

3. mezinárodní terénní odběr vzorků

Wittenberg / Dessau
9. / 10. 9. 2013



Zpráva o realizaci a výsledcích opatření na zabezpečení kvality v roce 2013

Stav: 23. 9. 2014

Zpracovatelé:

Holger Rauch – Zemský podnik povodňové ochrany a vodního hospodářství Saska-Anhaltska (LHW)

Dr. Angelika Mleinek – Zemský podnik povodňové ochrany a vodního hospodářství Saska-Anhaltska (LHW)

Dr. Markus Paul – Státní provozní společnost pro životní prostředí a zemědělství Saska (BfUL)

1. Úvod

V souvislosti s plněním požadavků Rámcové směrnice EU o vodách se v mezinárodním povodí Labe provádí monitorovací program. Pro obsáhlé využití dat k hodnocení stavu vodních toků v tomto povodí je nezbytné, aby měly výsledky získané v příslušných laboratořích dobrou kvalitu a aby byly porovnatelné.

Labské laboratoře proto musí podle směrnice Evropské komise č. 2009/90/ES ze dne 31. července 2009 prokázat svou kompetenci. To se děje prováděním interních a externích opatření pro zabezpečení kvality. Velký význam přitom mají opatření, kdy se provádějí okružní nebo porovnávací analýzy na reálných vzorcích v typických úrovních koncentrací s maticí látek specifických pro Labe. Proto jsou s odstupem dvou let plánovány terénní odběry vzorků. Vedle analýz v laboratoři se přitom dokumentují pracovní kroky při odběru vzorků, jejich zakonzervování, úpravě vzorků a při jejich přepravě. Účast na terénních odběrech vzorků proto představuje zkoušku způsobilosti labských laboratoří.

Třetí společný terénní odběr vzorků se uskutečnil ve dnech 9. - 10. září 2013 na řece Mulde v Dessau. Po uskutečnění prvního terénního odběru vzorků v roce 2009 na Labi v Magdeburku a druhého terénního odběru vzorků v roce 2011 na Labi ve Valech byl v roce 2013 poprvé vybrán významný přítok Labe.

Řeka Mulde je podle objemu odtoku čtvrtým největším přítokem Labe. Zdrojnice řeky Mulde - Zwickauer Mulde a Freiburger Mulde (Moldavský potok) pramení v Krušných horách a jihovýchodně od Lipska se slévají do jednoho toku. Průměrný průtok na soutoku Mulde s Labem u Dessau-Roßlau se pohybuje kolem 70 m³/s. Mulde je řeka s velmi rychlým prouděním. Jakost vody v toku Mulde ovlivňují staré ekologické zátěže. Zvláštní úlohu přitom hrají sedimenty a mobilizace znečišťujících látek, které se na tyto sedimenty váží. To se týká zejména vnosu těžkých kovů, pocházejících z historické těžby rud v Krušných horách a z podzemních vod odčerpávaných z těžebních jam středoněmeckého hnědouhelného revíru. Do řeky Mulde se dostávají i skupiny specifických organických látek z někdejšího chemického průmyslu v oblasti Bitterfeld-Wolfen.

2. Provedení terénního odběru

Třetí společný terénní odběr vzorků uspořádal Zemský podnik povodňové ochrany a vodního hospodářství Saska-Anhaltska (LHW). Pro terénní odběr byl vybrán měrný profil, který se nachází bezprostředně nad měřicí stanicí jakosti vody na toku Mulde v Dessau-Roßlau. Touto cestou bylo možné porovnat data prostého vzorku s výsledky kontinuálních měření a týdenních, resp. měsíčních slévavých vzorků z měřicí stanice.

První den se uskutečnil tradiční workshop, kde bylo referováno o výsledcích posledního terénního odběru v České republice (pan Medek – Povodí Labe, s. p.) a o nezbytných opatřeních pro zabezpečení kvality výsledků v souvislosti s provedením odběru vzorků (paní Wohnout – Institut hygieny a životního prostředí (IHU) Hamburg). Na základě aktuální situace informoval pan Weiland z LHW Saska-Anhaltska o výsledcích programu měření pro extrémní situace, které byly získány při povodni v červnu 2013 v Sachsku-Anhaltsku.

Druhý den proběhla na začátku výměna zkušeností, týkající se vozidel a vybavení pro odběr vzorků. V 11:00 hod. byl zahájen společný odběr vzorků na lávce pro pěší přes řeku Mulde. Místa vzorkařských týmů byla vylosována v rámci workshopu. Číslo losu odpovídalo místu na mostě a bylo totožné s kódem laboratoře.



Foto 1: Zahájení odběru vzorků

Týmy prováděly měření ukazatelů analyzovaných přímo na místě odběru buďto přímo na mostě nebo bezprostředně po přepravě vzorků do vzorkařských vozidel. Vzorky byly zčásti filtrovány, zakonzervovány a rozděleny do příslušných vzorkovnic a pro přepravu zpět do laboratoří v závislosti na technickém vybavení, uloženy v chladicím boxu.

Pořadatel předal účastníkům lyofilizovaný vzorek sedimentovatelných plavenin.

Třetího terénního odběru vzorků se zúčastnilo celkem 12 vzorkařských týmů. Těchto 5 českých a 7 německých týmů reprezentují zemské laboratoře, které se podílejí na plnění Mezinárodního programu měření Labe (MPM Labe). Další vzorek vody byl předán v rámci spolkové země Dolní Sasko Dolnosaskému zemskému podniku vodního hospodářství, ochrany pobřeží a přírody (NLWKN). Kromě toho byly vzorky sedimentovatelných plavenin poskytnuty dalším 3 laboratořím na německé straně.

3. Výběr programu sledování

Výběr spektra sledovaných látek byl proveden na základě MPM Labe 2013. Ve vzorcích vody byly analyzovány ukazatele stanovované přímo na místě odběru, živiny, soli, celkové kovy a specifické organické látky. V souvislosti s přípravou MPM Labe 2014 byly ze skupiny léčiv vybrány nové látky, jako je gabapentin a atenolol.

Pro analýzu vzorku v pevné matici byly použity sedimentovatelné plaveniny ze sedimentační nádrže měřicí stanice Mulde/Dessau. V tomto vzorku bylo rovněž provedeno stanovení skupin specifických organických látek a kovů z frakce < 20 μm .

Jako doplněk k dohodnutému programu měření chemických ukazatelů odebraly vzorkařské týmy po dohodě s biologii vzorek fytoplanktonu. Tyto vzorky byly v jednotlivých zemích předány biologům k taxonomickému rozboru.

Pro úpravu vzorků a analytický rozbor byly využity metody, které se používají v rámci sledování ukazatelů podle MPM Labe. Tyto metody a meze stanovitelnosti jsou uveřejněny na internetových stránkách MKOL.

4. Vyhodnocení chemických ukazatelů

Na analýzu vzorků měly laboratoře k dispozici cca 8 týdnů. Došlé výsledky byly shromážděny a podrobeny nejdříve jednoduché „vizuální kontrole“. U evidentně nevěrohodných výsledků bylo zjišťováno, jak se k nim došlo. Tyto dodatečné dotazy vedly ke korekturám. Chyby se v těchto případech týkaly nerespektování předem dané měrné jednotky a záměny ukazatelů.

U analýzy vzorků vody bylo možné stanovit až 84 jednotlivých ukazatelů a u analýzy vzorků sedimentovatelných plavenin 64 jednotlivých ukazatelů.

Pro vyhodnocení bylo použito jednoduchých statistických metod. Přitom bylo zaznamenáno:

Počet nad MS	počet hodnot nad mezí stanovitelnosti
Počet celkem	celkový počet zpracovaných analytických výsledků
Min	nejnižší hodnota z hodnot nad mezí stanovitelnosti
Max	nejvyšší hodnota z hodnot nad mezí stanovitelnosti
Průměr	průměrná hodnota z hodnot nad mezí stanovitelnosti
Medián	medián z hodnot nad mezí stanovitelnosti
RSD	relativní standardní odchylka v %

Výpočty průměrných hodnot, mediánu a RSD byly prováděny jen tehdy, pokud bylo minimálně 6 hodnot měření nad mezí stanovitelnosti. Hodnoty pod MS nebyly při výpočtech zohledňovány. U ukazatelů s 2 až 5 hodnotami měření byly v tabulkách vedle počtu hodnot uvedeny jen minimální a maximální hodnoty. Test odlehlých hodnot nebyl proveden. Vybočující výsledky byly vyznačeny. RSD byla vypočítána s vybočujícími hodnotami i bez nich. Pro závěrečný odhad byla použita RSD bez vybočujících hodnot.

Výsledky analýz, statistické výpočty a grafy jsou shrnuty v příloze 1 v rámci přiložené tabulky ve formátu Excel. Výsledky byly do tohoto souboru převzaty spolu s počtem platných míst, která dodaly laboratoře. V excelové tabulce jsou ukazatele s dobrou shodou vyznačeny zeleně a ukazatele s větší odchylkou oranžovou barvou. Pokud nebylo pro statistické vyhodnocení k dispozici minimálně 6 hodnot, nebyly ukazatele barevně značeny.

Jako kritéria úspěšnosti pro hodnocení výsledků byly použity RSD s níže uvedenými limity:

pro anorganické látky	-	$\leq 20\%$
pro organické látky	-	$\leq 40\%$

Počet stanovených ukazatelů závisel na analytických možnostech laboratoří. U vzorku vody provedly analýzu všech ukazatelů 2 laboratoře, u vzorku sedimentovatelných plavenin to byly 3 laboratoře. Pro žádný z ukazatelů ve vzorcích vody a sedimentovatelných plavenin však nejsou k dispozici všechny hodnoty měření ze všech laboratoří.

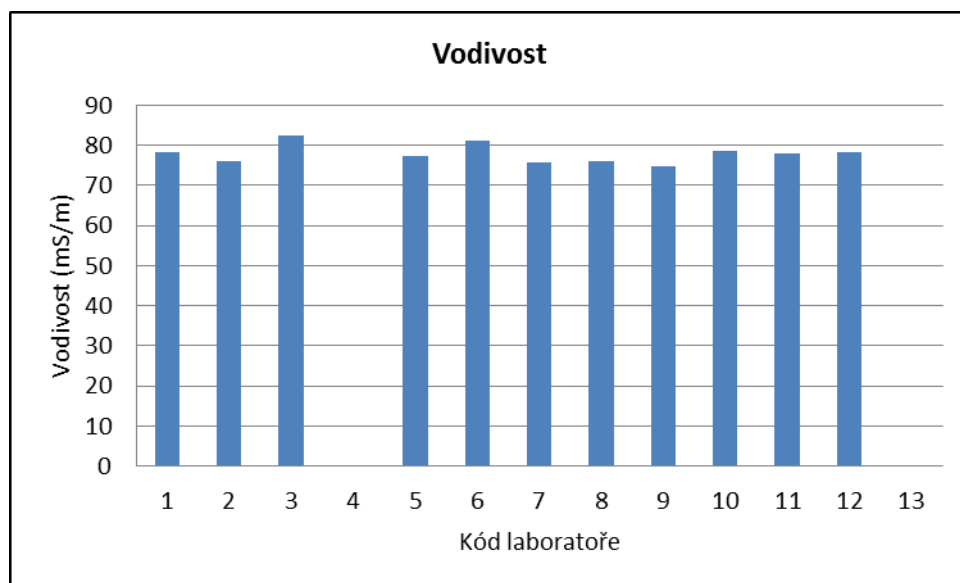
Celkem bylo získáno 755 naměřených hodnot v matici voda a 687 naměřených hodnot v matici sedimentovatelné plaveniny. U hodnot vzorků vody bylo 11 výsledků označeno jako vybočujících, u vzorků sedimentovatelných plavenin jich bylo 18.

5. Výsledky chemických rozborů

Matrice voda

Rozborů se zúčastnilo 13 laboratoří.

V rámci vyhodnocení výsledků vzorků, zejména v ukazatelích stanovovaných přímo v místě odběru, nebyla zjištěna žádná významná nehomogenita a žádný trend koncentrací v příčném profilu Mulde.



Obr. 1: Příčný profil výsledků stanovení vodivosti

Ukazatele stanovované přímo v místě odběru

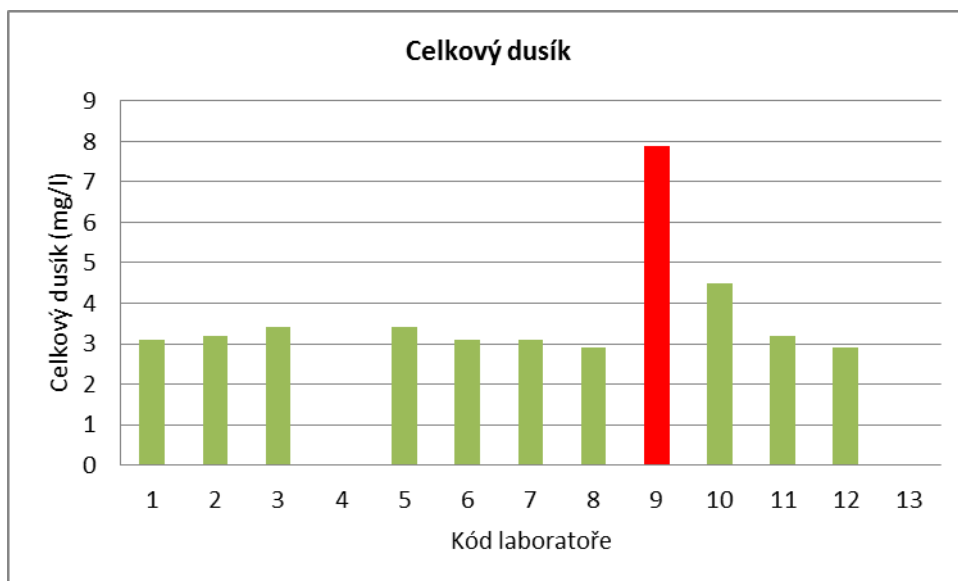
RSD pro ukazatele teplota vody, kyslík, vodivost a hodnota pH se pohybuje od 1,2 do 4,3 %. Výsledky ukazují, že stanovení ukazatelů přímo v místě odběru je spolehlivé a vykazuje jen minimální nejistotu měření.

Soli

U ukazatelů chloridy, sírany, Na, K, Ca a Mg kolísají RSD od 2,6 do 10,3 % a lze je hodnotit jako dobré. Ukazatel kyanidy by se měla při společných odběrech v terénu věnovat zvláštní pozornost, jelikož u tohoto ukazatele se v minulosti vyskytly v hraničním profilu Hřensko/Schmilka odchylky. Tento ukazatel analyzovalo 6 laboratoří. Nebyly zaznamenány žádné vybočující výsledky. Němečtí účastníci nezjistili žádné nálezy. Jejich meze stanovitelnosti kolísaly v rozmezí <1 a <3 µg/l. Jedna česká laboratoř zjistila hodnotu 1 µg/l. Tyto hodnoty jsou tudíž porovnatelné.

Živiny

RSD v ukazatelích SiO₂ (4,8 %), dusitanový dusík (9,7 %), dusičnanový dusík (6,1 %) a amoniakální dusík (15,2 %) lze považovat za dobré. Ukazatel orthofosforečnanů je třeba hodnotit poněkud kritičtěji. Hodnotou 23,8 % je RSD o něco vyšší než stanovený limit 20 %. U ukazatelů celkový dusík (37,6 %) a celkový fosfor (60,7 %) se vyskytuje jedna vybočující hodnota. Pokud se tyto hodnoty eliminují, dosahují relativní standardní odchylky < 20 %, a jsou tedy ve stanoveném rozsahu.



Obr. 2: Výsledky ukazatele celkový dusík ve vodě

Kovy

Stanovení těžkých kovů bylo prováděno jako „celkové“ (podíl rozpuštěný v kyselině - celkový obsah) a „rozpuštěné“. Laboratoře prováděly filtraci převážně přímo v místě odběru.

Pro ukazatele Hg a Be _{celkové} jsou k dispozici pouze 2 hodnoty měření. Všechny ostatní výsledky _{celkové} a _{rozpuštěné} jsou < MS. U chromu je k dispozici rovněž méně než 6 hodnot měření. U chromu _{celkový} jsou 4 hodnoty. Z toho jedna hodnota není věrohodná. Ostatní hodnoty se pohybují v porovnatelném rozmezí.

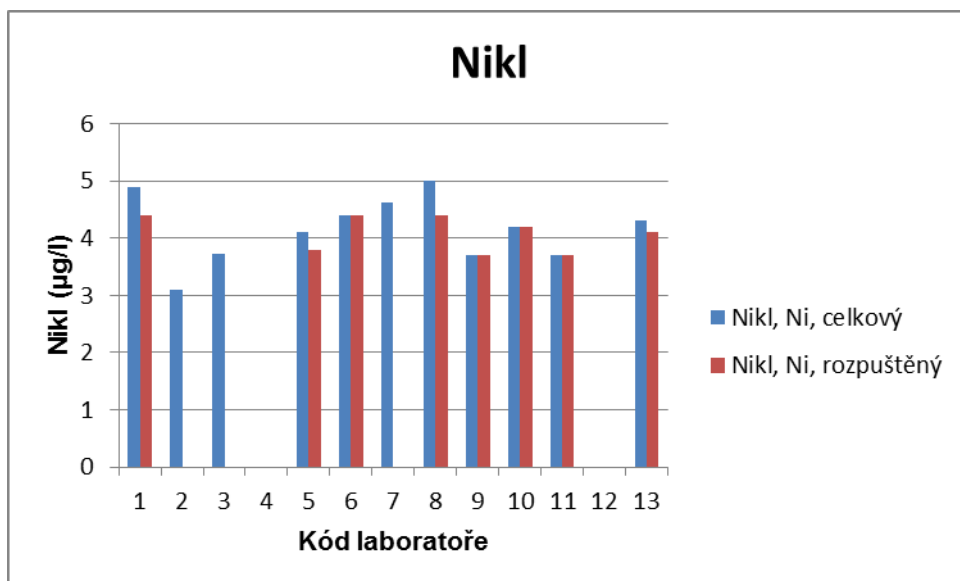
U ukazatelů Zn, Mn, Cd, Ni, Pb, As, U, B, Co, Ba _{celkový} byly zjištěny dostatečné nálezy, přičemž byla dosažena RSD < 20 %.

Pokud se u stejných ukazatelů hodnotí rozpuštěná fáze, bylo u Mn, Cd, Ni, U, B a Ba dosaženo rovněž dobré RSD < 20 %. U Zn a As byla RSD v rozpuštěné fázi mírně vyšší než 20 %. Pro Pb a Co nebyl k dispozici dostatečný počet hodnot ke stanovení RSD. Kolísání naměřených hodnot mezi minimem a maximem se pohybuje v tolerovatelném rozsahu.

U mědi a železa _{celkové} a _{rozpuštěné} jsou hodnoty značně rozkolísané. RSD je zčásti výrazně vyšší než 20 %. Zde by měly laboratoře pracovat na kvalifikaci odběru vzorků a analytice.

U vanadu se pro fáze _{celkový} a _{rozpuštěný} vyskytuje po jedné vybočující hodnotě. Pokud jsou tyto hodnoty eliminovány, činí relativní standardní odchylka pro vanad _{celkový} < 20 % a pro vanad _{rozpuštěný} méně než 20 %.

U Ag _{celkové} a _{rozpuštěné} je také méně než 6 naměřených hodnot. V jedné laboratoři se vyskytují nevěrohodné hodnoty pro celkovou a rozpuštěnou fázi. Pokud jsou tyto hodnoty eliminovány, kolísají hodnoty u Ag _{celkové} mezi 8 a 34 ng/l. U rozpuštěné fáze jsou po eliminaci vybočující hodnoty všechny výsledky < MS. Mez stanovitelnosti pro Ag je na německé straně problémem. Při NEK 0,02 µg/l by muselo být jako MS dosaženo < 0,006 µg/l. To se prozatím podařilo pouze 2 laboratořím. Na české straně není MS žádným problémem, jelikož zde platí NEK 3,4 µg/l.



Obr. 3: Výsledky Ni celkový a rozpuštěný

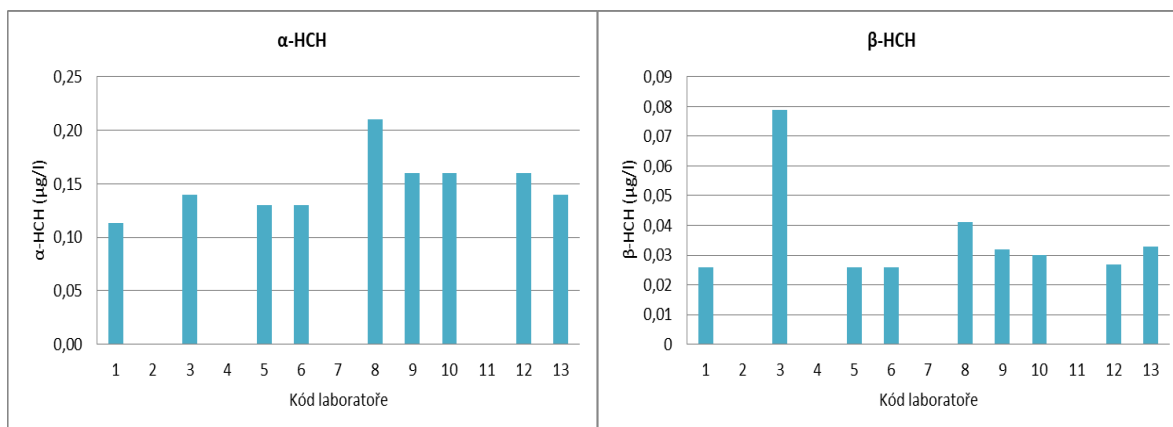
Vcelku lze odhadnout, že RSD se u kovů celkový pohybuje v rozmezí 1,2 % (Co) a 37,9 % (Cu) a u kovů rozpuštěný kolísá mezi 4,3 % (U) a 43,7 % (Cu). U kovů celkový činí průměrná RSD 13,6 % a u kovů rozpuštěný 18,2 %. Mezi oběma fázemi nejsou u jednotlivých RSD žádné významné rozdíly, takže filtraci lze jako významný zdroj chyb vyloučit. Rozdíly u jednotlivých kovů lze vysvětlit různou úrovní koncentrací v přirozeném vzorku z toku Mulde. U některých kovů jsou kromě toho datové soubory příliš malé.

Příslušné porovnání mezi jednotlivými celkovými a rozpuštěnými kovy je věrohodné s výjimkou jednoho ukazatele (Ba). Rozdíly jsou dány v závislosti na rozpustnosti kovů ve vodě a jsou porovnatelné s dřívějšími výsledky.

Chlorované pesticidy

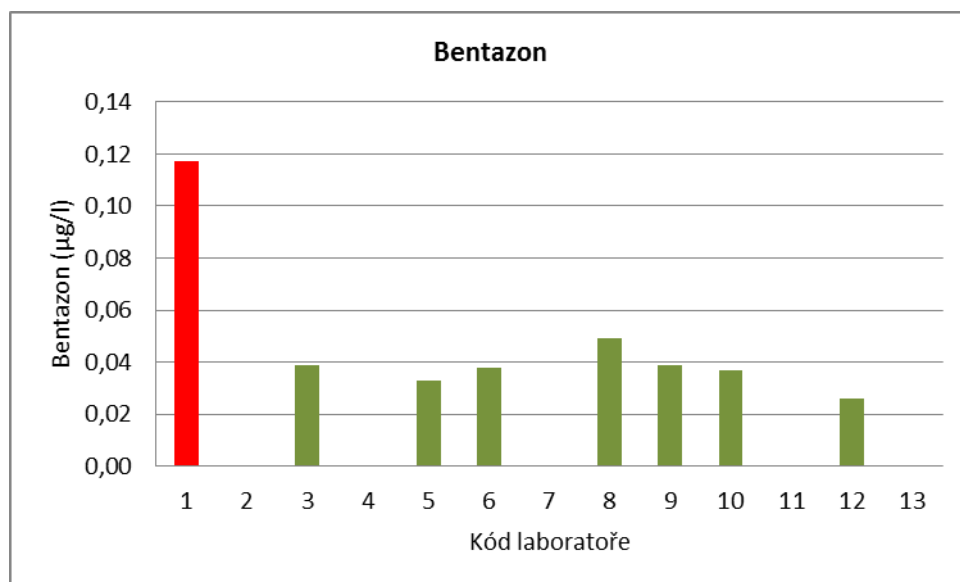
DDX není v toku Mulde relevantní. Až na jeden ojedinělý nález u p,p'-DDD byly všechny naměřené hodnoty < MS.

HCH se v toku Mulde vyskytují v měřitelných koncentracích. Nejvyšší koncentrace byly zjištěny u α -HCH. U tohoto ukazatele lze hodnotit RSD se 17,7 % jako velmi dobrou. U jednotlivých izomerů β -, γ - a δ -HCH jsou koncentrace nižší a RSD větší (32,5 % u γ -HCH a 38,2 % u δ -HCH). U β -HCH překračuje RSD s 45,1 % stanovený rámeček.


 Obr. 4: Výsledky α - a β -HCH ve vodě

Dusíkaté pesticidy a biocidy

Pro ukazatele atrazin, simazin, diuron a isoproturon bylo získáno méně než 6 naměřených hodnot. Kolísání 5 naměřených hodnot u simazinu od 7 do 11 ng/l představuje dobrý výsledek. Bentazon byl prokázán ve všech laboratořích, které tento ukazatel stanovovaly. Relativní standardní odchylka činí 57,2 %. Pokud by se nebrala v úvahu jedna nápadně vysoká analytická hodnota, činí RSD 17,2%



Obr. 5: Výsledky bentazonu ve vodě

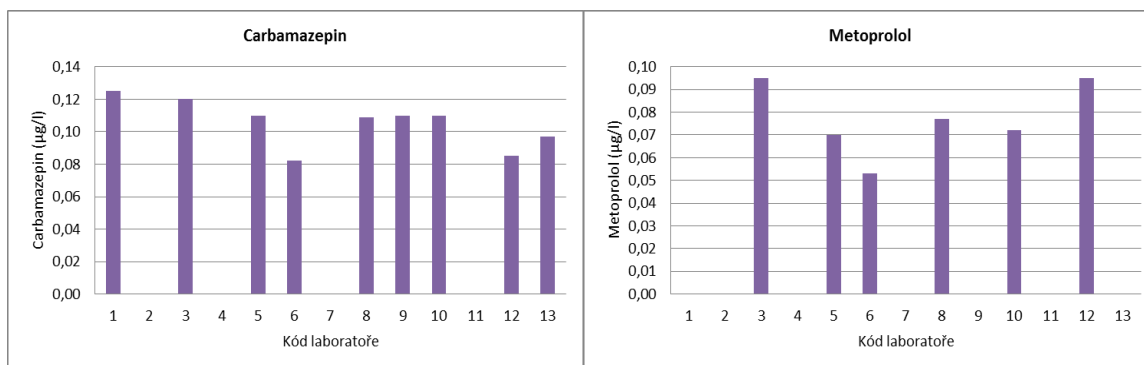
Organické sloučeniny cínu

Z celkem 5 možných jednotlivých sloučenin bylo možné statisticky vyhodnotit pouze dibutylcín (43,9 %). U monobutylcínu kolísalo 5 naměřených hodnot od 15 do 140 ng/l a u tributylcínu od 0,5 do 2 ng/l. Pro tributylcín je stanovena NEK 0,2 ng/l. Jako MS by mělo být dosaženo 0,06 ng/l. Hodnoty v toku Mulde jsou > než NEK. V zásadě představuje dosažení požadované MS vysoké analytické požadavky, které však nemůže každá laboratoř splnit (nákladná analytická technika).

Léčiva

Gabapentin a kyselina amidotrizoová byly stanoveny pouze ve 3 laboratořích. U gabapentinu byly zjištěny poměrně vysoké pozitivní nálezy. Hodnoty kyseliny amidotrizoové byly velmi dobře porovnatelné. Atenolol byl analyzován v 5 laboratořích, přičemž všechny naměřené hodnoty byly < MS.

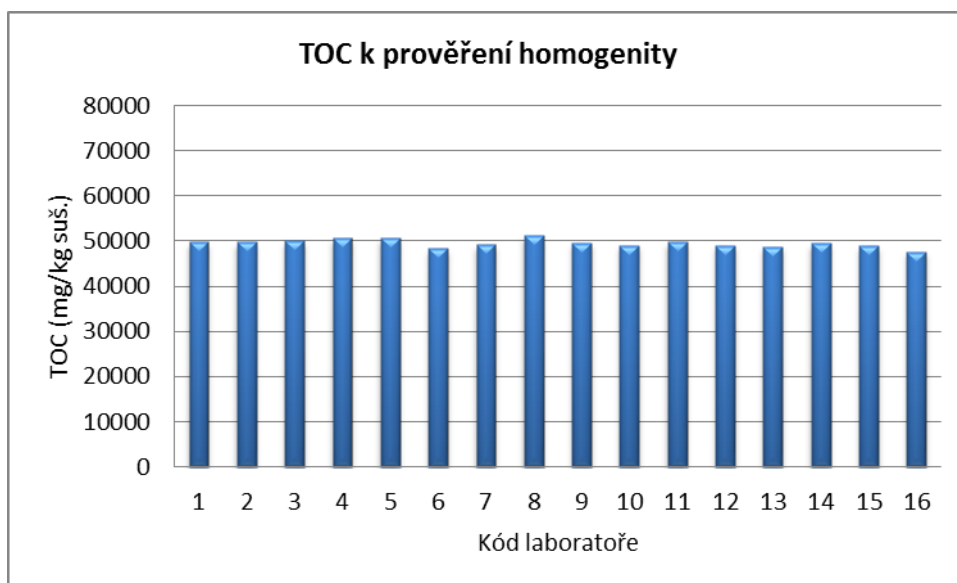
U ibuprofenu, diklofenaku, iopamidolu a iopromidu zaznamenalo 8 účastníků celkem 5 hodnot > MS. Rozsah kolísání činí u ibuprofenu 10 až 23 ng/l, u diklofenaku 27 až 40 ng/l, u iopamidolu 52 až 80 ng/l a u iopromidu 24 až 92 ng/l. Výsledky analýz lze tedy hodnotit jako dobře porovnatelné. RSD pro jednotlivé látky karbamazepin s hodnotou 13,1 %, sulfamethoxazol s 30,7 % a metoprolol s 19,1 % lze rovněž hodnotit jako velmi dobrou. Stanovení léčiv poskytuje věrohodná data v případě, že jsou látky zapracované a jsou dosaženy požadované nízké MS.



Obr. 6: Výsledky vybraných léčiv

Matrice sedimentovatelné plaveniny

Vzorek určený k analýze připravil LHW. Sedliny lyofilizovaných měsíčních slévaných vzorků z měřicí stanice jakosti vody na Mulde / Dessau byly resuspendovány ve vodě, homogenizovány a poté opět vysušeny ve vakuu. Tento vzorek byl rozdělen do vzorkovnic. Těchto rozborů se zúčastnilo celkem 16 laboratoří. Homogenita rozděleného vzorku sedimentovatelných plavenin byla předem zkontrolována. Z každé vzorkovnice byla odebrána určitá část, která byla v laboratoři LHW analyzována v ukazateli TOC. Na základě výsledků znázorněných na obr. 7 byl tento vzorek hodnocen jako homogenní.



Obr. 7: Výsledek kontroly homogenity 16 připravených vzorků

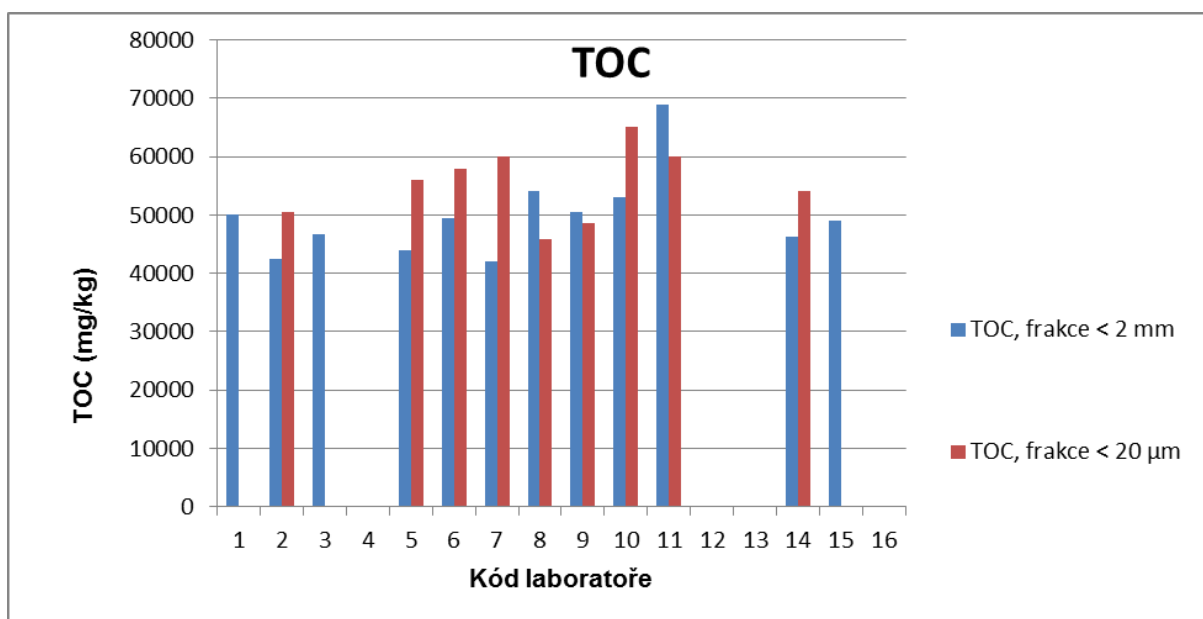
Organické látky byly analyzovány v celkové frakci (< 2 mm) a kovy ve frakci < 20 µm. Kromě toho laboratoře stanovaly za účelem charakterizace vzorku sedimentovatelných plavenin podíly frakcí < 63 µm a < 20 µm.

Podíl frakcí < 63 µm a < 20 µm a obsah TOC

Stanovení frakce < 63 µm vykazuje menší rozkolísanost. U stanovení podílu frakce < 63 µm činí RSD 8,7 %.

Pokud by u stanovení frakce < 20 µm byla vyloučena jedna vybočující hodnota, dosahuje RSD 21,6 %.

TOC byl analyzován v celkové frakci (RSD = 13,9 %) a ve frakci < 20 µm (RSD = 10,5%). Získané výsledky jsou dobře porovnatelné.



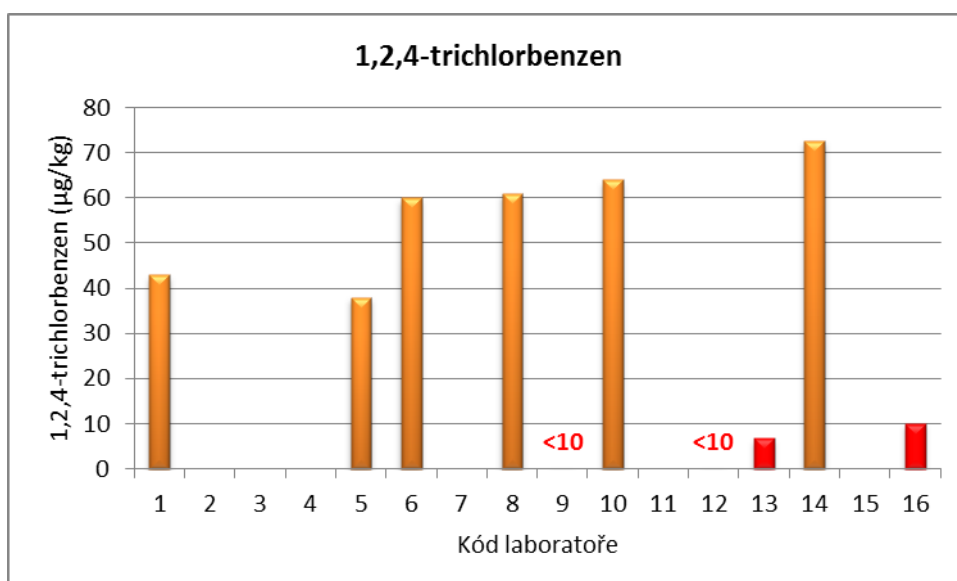
Obr. 8: Obsah TOC ve vzorku sedimentovatelných plavenin v celkové frakci (< 2 mm) a ve frakci < 20 μm

Skupiny organických látek v celkové frakci < 2 mm

Organické sloučeniny byly v rámci MKOL analyzovány mimo jiné při mezilaboratorním stanovení sedimentů z Labe v roce 2012. Některé výsledky z tohoto porovnání byly využity také pro vyhodnocení dat ze 3. společného terénního odběru vzorků.

Trichlorbenzeny

Tuto skupinu ukazatelů analyzovalo 10 zúčastněných laboratoří. Pro každou jednotlivou sloučeninu bylo získáno minimálně 6 naměřených hodnot > MS. Dosažená RSD činí u 1,2,3-trichlorbenzenu 30,7 %, u 1,3,5-trichlorbenzenu 21,6 % a u 1,2,4-trichlorbenzenu 52,5 %. Pokud jsou u dvou posledně jmenovaných ukazatelů vyloučeny 2 vybočující výsledky, klesne RSD na 21,4 %. Nápadné jsou rozdíly v koncentracích mezi laboratořemi. 6 laboratoří naměřilo výrazné nálezy a ostatní laboratoře zaznamenaly výrazně nižší koncentrace.



Obr. 9: Výsledky 1,2,4-trichlorbenzenu

Chlorované pesticidy

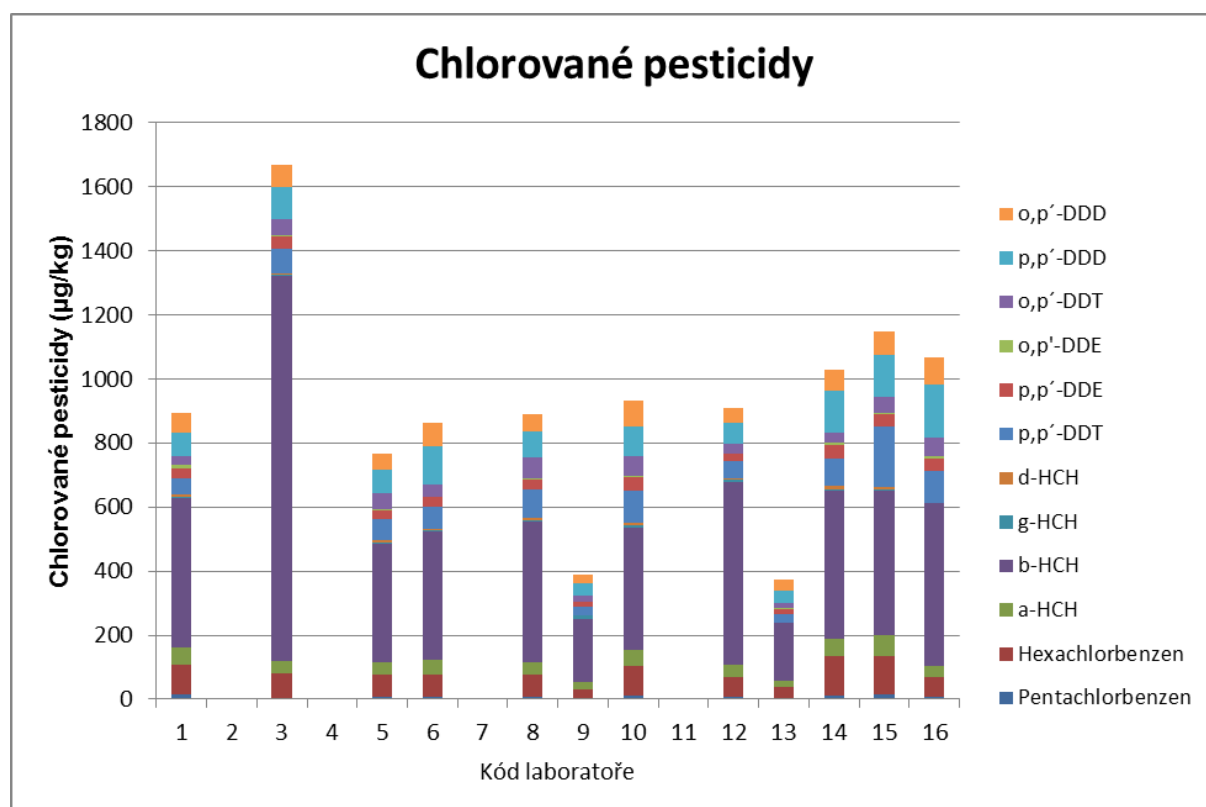
Výsledky 12 laboratoří, které tuto skupinu ukazatelů stanovovaly, vykazují u PCB (RSD 39,5 %) a HCB (RSD 35,7 %) relativně velký rozptyl, přesto se však pohybují pod stanoveným limitem.

Stejně jako u vody, je také v pevné matici u sloučenin HCH nejvyšší RSD v ukazateli β -HCH (52,5 %). Pokud je tato maximální hodnota eliminována, sníží se RSD na 28,3 %. U ostatních izomerů se RSD pohybuje v rozmezí 24,8 % až 31,6 %, což lze hodnotit jako dobrou shodu.

U DDX kolísá RSD od 29,9 % do 53 %. Neuspokojivá je RSD u p,p'-DDT s hodnotou RSD 53 %.

Analytika chlorovaných pesticidů se v posledních letech průběžně zlepšovala. To je patrné mimo jiné u porovnání výsledků labských sedimentů z roku 2012 a společným terénním odběrem vzorků v roce 2013.

Látková skupina	Průměr RSD v % labské sedimenty 2012	Průměr RSD v % Terénní odběr vzorků 2013
PCB	78,4	39,3
HCB	37,8	35,7
HCH	52,6	34,3
DDX	43,8	37,0



Obr. 10: Výsledky chlorovaných pesticidů

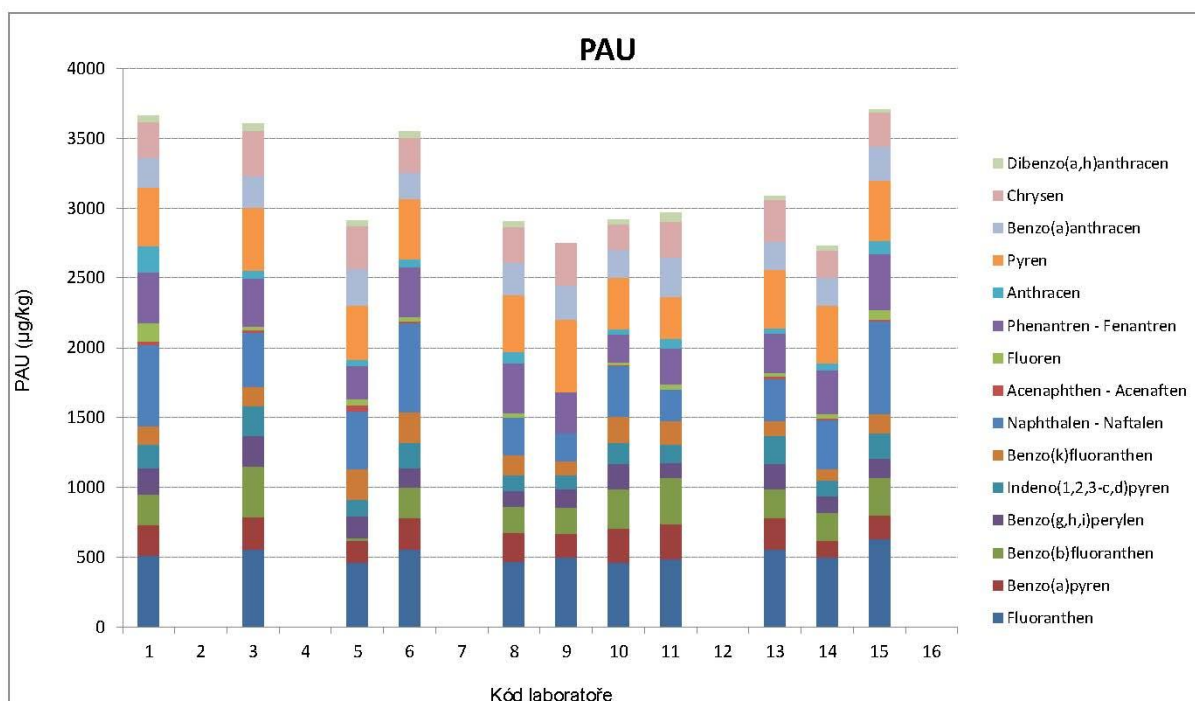
Polychlorované bifenyly

Tuto skupinu ukazatelů analyzovalo 12 zúčastněných laboratoří. Tato skupina ukazatelů je analyzována ve velmi rozdílné kvalitě. U PCB 28, 52, 101 a 118 jsou výsledky velmi rozkolísané. RSD se proto pohybuje v rozmezí od 57,4 % do 99,8 %, což je neuspokojivé.

U PCB 138, 153 a 180 vypadají výsledky mnohem lépe. Zde se RSD pohybuje od 27,5 do 34,4 %. V porovnání s rozbory v roce 2012 (průměrná RSD 55,5 %) činí průměrná RSD v roce 2013 58,5%, a je tudíž o něco horší. U PCB se musí pracovat na dalším zlepšení analytiky.

PAU

PAU analyzovalo 11 laboratoří. Kvalita analytiky PAU zůstala konstantní. U 12 z analyzovaných 15 jednotlivých sloučenin činila RSD < 40 %. Rozsah kolísání pro všechny jednotlivé sloučeniny se pohybuje od 9,7 do 72,0 %. Stanovený limit 40 % překročily RSD u acenaftenu, fluorenu a antracenu. Průměrná RSD pro těchto 15 jednotlivých ukazatelů je 30,4 %. V roce 2012 činil rozsah kolísání 20,0 % až 61,8 %. Průměrná RSD byla 36,0 %.

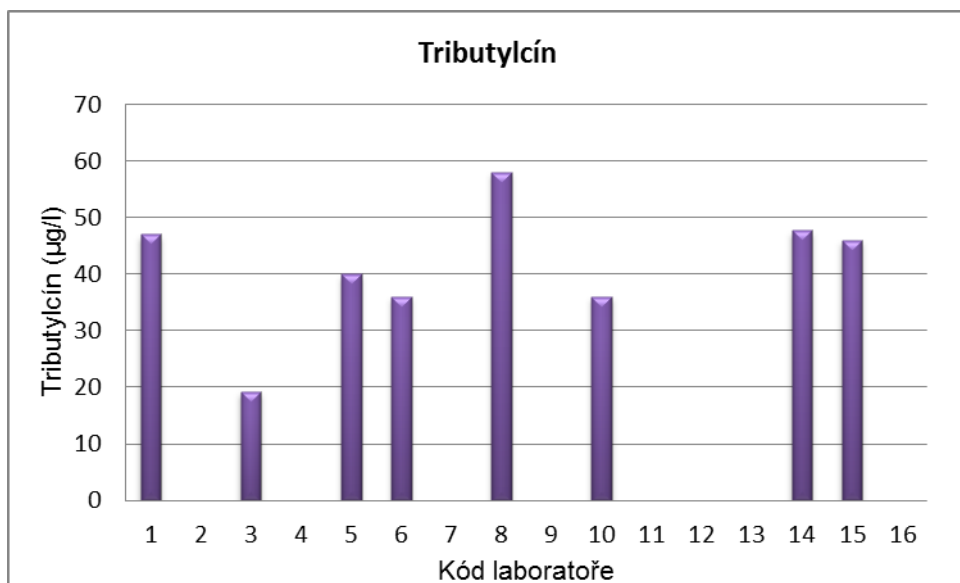


Obr. 11: Výsledky PAU

Organické sloučeniny cínu

Trifenylocín analyzovalo 8 laboratoří. Tato sloučenina není v sedimentovatelných plaveninách toku Mulde relevantní. Až na jednu výjimku byly výsledky < MS, která je v rozsahu od 4 do 0,5 µg/kg. Tato jedna naměřená hodnota 13 µg/kg byla hodnocena jako vybočující a eliminována. U mono-, di-, tri- a tetrabutylcínu zjistili účastníci (v závislosti na jednotlivých sloučeninách 7 - 9 účastníků) pozitivní hodnoty. RSD u tributylcínu činí 26,0 % a je tudíž velmi dobrá. Výsledky ostatních jednotlivých sloučenin jsou silně rozkolísané. RSD se u nich pohybuje od 49,2 do 58,8 %.

Průměr RSD byl při porovnávacích stanoveních v roce 2012 u těchto 4 výše uvedených sloučenin 55,3 % a při společném odběru vzorků v roce 2013 činil 47,0 %. I nadále by se mělo pracovat na zlepšení analytiky.



Obr. 12: Výsledky tributylcínu

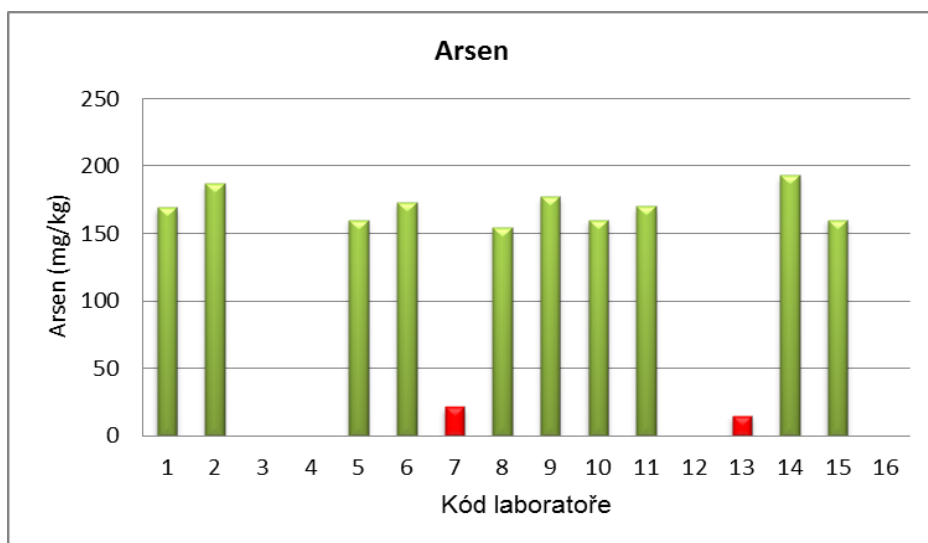
Chlorované alkaný

Analytické stanovení chlorovaných alkanů je problematické. Rozborů se zúčastnilo 7 laboratoří. Dvě naměřené 2 hodnoty činí 185 a 1700 µg/kg. Meze stanovitelnosti ostatních 5 laboratoří se pohybují v rozmezí od < 25 do < 200 µg/kg. Pro získání spolehlivých výsledků musí být v laboratořích částečně zlepšeny meze stanovitelnosti a zkvalitněna metodika.

Stanovení kovů

U kovů je průměrná RSD 13,2 %. Ukazatele Hg a As vykazovaly RSD nad požadovanými 20 %, a to 29,3 a 39,9 %. Pokud se u As vyloučí 2 vybočující hodnoty, sníží se RSD na 7 % (viz obr. 13). Pro ostatních 14 kovů byly dosaženy RSD od 6,3 do 18,6 %.

Při porovnávacích rozbořech v roce 2012 nebyla frakce < 20 µm analyzována. U terénního odběru v roce 2011 se RSD pohybovala od 10 do 40 %. Analytika kovů je hodnocena jako spolehlivá a porovnatelná.



Obr. 13: Výsledky As v sedimentovatelných plaveninách

6. Biologie – fytoplankton

Provedení

Výsledky stanovení odeslalo celkem 9 zúčastněných laboratoří do konce listopadu 2013 elektronickou poštou jako soubory ve formátu Excel na adresu státní provozní společnosti pro životní prostředí a zemědělství (BfUL) Saska, která provedla vyhodnocení. Všechny soubory se daly použít pro porovnávací vyhodnocení. Aby však bylo možné vyhodnotit heterogenní taxonomická data, byly všem taxonům, u kterých tento údaj chyběl, přiřazen ID kód harmonizovaného taxonomického seznamu fytoplanktonu (Mischke et al., 2009¹). V případě, že pro uvedený druh neexistoval žádný ID kód, musela být použita úroveň rodu.

Hlavním ukazatelem pro vyhodnocení je objemová biomasa; údaje o počtu buněk a jejich objemu byly použity jen jako doplňující faktory. Sjednocená data byla shrnuta formou křížové tabulky na úrovni taxonomických tříd, resp. řádů a pro všechny účastníky byl vypočten celková objemová biomasa. Vzhledem k tomu, že se zde nejedná o okružní rozbor v přísném slova smyslu, bylo upuštěno od příslušného statistického vyhodnocení a hodnocení účastníků.

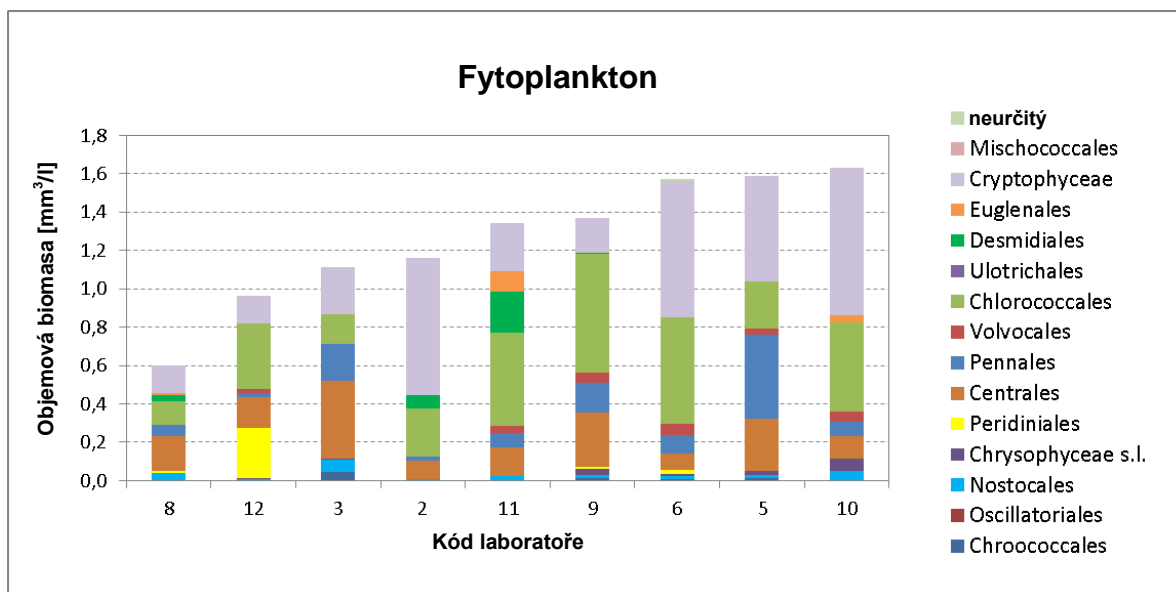
Vyhodnocení

Součty objemové biomasy 9 zúčastněných laboratoří se pohybují od 0,6 do 1,6 mm³/l, aritmetický průměr činí 1,3 mm³/l (viz příloha 2 a obr. 13). Koeficient variace (standardní odchylka / průměr) 27 % je pro počítání fytoplanktonu v přijatelném rozsahu. Pokud jsou však posuzovány součty objemové biomasy taxonomických skupin (tříd, resp. řádů), pak je rozptyl výsledků výrazně větší. Porovnání taxonomických seznamů (zde není znázorněno) ukazuje poměrně velké rozpětí mezi zdokumentováním na úrovni druhů (přičemž mnoho druhů uvedla jmenovitě vždy pouze jedna laboratoř) a zdokumentováním na úrovni rodů nebo na vyšší úrovni s velikostními třídami. Vyhodnocení na úrovni druhů, resp. rodů není proto možné z důvodu velmi rozdílné hloubky stanovení.

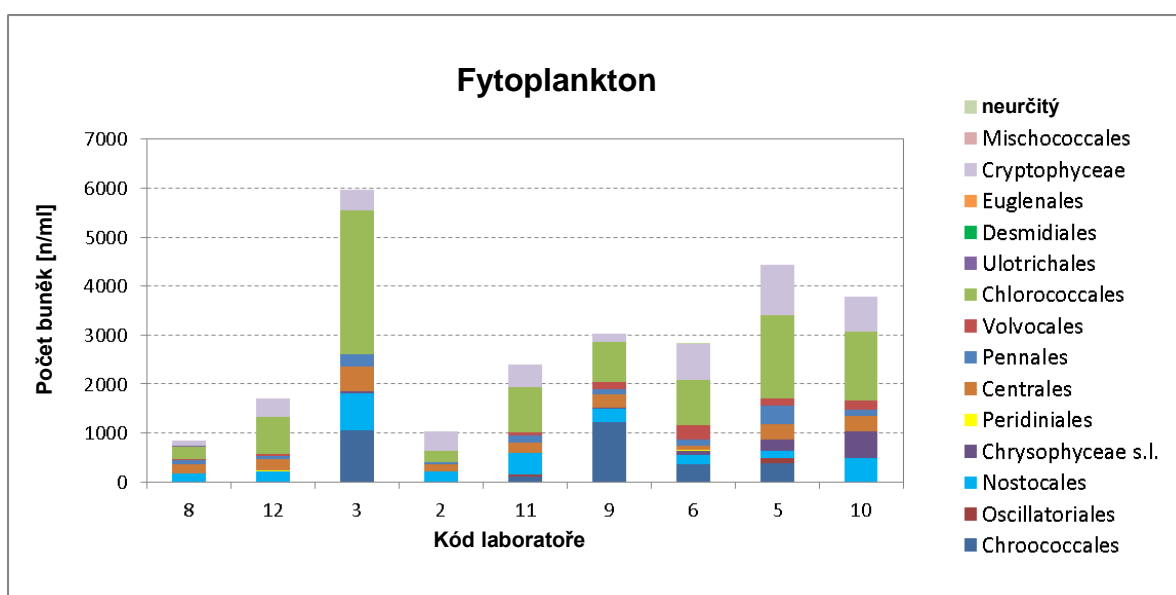
Dominantní skupiny ve vzorku (Cryptophyceae, Chlorococcales a Centrales) byly prokázány všemi účastníky ve více či méně vysokých podílech objemové biomasy, ovšem mezi jednotlivými laboratořemi byly velké rozdíly v koeficientech variace mezi 50 a 60 %. Podíly dalších skupin obsažených ve vzorku v menším zastoupení (Pennales, Peridinales, Desmidiiales) se u jednotlivých laboratoří pohybovaly výrazně nad průměrnou hodnotou ostatních laboratoří, což vedlo ke koeficientům variace mezi 100 a 160 %. Skutečnost, že i metodika počítání je velmi rozdílná, dokazuje porovnání počtu buněk (obr. 14): některé zúčastněné laboratoře počítaly jako jednotlivé objekty evidentně kolonie, resp. cenobia, zatímco jiné laboratoře dokumentovaly jednotlivé buňky.

Porovnání objemu buněk je možné pouze pro několik málo taxonů, jednoznačně determinovaných většinou účastníky – viz příloha 3. Zde však ještě není patrný žádný jednoznačný trend – taxony s extrémními rozdíly mezi účastníky (např. *Cocconeis* a *Ankyra* spp.) stojí proti poměrně jednotným objemům buněk (např. *Aulacoseira granulata*).

¹ http://www.iqb-berlin.de/tl_files/data_iqb/forschung/forschungs_abteilungen/forschung_limnologie_flussseen/7_mitarbeiter/Mischke/HTL_Mai_09_erg.zip



Obr. 14: Součty objemové biomasy [mm³/l] taxonomických skupin fytoplanktonu, terénní odběr vzorků v rámci MKOL v roce 2013



Obr. 15: Součty počtu buněk [n/ml] taxonomických skupin fytoplanktonu, terénní odběr vzorků v rámci MKOL v roce 2013

7. Shrnutí

Chemie

- Třetí společný terénní odběr vzorků se uskutečnil ve dnech 9. - 10. 9. 2013. na řece Mulde v Dessau/Roßlau. Analyzovány byly matrice voda a plaveniny. Rozsah rozborů byl v porovnání s druhým terénním odběrem vzorků poněkud menší.
- Pro matrici voda bylo z Mezinárodního programu měření Labe 2013 vybráno 84 chemických ukazatelů. Odevzdáno bylo 755 naměřených hodnot. Z těchto naměřených hodnot bylo 11 hodnot (1,5 %) označeno za vybočující. Tyto vybočující hodnoty zaznamenalo 5 laboratoří. U 33 ukazatelů bylo získáno méně než 6 naměřených hodnot, a proto u nich nebylo provedeno statistické vyhodnocení. U 41 ukazatelů byla RSD ve stanoveném rámci. U 10 ukazatelů (11,9 %) bylo u RSD zaznamenáno překročení v porovnání se stanoveným rozsahem.
- Pro matrici plaveniny bylo z Mezinárodního programu měření Labe 2013 vybráno 64 chemických ukazatelů. Získáno bylo 687 naměřených hodnot. Z toho bylo 18 hodnot (2,6 %) vybočujících. Tyto vybočující hodnoty zaznamenalo 9 laboratoří. U 3 ukazatelů (chlorované alkyly, trifenylicín a bor) bylo získáno méně než 6 naměřených hodnot. U 47 ukazatelů byla RSD ve stanoveném rámci. U 14 ukazatelů (21,9 %) byla RSD v porovnání se stanoveným rozsahem překročena.
- Nedostatky v matrici voda:
Větší kolísání se vyskytuje u analytiky o-PO₄, β-HCH a dibutylcínu.
U ukazatelů Cu a Fe celkové a rozpuštěné by se mělo dbát na případné kontaminace při odběru vzorku. U Cu je RSD kolem cca 40 % příliš vysoká. Ukazatele Zn, V a As v rozpuštěné formě jsou rovněž mírně nad stanoveným limitem 20 % RSD.
- Nedostatky v matrici plaveniny:
Stanovení podílu frakce < 20 μm vykazuje velkou rozkolísanost. Skupina ukazatelů trichlorbenzeny se vyznačuje 8 vybočujícími hodnotami (menší nálezy) u 4 laboratoří. U chlorovaných pesticidů je větší rozkolísanost u p,p'-DDT. Ve skupině PCB 28 - 118 se RSD pohybuje výrazně nad stanoveným limitem 40 %. Ve skupině 15 PAU byly větší odchylky zaznamenány u 3 jednotlivých sloučenin. U kovů to platí pro Hg. U organických sloučenin cínu je zvýšená rozkolísanost u sloučenin mono, di- a tetrabutylcínu. Stanovení chlorovaných alkanů se musí zlepšit v tom směru, že je třeba pracovat na snížení MS a že budou vyloučeny chybně stanovené pozitivní nálezy.
- Vcelku lze konstatovat, že laboratoře vcelku prokázaly kvalitu své práce. Výsledky mohou laboratoře využít v tom smyslu, že buďto potvrzují kvalitu jejich práce nebo poukazují na nedostatky a problematické ukazatele. Terénní odběr vzorků byl pro laboratoře velmi užitečný. Navrhuje se, aby se v terénních odběrech vzorků pokračovalo a aby byl 4. terénní odběr vzorků naplánován na rok 2015 v České republice.

Biologie

- Vcelku lze konstatovat, že porovnatelnost výsledků biologických analýz fytoplanktonu mezi laboratořemi podílejícími se na Mezinárodním programu měření Labe by bylo nutno zlepšit. Významným krokem v tomto směru by mohlo být převzetí nově vyvinutých evropských norem do rotinního provozu laboratoří. Tomuto cíli by měl sloužit i další dialog biologů k metodickým problémům.

Příloha 1

Výsledky vyhodnocení

(pro zveřejnění na internetu zvlášť vytištěna ve formátu PDF)



MKOL-Zprava_hydro
chem_2013_230914_



Foto 2: Účastníci 3. společného terénního odběru vzorků v rámci MKOL

Příloha 2

Součty objemové biomasy [mm^3/l] taxonomických skupin fytoplanktonu

Terénní odběr vzorků 2013 v rámci MKOL

Kód laboratoře	8	12	3	2	11	9	6	5	10
Chroococcales			0,0457		0,0001	0,0136	0,0095	0,0140	
Oscillatoriales					0,0001			0,0010	
Nostocales	0,0385	0,0080	0,0655	0,0084	0,0212	0,0175	0,0118	0,0140	0,0480
Chrysophyceae s.l.		0,0039	0,0031	0,0009	0,0022	0,0287	0,0145	0,0210	0,0646
Peridinales	0,0135	0,2634				0,0121	0,0223		
Centrales	0,1816	0,1606	0,4085	0,0930	0,1471	0,2821	0,0827	0,2710	0,1219
Pennales	0,0551	0,0202	0,1883	0,0217	0,0790	0,1573	0,0967	0,4390	0,0728
Volvocales	0,0023	0,0228			0,0363	0,0531	0,0559	0,0330	0,0529
Chlorococcales	0,1204	0,3386	0,1546	0,2542	0,4849	0,6195	0,5581	0,2430	0,4629
Ulotrichales	0,0005								
Desmidiiales	0,0359			0,0670	0,2127	0,0052			
Euglenales	0,0056				0,1082				0,0403
Cryptophyceae	0,1480	0,1462	0,2485	0,7179	0,2526	0,1822	0,7094	0,5520	0,7700
Mischococcales							0,0030		
neurčitý							0,0087		
Celkový výsledek	0,6014	0,9636	1,1141	1,1632	1,3443	1,3714	1,5726	1,5880	1,6334

Příloha 3

Objem buněk [μm^3] vybraných taxonů fytoplanktonu, terénní odběr vzorků v rámci MKOL v roce 2013

Kód laboratoře	8	12	3	2	11	9	6	5	10
<i>Anabaena</i>		37	99			65	26	90	
<i>Anabaena flos-aquae</i>				39					
<i>Anabaena sigmaidea</i>					27				
<i>Mallomonas</i>		890			402	3592	505		1400
<i>Mallomonas akrokomos</i>				170					
<i>Aulacoseira granulata</i>	1462	942	981	1136	1239	1116	1516		580
<i>Cocconeis</i>		261	1300		1022				
<i>Cocconeis pediculus</i>						4266			
<i>Cocconeis placentula</i>	2057			140			1351	600	600
<i>Ankyra</i>			102					130	1211
<i>Ankyra ancora</i>		2505		2818	3432	5183	2693		
<i>Ankyra judayi</i>	1155	352			174	392	42		
<i>Ankyra lanceolata</i>	105	286	146		121	88	163		
<i>Rhodomonas</i>	99	32	351		144		51	115	
<i>Rhodomonas lacustris</i>				66			82		110