorků různých obchodních značek a bylo zjištěno, že v žádném vzorku nebyly přítomny chloristany nad limitem stanovitelnosti (0,20 µg/l).

V laboratořích ALS Czech Republic bylo od začátku roku 2020 do června roku 2022 analyzováno metodou pro stanovení chloristanů 22 komerčních vzorků pitných vod původem z České republiky, Rumunska, Španělska a Turecka. Ve 36 % vzorků z celkového počtu byly stanoveny chloristany v koncentraci větší než 0,20 µg/l. Výsledky jsou shrnuty v tabulce 2.

Tabulka 2:

Země	Počet vzorků (vzorků s nálezem)	Nález chloristanů [µg/l]
Česká republika	6 (3)	0,28 – 0,51
Rumunsko	8 (2)	0,81 – 0,82
Španělsko	3 (0)	< 0,20
Turecko	4 (3)	1,52 – 1,56

Z hlediska obsahu chloristanů žádný z analyzovaných vzorků pitné vody (voda z vodovodního řádu, balené vody, komerční vzorky) nepřekročil limit 70 µg/l doporučený WHO pro pitnou vodu. Úroveň koncentrace chloristanů se pohybovala v desetinách µg/l.

HALOGENOCTOVÉ KYSELINY

Aktivní chlor (nedisociovaná kyselina chlorná a chlornanový aniont) ve vodě oxiduje anorganické a organické látky. Vedle toho působí i chloračně na organické látky za vzniku vedlejších produktů dezinfekce. Jednou z významných skupin sloučenin vznikajících při chloraci vody jsou halogenoctové kyseliny (HAA).

Oproti tomu oxid chloričitý nereaguje chloračně s organickými látkami přirozeně se vyskytujícími ve vodě, ale pouze je oxiduje. Při dezinfekci pomocí roztoku oxidu chloričitého tudíž HAA jako vedlejší produkty nevznikají.

HAA jsou odvozeny od kyseliny octové a mají jeden nebo více vodíků na alfa uhlíku nahrazeny atomem halogenu. Kromě chlorovaných HAA mohou být v pitné vodě přítomny i bromované analogy. Bromidy, které se běžně v přírodních vodách nacházejí s chloridy, se mohou oxidovat vlivem oxidačních činidel používaných při dezinfekci vody (aktivní chlor, hydroxylový radikál při dezinfekci ozonem) na bromnany (kyselinou bromnou), bromitany a bromičnany. Následně dochází k bromaci organických látek přítomných ve vodě [7].

Dlouhodobá konzumace pitné vody s vyšší koncentrací HAA může mít nepříznivý vliv na lidskou reprodukci, dále pak zvýšit riziko výskytu rakoviny a vývojových vad. Podle metodiky IARC jsou kyseliny dichloroctová (DCAA), trichloroctová (TCAA), bromchloroctová (BCAA) a dibromoctová (DBAA) klasifikovány jako potenciální lidské karcinogeny [8].

Dle směrnice Evropského parlamentu a Rady EU č. 2020/2184 musí členské státy přijmout do 12. ledna 2026 nezbytná opatření k zajištění monitorování HAA v dezinfikovaných vodách určených pro lidskou spotřebu [9]. Legislativa pro pitnou vodu v České republice, tedy vyhláška č. 252/2004 Sb. v platném znění, kterou se stanoví hygienické požadavky na pitnou a teplou vodu a četnost a rozsah kontroly pitné vody, zatím nenařizuje sledovat ukazatele HAA [10]. V sousední Slovenské republice je už v platnosti vyhláška č. 247/2017, která ukládá povinnost monitorovat ukazatele HAA v pitné vodě po dezinfekci a chemické úpravě. Sledován je součet koncentrací pěti vybraných kyselin: monochloroctová (MCAA), DCAA, TCAA, monobromoctová (MBAA) a DBAA. Pro součet je stanovena limitní hodnota 60 µg/l [11]. Povinnost ohledně monitorování HAA vyplývající z této slovenské legislativy se kompletně shoduje s požadavkem uvedeným ve směrnici Evropského parlamentu a Rady EU č. 2020/2184.

Analýzu HAA v pitné vodě provádí laboratoře ALS Czech Republic pomocí rychlé, citlivé a spolehlivé metody ultra-účinné kapalinové chromatografie ve spojení s tandemovou hmotnostní detekcí (UHPLC–MS/MS). Metoda je validována a akreditována Českým institutem pro akreditaci (ČIA). Přehled stanovovaných analytů a jejich limitů stanovitelnosti shrnuje tabulka 3.

Tabulka 3: Stanovované HAA v pitné vodě a jejich limity stanovitelnosti

Analyt	Zkratka	Limit stanovitelnosti [µg/l]
Monochloroctová kyselina	MCAA	1,0
Dichloroctová kyselina	DCAA	0,5
Trichloroctová kyselina	TCAA	0,5
Monobromoctová kyselina	MBAA	1,0
Dibromoctová kyselina	DBAA	0,5
Tribromoctová kyselina	TBAA	5,0
Bromchloroctová kyselina	BCAA	2,0
Dibromchloroctová kyselina	DBCAA	0,5
Bromdichloroctová kyselina	BDCAA	0,5
Součet koncentrací pěti HAA	MCAA DCAA TCAA MBAA DBAA	1,0

Společnost ALS Czech Republic provedla screening pitné vody z vodovodního řádu na přítomnost HAA. Vzorkování proběhlo v různých lokalitách na území ČR a SR. V tabulce 4 je uvedena hodnota součtu koncentrací pěti HAA (MCAA, DCAA, TCAA, MBAA a DBAA) pro vzorek z dané lokality. Ve 32 % vzorků z celkového počtu 22 vzorků odebraných na území ČR byl stanoven součet koncentrací pěti HAA nad limitem stanovitelnosti v koncentračním rozmezí 1,1 – 3,1 µg/l. V 50 % vzorků z celkového počtu 10 vzorků odebraných na území SR byl stanoven součet koncentrací pěti HAA nad limitem stanovitelnosti v koncentračním rozmezí 1,2 – 7,1 µg/l. Souhrnně byly v odebraných vzorcích nalezeny nad limitem stanovitelnosti analyty DCAA, TCAA, DBAA a dále pak kyselina dibromchloroctová (DBCAA) a bromdichloroctová (BDCAA), které nejsou zahrnuty do součtu koncentrací pěti HAA.

Tabulka 4: Screening HAA ve vodě z vodovodního řádu na území ČR a SR

Název lokality (ČR)	Součet koncentrací pěti HAA [µg/l]	Název lokality (SR)	Součet koncentrací pěti HAA [µg/l]
Praha – Zeleneč	< 1,0	Veľké Kapušany	< 1,00
Praha – Harfa	< 1,0	Kráľovský Chlmec	3,0
Brno – město BVK	< 1,0	Sečovce	5,9
Brno – venkov VAS	< 1,0	Trebišov	7,1
Boskovice	< 1,0	Moldava nad Bodvou	3,8
Bruntál	1,8	Veľký Krtíš	< 1,0
Ostrava	< 1,0	Zlate Moravce	< 1,0
Kroměříž	< 1,0	Bratislava	1,2
Rožnov	3,1	Kúty	< 1,0
Plzeň	2,2	Skalica	< 1,0
České Budějovice	< 1,0		
Písek	< 1,0		
Klatovy	2,4		
Liberec	1,1		
Česká Lípa	< 1,0		
Pardubice	< 1,0		
Lovosice	< 1,0		
Pelhřimov	< 1,0		
Velké Meziříčí	2,7		
Olomouc	1,8		
Humpolec	< 1,0		
Petrov u Kunštátu	< 1,0		

V laboratořích ALS Czech Republic bylo od začátku roku 2018 do června roku 2022 analyzováno metodou pro stanovení HAA 1607 komerčních vzorků pitných vod původem z České republiky, Francie, Norska, Polska, Portugalska, Slovenska, Španělska, Švédska, Turecka a Velké Británie. Ve 35 % vzorků z celkového počtu byl stanoven součet koncentrací pěti HAA v hodnotě větší než 1,0 µg/l. Výsledky jsou shrnuty v tabulce 5.

Tabulka 5:

Země	Počet vzorků (vzorků s nálezem)	Nález – součet pěti HAA [µg/l]	Medián 50 %	Q3 75 %
Česká republika	42 (39)	1,5 – 200,0	4,0	8,2
Francie	7 (2)	1,3 – 3,4	2,4	2,9
Norsko	2 (0)	< 1,0	–	–
Polsko	7 (4)	3,0 – 12,2	3,4	5,7
Portugalsko	48 (40)	2,8 – 17,5	10,5	12,9
Slovenská republika	1411 (444)	1,0 – 140,0	2,0	3,7
Španělsko	35 (15)	6,2 – 52,2	15,6	22,6
Švédsko	10 (6)	1,0 – 20,8	3,3	10,5
Turecko	4 (1)	1,8	–	–
Velká Británie	41(19)	1,0 – 99,5	3,6	5,7

Z hlediska legislativního limitu 60 µg/l pro součet koncentrací pěti HAA žádný z analyzovaných vzorků pitné vody z vodovodního řádu tuto limitní hodnotu nepřekročil. Z analyzovaných komerčních vzorků pitné vody překročilo tuto limitní hodnotu pouze 0,9 % vzorků.

ZÁVĚR

Chloristany a halogenoctové kyseliny se vyskytují v pitné vodě v důsledku předcházející dezinfekce a mají významné toxikologické vlastnosti, které přinášejí negativní dopad na živé organismy. Vzhledem k případným nálezům nad legislativní (nebo doporučený) limit je zapotřebí jejich koncentraci dále v pitných vodách monitorovat.

LITERATURA

- [1] Pitter, P.: Hydrochemie. Vydavatelství VŠCHT, 5. vydání, Praha, 2015. (ISBN 978-80-7080-928-0)
- [2] United States Environmental Protection Agency: Fact Sheet – Reductions of Perchlorate in Drinking Water. EPA, 2020. (EPA-815-F-20-002)
- [3] Janda, V., Kastl, G., Pivokonský, M., Jelínek, L.: Oxyanionty halogenů v pitné vodě. Chemické Listy, 109(5), 360–363, 2015.
- [4] World Health Organization: Guidelines for drinking-water quality – fourth edition incorporating the first addendum. WHO, Geneva, 2017. (ISBN 978-92-4154995-0)
- [5] Wu Q., Zhang T., Sun H., Kannan K.: Perchlorate in tap water, groundwater, surface waters, and bottled water from China and its association with other inorganic anions and with disinfection byproducts. Archives of Environmental Contamination and Toxicology, 58(3), 543–50, 2010.
- [6] Doporučení Komise EU 2015/682 ze dne 29. dubna 2015 o monitorování přítomnosti chloristanů v potravinách.
- [7] Janda, V., Pech, P., Pechová, M.: Dezinfekce vody a její nežádoucí vedlejší produkty. Kvasný Průmysl, 50(11-12), 335-340, 2004.
- [8] International Agency for Research on Cancer: Chemicals present in industrial and consumer products, food and drinking-water – IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans. IARC, 101, Lyon, 2013. (ISBN 978-92-832-1324-6)
- [9] Směrnice Evropské parlamentu a Rady EU 2020/2184 ze dne 16. prosince 2020 o jakosti vody určené k lidské spotřebě.
- [10] Vyhláška č. 252/2004 Sb., kterou se stanoví hygienické požadavky na pitnou a teplou vodu a četnost a rozsah kontroly pitné vody (ve znění novely č. 70/2018 Sb.).
- [11] Vyhláška č. 247/2017 Z. z., ktorou sa ustanovujú podrobnosti o kvalite pitnej vody, kontrole pitnej vody, programe monitorovania a manažmente rizík pri zásobovaní pitnou vodou (v znení č. 97/2018 Z. z.).

PROF. DR. GEROLD SCHWARZENBACH – ZAPOMENUTÝ VYNÁLEZCE KOMPLEXOMETRIE

Anna Mágrová, Vladimír Sýkora

Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Technická 5, 166 28 Praha 6

Události roku 1945 jednoduše zastínil jeden z nejvýznamnějších vynálezů moderní hydroanalytiky. Tímto vynálezem je analytická metoda stanovení kovových kationtů a kationtů alkalických zemin, známá jako Komplexometrie. 2. února ji světu na půdě Královské chemické společnosti (Royal Society of Chemistry) představil pokorný, čtyřicetiletý anorganický chemik prof. Gerold Schwarzenbach. Ve svém projevu nejprve vyjádřil obdiv ke všem významným chemikům přednášejícím na stejném místě a následně volně přešel k objasnění zásaditosti a kyselosti roztoků, které dle jeho mínění úzce souvisely s koordinační tendencí molekul a iontů v roztoku. Stejně jako silná koordinační tendence protonu byla dle jeho názoru zodpovědná za kyselost roztoku, tak i kationty kovů reagují s indikátory, tvoří komplexy, později známe jako chelatony a mohou být díky tomu titrovány (G Schwarzenbach, 1955).

Gerold Schwarzenbach se narodil a vyrostl ve švýcarském kantonu Zürich, kde jeho otec působil jako ředitel barvírny hedvábí. Tato skutečnost ho zřejmě motivovala ke studiu chemie na ETH Zürich, kde v roce 1928 s prací *Studie tvorby solí v barvách do mořidel* (Studien über die Salzbildung von Beizenfarbstoffen) odpromoval. Na stejné univerzitě pak později (1955) získal titul profesora v oboru analytické chemie a speciální anorganické chemie. Na půdě stejné univerzity publikoval prof. Schwarzenbach mnoho prací zabývajících se hlavně strukturou různých molekul v návaznosti na jejich kyselost a zásaditost (Schneider, 2010). Následně se mezi lety 1945-1955 věnoval hlavně chelatačním činidlům a to v 26 článcích.

Cesta k vynálezu Komplexometrie vedla přes objasnění souvislostí mezi aktivitou protonů a elektronů přes super kyselá a následně super zásadité roztoky. Schwarzenbach se též věnoval výpočtům mezijaderných vzdáleností, čímž položil základy disociační konstantě. Kdyby mu to laboratorní podmínky na ETH umožňovali, věnoval by se více kinetice extrémně rychlých chemických reakcí, což bylo v té době velmi populární téma na škole nikoho ale příliš nezaujalo. Větší vliv, než samotná univerzita mělo na vývoj Schwarzenbachova výzkumu přátelství s Brønstedem (teorie kyselin a zásad), Nils Bjerrumem (vlastnosti elektrolytů), Kolthoffovou pracovní skupinou (moderní analytická chemie) a v neposlední řadě i Linus Pauling (kvantový chemik, biochemik). Následně publikoval Jannik Bjerrum článek, ve kterém popisuje možnost stanovení stability komplexů kovů v roztoku pomocí potenciometrického měření pH. Schwarzenbach velmi rychle rozpoznal možnost vytvoření definovaných a stabilních komplexů pomocí kovových indikátorů, které Schwarzenbach velmi dobře znal ze svého předchozího výzkumu kovů. Komplexony ho na dalších pár let okouzly natolik, že se věnoval hlavně objevování nových chelatačních činidel a na toto téma publikoval 26 článků mezi lety 1945-1955 (Schneider, 1978).

V roce 1946 publikoval článek s názvem *Nová jednoduchá titrování metoda pro určení tvrdosti vody* (101. Komplexone VI. Neue einfache Titriermethode zur Bestimmung der Wasserhärte) a tím se nesmazatelně navždy zapsal do dějin moderní hydroanalytické chemie. V tomto článku popisuje metodu chelatometrie známé také jako komplexometrie, která se do dnešní doby využívá při stanovení tvrdosti vody (tj. obsah Ca^{2+} a Mg^{2+} iontů ve vodě¹). Díky tomuto a dalším následným článkům a knihám publikovaným pod jeho jménem je považován za vynálezce této metody, kterou jak ji on sám popisuje v článku, je metoda jednoduchá, ke které není potřeba nevěšedního vybavení.

„Bylo to v přednášce pro Švýcarskou chemickou společnost na jaře 1945, kdy bylo poprvé poukázáno na to, že kovové kationty, považované za Lewisovy kyseliny, lze titrovat alkalickými solemi nitrilotrioctových kyselin a kyselinou ethylendiamintetraoctovou. Tento objev byl neočekávaným ovocem systematických studií tvorby chelatonů monokarboxylovými kyselinami. V této souvislosti byla zajímavá také kyselina uramildioctová, která byla syntetizována z kyseliny aminobarbiturové, ale za určitých podmínek reakční směs stáním zčervenala v důsledku malého množství murexidu vzniklého atmosférickou oxidací. Změna barvy produkovaná vápenatými ionty byla pozorována zcela náhodou při mytí reakčních nádob v tvrdé vodovodní vodě a zkoumání tohoto jevu vedlo k objevu myšlenky kovových indikátorů.“ (Gerold Schwarzenbach & Flaschka, 1969)

Schwarzenbach představil 4 různé metody v rámci kterých nejprve (v rámci metody A) představuje murexid jako nejlepší indikátor pro uhličitánové kationty, hlavně pak v zásaditém prostředí, kde se zbarvuje do červenofialové. O tomto fenoménu sice informoval v roce 1858 F. Beilstein, nebyl ale dále zkoumán. Princip metody spočívá v tom, že je voda nejprve silně zalkalizována, následně je pak roztok titrován chelatonovým činidlem až do chvíle kdy murexid změní barvu roztoku. Jako chelatonové činidlo může být použit ethylendiamin tetraacetát, nebo uramil diacetát. Princip ostatních tří metod spočívá v reakci iontů kovů alkalických zemin, které chceme stanovit, se solemi chelotnů. Během reakce se uvolní dva protony na jeden ion kovů alkalických zemin, které se následně titrují. Metody A a C přitom stanovují vápennou tvrdost a metody B a D pak celkovou tvrdost vody (G Schwarzenbach, Biedermann, & Bangert, 1946).

Do roku 1946 existovaly dvě metody k určení tvrdosti vody; Stanovení dle Wartha-Pfeifera (Verfahren von Wartha-Pfeifer) a Stanovení dle Blachera (Verfahren von Blacher). Metoda dle Pfeifera spočívala ve vysrážení uhličitanu sodného a hydroxidu sodného, jejich odstranění a titrace pomocí kyseliny. Tato metoda nebyla příliš vhodná, protože jednak byla časově náročná, protože je kompletnímu vysrážení uhličitánů je nutné roztok nechat dlouhou hodinu stát, nebo se musí odpařovat. Zadruhé byl výsledek počítán z dvou poměrově velmi rozdílných čísel, což způsobovalo významnou chybovost stanovení. Stanovení dle Blachera vykazovala sice menší chybovost, ovšem práce v zásaditém prostředí s palmitátem draselným a fenolftaleinem vykazovala příliš rychlou změnu pH, která byla obtížně pozorovatelná. Obě metody byly udávány ve francouzských stupních tvrdosti (°fH) (G Schwarzenbach et al., 1946).

Prof. Gerold Schwarzenbach byl všestranně orientovaný chemik, který díky svým znalostem kvantové, anorganické i organické chemie možná i trochu omylem položil základy moderní hydrochemie. Na podkladě jeho článku v *Helvetica Chimica* z roku 1946 se celému světu dostalo do povědomí, že tvrdost vody může být jednoduše stanovena pomocí chelatonů, a to podnítilo další výzkum v této oblasti a významně přispělo ke vzniku tohoto vědního oboru.

POZNÁMKA AUTORŮ

¹ Autorský tým se rozhodl použít výraz *tvrdost vody*, protože tento slovní obrat vychází z německého originálu Wasserhärte a více odpovídá historickému kontextu.

ZDROJE

- Schneider, W. (1978). Gerold Schwarzenbach. *Helvetica Chimica Acta*, 61 (6), 1949- 1961. Retrieved from <https://doi.org/10.1002/hlca.19780610602>
- Schneider, W. (2010). *Schwarzenbach, Karl Gerold* (Vol. 24). Berlin: Duckner & Humblot.
- Schwarzenbach, G. (1955). The complexones and their analytical application. *Analyst*, 80(955), 713-729.
- Schwarzenbach, G., Biedermann, W., & Bangerter, F. (1946). Komplexe VI. Neue einfache Titrimethoden zur Bestimmung der Wasserhärte. *Helvetica Chimica Acta*, 29(4), 811-818.
- Schwarzenbach, G., & Flaschka, H. (1969). Complexometric titrations.

REJSTŘÍK AUTORŮ

B

Boháčková Z.....	13
Bohadlová E.	47, 53

Č

Časarová K.	27
------------------	----

D

Duchková L.	35
------------------	----

F

Ferenčík M.	45
Fialová A.	19
Fremrová L.	5

G

Gari D.W.	19
----------------	----

H

Hušková R.	15
-----------------	----

J

Jankovský P.....	75
Jeligová H.....	19

K

Klokočníková E.	3, 55
Kotal F.....	19
Koželuh M.....	35
Kožíšek F.....	15, 19
Kule L.....	35

M

Mágrová A.....	85
Marešová D.	47
Masaříková E.....	59
Medek J.	57
Mervart D.	79
Michna M.	15
Milde D.	59

N

Nižnanská A.	65
-------------------	----

O

Očenášková V.....	47, 53
-------------------	--------

P

Podestátová B.....	27
Pospíchalová D.....	47

S

Schováňková J.....	45
Suchanová M.....	79
Sýkora V.....	85

T

Tomi V.	27
--------------	----

V

Vavrušková L.	27
Vilímc J.	9

Z

Zelený L.	63
Zvěřinová Mlejnková H.	53

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

CSlab spol. s r.o.



**Poskytovatel zkoušení způsobilosti č. 7003
akreditovaný ČIA podle normy ČSN EN ISO/IEC 17043:2010**

Držitel OSVĚDČENÍ O AKREDITACI č. 411 / 2018

Hlavní obor činnosti:

- **Zkoušení způsobilosti enviromentálních laboratoří včetně odběrů vzorků**
- **Pořádání vzdělávacích akcí pro laboratoře a uživatele jejich dat**

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

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



Česká asociace pro vodu CzWA (Czech Water Association)

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

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



**Pražské vodovody
a kanalizace**



**Chraňme si přírodu,
ať můžeme pít zdravou vodu.**

Do kanalizace nepatří



Olej
z fritézy



Barvy, laky



Léky



Výrobky
neohleduplné
k ŽP



Pesticidy

Znečišťují životní prostředí a mohou ohrozit zdroje vody.

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





Severočeské vodovody a kanalizace, a. s.

Přítkovská 1689, 415 50 Teplice

infolinka: 840 111 111, 601 267 267

info@scvk.cz, www.scvk.cz

Člen skupiny Severočeská voda

VÝROBA A DODÁVKA PITNÉ VODY, ODKANALIZOVÁNÍ A ČISTĚNÍ ODPADNÍCH VOD PROVOZ VODOVODŮ A KANALIZACÍ

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

PROJEKTOVÁ A INŽENÝRSKÁ ČINNOST

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

ÚTVAR LABORATOŘÍ PITNÝCH A ODPADNÍCH VOD

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

CERTIFIKACE

QMS - CSN EN ISO 9001:2016,

EMS - CSN EN ISO 14001:2016,

BOZP - CSN ISO 45001:2018,

EnMS - ČSN EN ISO 50001:2019,

ABMS - ISO 37001:2016.



 **www.eurachem.cz**

KVALIMETRIE – řada příruček pro laboratoře

Od roku 1992 vydává Eurachem-ČR

V prodeji jsou následující tituly:

17. Mezilaboratorní porovnávání a zkoušení způsobilosti. Pomůcka k zajišťování kvality v chemických, biochemických a klinických laboratořích. M. Suchánek, M. Budina, E. Klokočnicková, J. Kratochvíla; kapitolu 3 přeložil Z. Plzák (2010)	400 Kč
19. Stanovení nejistoty analytického měření, překlad 3. anglického doplněného vydání z r. 2012 (2014).	260 Kč
20. Vhodnost analytických metod pro daný účel, překlad 2. anglického přepracovaného vydání z r. 2014 (2015).	400 Kč

Uvedené publikace objednávejte na adrese sekretariat@eurachem.cz

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

Ke stažení zdarma na webových stránkách jsou následující tituly:

16. Statistické metody v metrologii a analytické chemii. (2009).
18. Názvosloví analytického měření. Úvod do 3. vydání Mezinárodního metrologického slovníku. Jak vyhovět požadavkům ISO 17025 na verifikaci metod. (2013).
21. Používání referenčních materiálů v chemické analýze. B. Friedecký, J. Kratochvíla, E. Klokočnicková, J. Kučera, Z. Plzák, M. Suchánek, V. Sychra, J. Tichý. Nastavení a používání cílové nejistoty v chemických měřeních. Překlad pokynu Eurachem/CITAC (2016).
22. Průvodce kvalitou v analytické chemii Pomůcka k akreditaci. Překlad 3. vydání pokyn EURACHEM/CITAC (2017).
23. Měření v chemii Stručný přehled metrologie v chemii. V. Červený, E. Klokočnicková, S. Kříženecká, D. Milde, A. Nižnanská, Z. Plzák, M. Suchánek, J. Vilímec, (2018).
24. Návazost chemických měření. Překlad 2 vydání pokynu Eurachem/CITAC, Metodický návod pro pořádání malých mezilaboratorních porovnání. E. Klokočnicková, D. Milde, A. Nižnanská (2019).
25. Nejistota měření vyplývající z odběru vzorků Příručka metod a přístupů, překlad pokynu Eurachem/CITAC (2019). Nejistota měření ukazatelů environmentálních matric zahrnující nejistotu vzorkování. D. Milde, A. Nižnanská (2020).
26. Nejistota měření a vzorkování. Technické zprávy NORDTEST, překlad anglických vydání (2021).



266 316 272



obchod@moni.cz



www.moni.cz



Radiová 1, Praha - Hostivař

Portfolio analýz

Těžké kovy včetně Hg

PAU, PCB, OCP

TOL

NEL a C10-C40

EOX

Ekotoxicitu dle 10.2, 10.4 i 5.3

Přístrojové vybavení

Agilent 240FS

Agilent 240FS

Dionex ICS 3000

GCMS Scion 436

GCMS Variant 450

GC Scion 436

Labtech LTX Unique

Shimadzu IRA Affinity

Shimadzu UV-VIS



**Široká nabídka nabídka instrumentálních přístrojů
pro kompletní analýzu vod.**

**TOC/TN, UV-VIS, LC, LC-MS,
GC, GC-MS a další...**

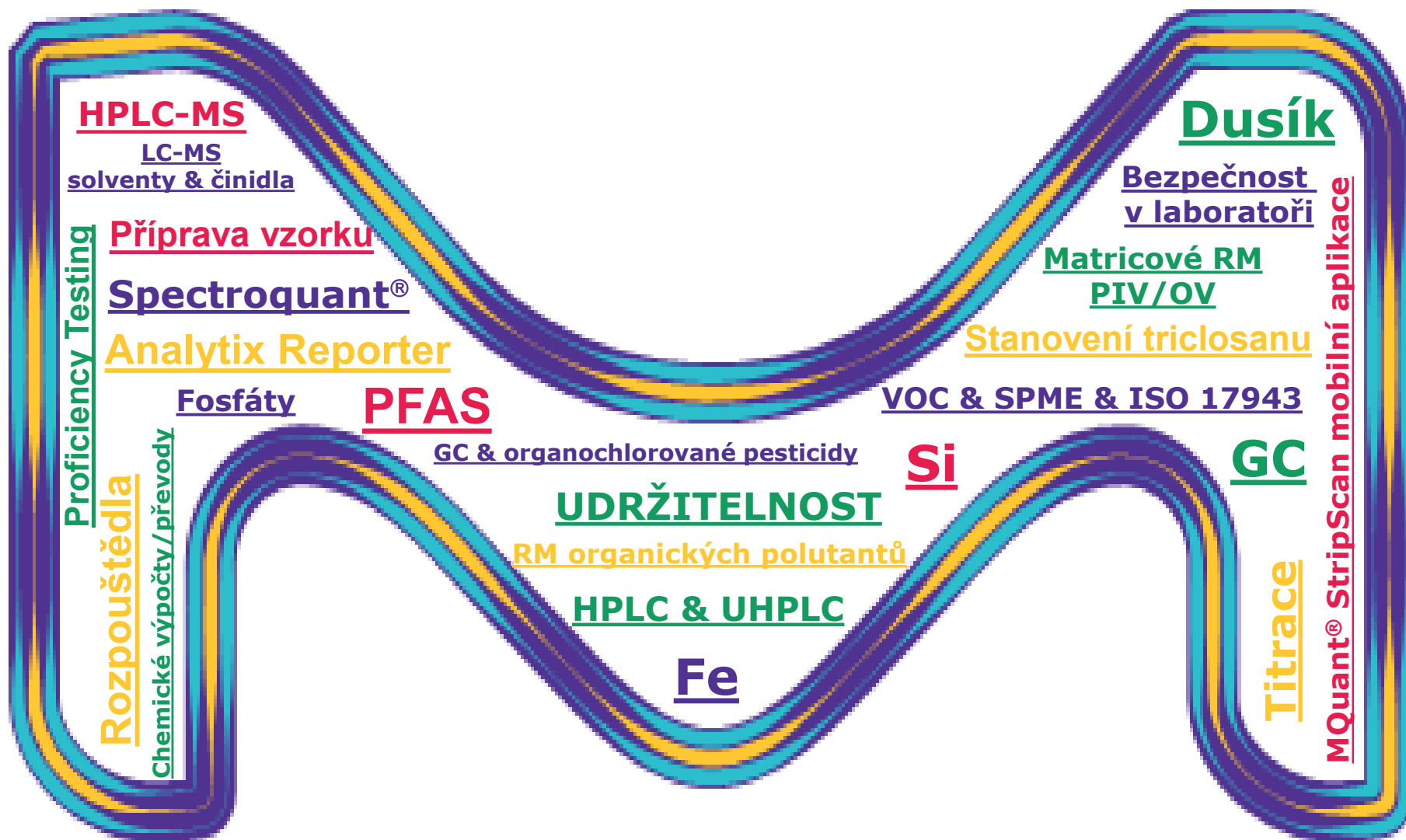
**Aplikační podpora v ČR
od roku 1991.**



**SHIMADZU Handels GmbH
organizační složka
cz@shimadzu.eu.com
T: 284 080 221**

www.shimadzu.cz

Portfolio Merck Life Science pro hydroanalytické laboratoře **nikoli v kostce**, ale v **M**:



Chcete vědět více? Klikněte na texty a hesla.