



## Zpráva o realizaci a výsledcích opatření na zabezpečení kvality v roce 2011



Účastníci společného odběru vzorků – Labe Valy 5. – 6. 9. 2011

Zpracovatelé:

Ing. Petr Dolének, Povodí Labe, státní podnik Hradec Králové

Ing. Jiří Medek, Povodí Labe, státní podnik Hradec Králové

Mgr. Pavel Hájek, PhD., Povodí Labe, státní podnik Hradec Králové

Ing. Stanislav Král, Povodí Labe, státní podnik Hradec Králové

## Úvod

---

Vzájemná porovnatelnost dat a jejich dobrá kvalita je základním předpokladem pro kvalitní monitoring povrchových vod v mezinárodním povodí řeky Labe, který by měl odrážet skutečný stav hydrosféry. Tato data představují na úrovni MKOL základní databázi pro hodnocení stavu a vývoje jakosti hydrosféry v labském povodí. Opatření na zabezpečení kvality vzorkování a analýz jsou nedílnou součástí činnosti laboratoří, které jsou zapojeny do Mezinárodního programu měření Labe a které pracují podle evropských standardů a norem (zejm. EN ISO 17025/2005). Vedle zajišťování kvality výsledků zkoušek vnitřní formou kontroly („internal quality control“) a vnější formou kontroly na národní úrovni („external quality control“) mají pro laboratoře zapojené do Mezinárodního programu měření Labe velký význam společná opatření na zabezpečení kvality. V minulosti se jednalo zejména o společnou účast v okružních rozborech, kde se však zpravidla analyzují uměle připravené modelové vzorky, které nemusejí přesně odrážet reálnou matici povrchových vod a sedimentů. Proto se v rámci MKOL od počátku měření prováděla srovnání výsledků laboratoří na reálných vzorcích, např. pravidelné porovnávání výsledků stanovení sledovaných ukazatelů v hraničním profilu Labe Hřensko/Schmilka mezi laboratořemi, která tato stanovení rutinně zajišťují v rámci Mezinárodního programu měření.

Tato porovnávání byla příležitostně rozšířena i o další přizvané laboratoře. V roce 2009 proběhl poprvé terénní experiment společného odběru vzorků vody z Labe v Magdeburgu. Odběr měl za cíl zjistit nejistoty analytických stanovení ukazatelů relevantních pro Labe včetně všech pracovních kroků (samotného odběru vzorků, terénního měření, úpravy vzorků v terénu, přepravy vzorků, předúpravy vzorků v laboratoři). Na základě výsledků tohoto experimentu a na základě vyhodnocení přínosů této akce bylo doporučeno jeho pravidelné opakování v dvouletém cyklu. Terénní experiment společného odběru by se měl stát jedním ze základních opatření na zabezpečení kvality výsledků v rámci Mezinárodního programu měření Labe. Tento experiment lze současně chápat i jako vhodnou formu k prokázání způsobilosti laboratoří k provádění odběrů a analýz na koncentračních úrovních a v maticích, které jsou relevantní pro sledování jakosti povrchových vod, což má přímou vazbu na aplikaci evropských směrnic 2000/60/ES, resp. 2009/90/ES.

## **Terénní experiment společného odběru vzorků vody z Labe – Valy 2011**

---

### Všeobecné informace o realizaci akce

Pořadatelem terénního experimentu, který se uskutečnil ve dnech 5. – 6. 9. 2011 v lokalitě Labe Valy, bylo Povodí Labe, státní podnik. Pro experiment byla zvolena lokalita měřicího profilu Mezinárodního programu měření Labe v blízkosti monitorovací stanice pod významným zdrojem znečištění (aglomerace města Pardubice včetně producentů odpadních vod z chemického průmyslu) tak, aby byla reálná šance postihnout více ukazatelů Mezinárodního programu měření Labe v reálně měřitelných koncentracích.

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

Druhý den se konal vlastní terénní experiment, kdy jednotlivé laboratoře odebíraly současně vzorky z mostu v lokalitě Valy. Umístění týmů laboratoří na mostě bylo náhodně vylosováno,

díky přiděleným kódům je však možnost identifikovat případné trendy v příčném profilu Labe, a tak učinit závěry k homogenitě vzorkovaného příčného profilu.

Vedle odběru vzorků vody a stanovení některých ukazatelů přímo v terénu, které si sami prováděly jednotlivé laboratoře, byl distribuován společný vzorek vody z Labe, který byl připraven pořadatelem. Z výsledků rozboru těchto dvou vzorků je možno odhadnout vliv vzorkování na výsledek stanovení pro jednotlivé laboratoře. Laboratořím byla rovněž distribuována dvojice reálných vzorků sedimentu, které byly připraveny pořadatelem – zmražený nativní vzorek sedimentu z této lokality, který byl odebrán dne 5. 8. 2012 a po homogenizaci konzervován zmražením, a vymražený lyofilizovaný vzorek. Z výsledků rozboru těchto dvou vzorků je možno odhadnout vliv předúpravy vzorku sedimentu v jednotlivých laboratořích.

Experimentu se zúčastnilo celkem 21 českých a německých laboratoří, přičemž 16 laboratoří se zúčastnilo společného odběru a workshopu. Celkem 19 laboratoří si převzalo či obdrželo k analýze vzorky sedimentu. Vedle laboratoří zapojených do Mezinárodního programu měření Labe byly přizvány i některé další vodohospodářské laboratoře, které mají zkušenosti s analýzami povrchových vod a sedimentů (Povodí Moravy, státní podnik, Povodí Odry, státní podnik, Výzkumný ústav vodohospodářský apod.) s cílem zvýšit počet účastníků, a tím zvýšit vypovídací schopnost srovnávacího experimentu.

#### Volba ukazatelů a metody odběru a analýz

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

Rozsah sledovaných ukazatelů ve vzorcích sedimentu rovněž vycházel z rozsahu ukazatelů Mezinárodního programu měření Labe pro rok 2011. Byly stanoveny organické látky – sumární ukazatele (TOC, AOX), těžké kovy/metaloidy a specifické organické látky (hexachlorbutadien, chlorované benzeny, chlorované pesticidy, polychlorované bifenyly, chlorované fenoly, polycyklické aromatické uhlovodíky, organické sloučeniny cínu, ftaláty, polybromované difenylethery, chloralkany a pesticid glyfosát s metabolitem AMPA). Sítováním byly získány frakce <2mm, <63 $\mu$ m a <20 $\mu$ m. Pro stanovení kovů a metaloidů byly použity frakce <63 $\mu$ m a <20 $\mu$ m, pro ostatní stanovení frakce <2mm. Stanovení kovů a metaloidů paralelně ve frakcích <63 $\mu$ m a <20 $\mu$ m mělo přinést informace o vlivu volby frakce na výsledky analýz. V souladu s Mezinárodním programem měření Labe byl dále stanoven procentuální podíl frakce <63 $\mu$ m a <20 $\mu$ m.

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

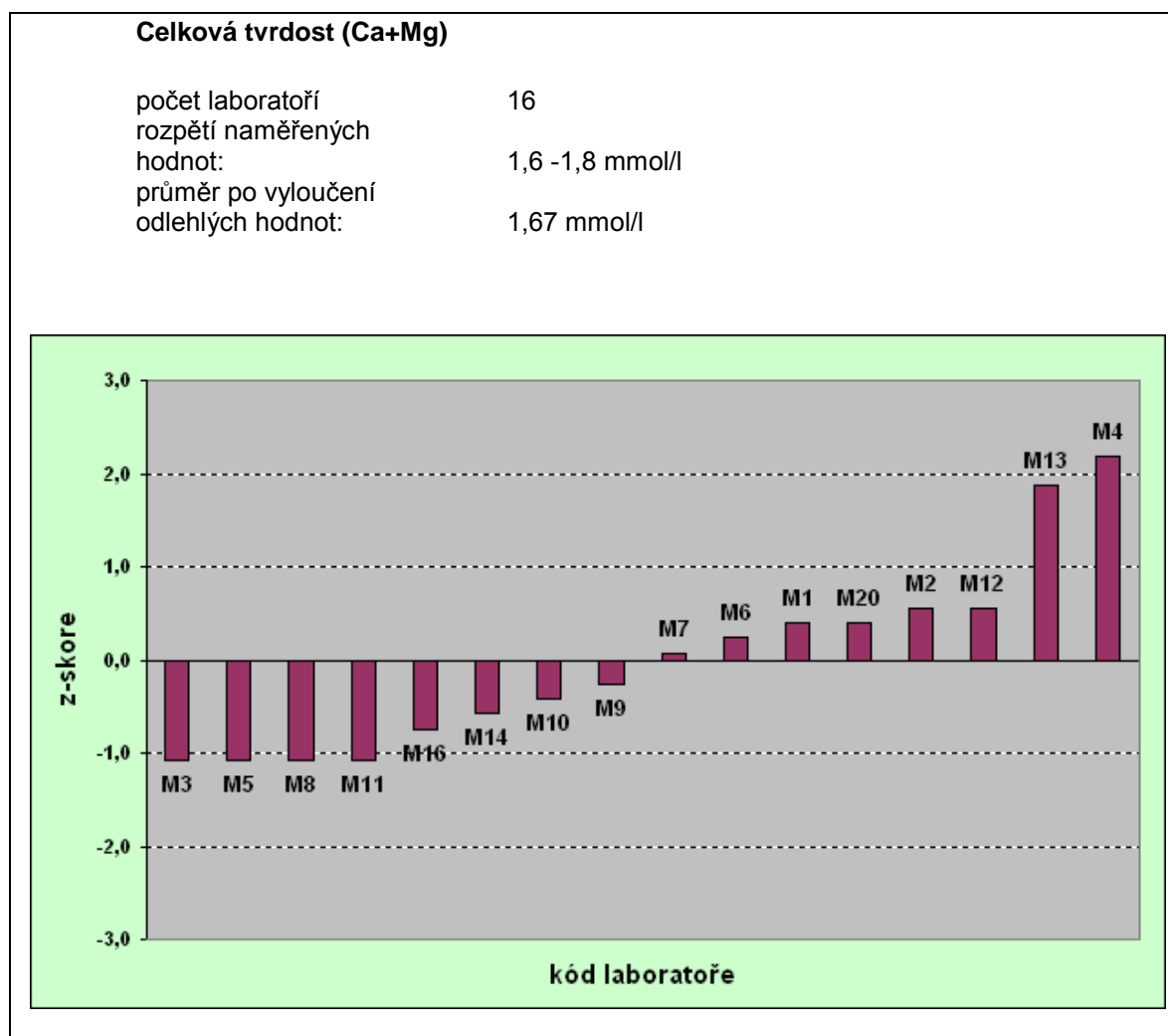
### Statistické vyhodnocení experimentu

Pro vyhodnocení terénního experimentu byly využity standardní statistické postupy:

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

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

Příklad histogramu z-skóre versus kód laboratoře:



Výsledky byly zpracovány tabelárně, pro každý ukazatel je uveden počet laboratoří, které dodaly výsledek, počet pozitivních nálezů, průměrná hodnota po vyloučení odlehlých hodnot, rozpětí naměřených hodnot, směrodatná odchylka a počet odlehlých a vybočujících výsledků. Tyto souhrnné tabulky byly zpracovány pro bodový vzorek vody, který si samy odebraly

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

Tabelárně bylo rovněž zpracováno porovnání koncentrací kovů ve frakcích <20 $\mu$ m a <63 $\mu$ m v sedimentu lyofilizovaném i celkovém zmraženém daného parametrem  $F_{63}/F_{20}$  (koncentrace kovu ve frakci <63 $\mu$ m ke koncentraci kovu ve frakci <20 $\mu$ m) vyjádřená v procentech.

### Vyhodnocení výsledků

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

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

Při hodnocení bodových vzorků vody, které si odebraly jednotlivé laboratoře, je možno konstatovat, že se u základních ukazatelů, základních aniontů a kationtů a u některých sumárních ukazatelů pohybují relativní směrodatné odchylky zpravidla do 10%, výjimečně do cca 20%. Vyšší hodnoty relativních směrodatných odchylek jsou patrné pro DOC (24,8%), fluoridy (30,2%), nerozpuštěné látky (30,1%) a AOX (38,7%). Relativně vysoká odchylka pro ukazatel AOX odpovídá výsledkům 1. společného odběru z roku 2009, kdy byl tento ukazatel rovněž označen za problémový. Co se týče kovů a metaloidů, pohybují se relativní směrodatné odchylky pro celkový obsah v rozmezí od 5,6% (Ba) do 40,6% (Ni) a pro rozpuštěné formy v rozmezí od 9,4% (As) do 62,9% (Zn). Rozdíly jsou ovlivněny různou koncentrační úrovní v reálném vzorku i různě velkými soubory naměřených dat. Méně příznivá situace se jeví pro rozpuštěné obsahy kovů, kde jsou vyšší relativní směrodatné odchylky pro nižší průměrné nalezené hodnoty. V případě organických látek je situace ovlivněna skutečností, že se řada těchto látek v reálném vzorku nevyskytovala, resp. nálezy byly velmi nízké. Přesto bylo možno vyhodnotit 30 ukazatelů s relativními směrodatnými odchylkami v rozmezí od 8,3% (terbutylazin) do cca 70% (1,1,2-trichlorethen), přičemž pro většinu látek jsou odchylky do 50%. Vyšší odchylka byla nalezena pouze pro iopromid (104,5%). S ohledem na úroveň koncentrací v reálném vzorku lze tyto výsledky hodnotit jako velmi dobré.

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

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

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

Z vyhodnocených dat pro obsahy kovů a metaloidů v lyofilizovaném vzorku ve frakcích „<63 $\mu\text{m}$ “ a „<20 $\mu\text{m}$ “ byl sestaven přehled průměrných koncentrací pro jednotlivé ukazatele, který měl přispět do diskuze, jaké dopady na historické řady výsledků může mít přechod na jinou frakci vlivem změněné legislativy, resp. metodiky. Z tohoto přehledu vyplývá, že průměrné hodnoty většiny sledovaných kovů jsou ve frakci „<63 $\mu\text{m}$ “ o cca 15 až 25% nižší než ve frakci „<20 $\mu\text{m}$ “. V případě stříbra byl nalezen rozdíl cca 40%, pro vanad a uran byl naopak rozdíl pouze cca 5% (viz přiložená tabulka).

Tabulka porovnání koncentrací kovů ve frakcích

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

## Závěr

---

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

Do porovnání vzorků byl zahrnut celý výčet ukazatelů obsažených v Mezinárodním programu měření Labe, což v případě vodných vzorků představovalo 152 ukazatelů, ze kterých bylo možno statisticky vyhodnotit 80 ukazatelů (tj. 53%), a v případě vzorků sedimentu 74 ukazatelů, ze kterých bylo možno statisticky vyhodnotit 52 ukazatelů (tj. 70%). Ukazatele, které nebylo možno statisticky vyhodnotit, se v reálných vzorcích z lokality Valy buď nevyskytovaly, nebo se vyskytovaly ve velmi nízkých koncentracích, takže je stanovily jen jednotlivé laboratoře. Tím nebyly získány soubory, které lze použitou metodikou seriózně vyhodnotit.

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

Široká škála dat získaných v rámci společného experimentu představuje velmi cenný zdroj informací pro zúčastněné laboratoře, který lze využít jak pro potvrzení úrovně laboratoří, tak pro nalezení případných deficitů a problémových ukazatelů, na jejichž odstranění mohou laboratoře zaměřit svoji pozornost. Celkově lze konstatovat, že experiment splnil svůj účel a byl přínosný. Další společný odběr vzorků v terénu na vybraném profilu v oblasti povodí Labe, proběhne jako opatření zabezpečení kvality v rámci Mezinárodního programu měření Labe v roce 2013.

Přehled vyhodnocení veškerých analytických výsledků zúčastněných laboratoří je uveden v příloze ke zprávě „2. společný odběr vzorků Labe – Valy září 2011“.