



Zpráva o realizaci a výsledcích opatření na zabezpečení kvality v roce 2019

6. terénní experiment společného odběru vzorků Labe – Čelákovice, 10.–11. 9. 2019



Účastníci společného odběru vzorků

Zpracovatelé:

Ing. Jiří Medek, Povodí Labe, státní podnik Hradec Králové
Karin Müller, NLWKN Hannover-Hildesheim
Susanne Dießner, NLWKN Direktion

Spolupráce:

Ing. Petr Dolének, 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 základ 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 17025/2018). 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 přesně neodrážely 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, které 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 Magdeburku. 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, takže následovaly společné odběry vzorků z lokality Labe – Valy v roce 2011, z lokality Mulde – Dessau v roce 2013, z lokality Labe – Kolín v roce 2015 a z lokality Lužická Nisa – Görlitz v roce 2017. Posledně jmenovaného společného odběru se vedle německých a českých laboratoří poprvé zúčastnili i zástupci polských laboratoří. Terénní experiment společného odběru se tak stal nejen jedním ze základních opatření na zabezpečení kvality výsledků v rámci Mezinárodního programu měření Labe, ale také v souvislosti se zabezpečením kvality výsledků v rámci sledování hraničních a přeshraničních vodních toků. Tyto experimenty 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 – Čelákovice 2019

Všeobecné informace o realizaci akce

Pořadatelem terénního experimentu, který se uskutečnil ve dnech 10.–11. 9. 2019 v lokalitě Labe – Čelákovice bylo Povodí Labe, státní podnik. Pro experiment byla zvolena lokalita charakteristická pro české střední Labe, ve které byla reálná šance postihnout více ukazatelů Mezinárodního programu měření Labe v reálně měřitelných koncentracích.

První den se konal v Benátkách nad Jizerou workshop zúčastněných laboratoří, kde byly shrnuty zkušenosti s opatřeními zabezpečení kvality výsledků, která byla v minulosti prováděna v rámci mezinárodních aktivit MKOL včetně výstupů z předchozích terénních experimentů. Samostatná prezentace byla věnována společnému terénnímu experimentu, který se konal v roce 2017 na německé straně v lokalitě Lužická Nisa – Görlitz s předcházejícím workshopem v Marienthalu a kterého se poprvé zúčastnily i polské laboratoře, zapojené do sledování jakosti vody v hraničních vodních tocích. Zástupci polských laboratoří informovali o aktuální situaci při transformaci vodního hospodářství v Polsku. V rámci workshopu byly

rovněž podány informace o navštívené lokalitě terénního experimentu a pokyny k jeho provedení, a to jak k odběrům, tak k následným analýzám vzorků.

Druhý den se konal vlastní terénní experiment, kdy jednotlivé laboratoře odebíraly současně vzorky z lávky pro pěší na východním okraji města Čelákovice. Umístění laboratoří na mostě bylo náhodně vylosováno, díky přiděleným kódům je však možnost identifikovat případné trendy v příčném profilu Labe, a tak učinit závěry k homogenitě vzorkovaného příčného profilu.

Vedle odběru vzorků vody a stanovení některých ukazatelů přímo v terénu, které si samy prováděly jednotlivé laboratoře, byl distribuován reálný vzorek labského sedimentu, který byl odebrán pořadající laboratoří dne 30. 8. 2019 v lokalitě Labe – Valy a po homogenizaci vzorků konzervován zmražením.

Vlastní terénní experiment byl rovněž příležitostí pro prezentaci odběrových vozidel a vybavení pro odběr vzorků, terénního měření a předúpravy vzorků a také pro výměnu zkušeností.

Společného odběru labské vody a následných rozborů bodového vzorku labské vody se zúčastnilo 24 laboratoří – 8 českých, 9 německých a 7 polských. Vedle 13 českých a německých laboratoří zapojených do Mezinárodního programu měření Labe se zúčastnily další 3 české vodohospodářské laboratoře (Povodí Moravy, státní podnik Brno, Povodí Odry, státní podnik Ostrava, Pražské vodovody a kanalizace a.s. Praha), jedna německá laboratoř (Bundesanstalt für Gewässerkunde Koblenz) a 7 polských laboratoří zapojených do sledování hraničních povrchových vod mezi Polskem, Německem a Českem. Celkem 16 laboratoří obdrželo k analýze vzorek sedimentu. Vedle laboratoří zapojených do Mezinárodního programu měření Labe byly přizvány i další vodohospodářské laboratoře, které tyto analýzy rutinně provádějí, tj. Povodí Moravy, státní podnik Brno, Povodí Odry, státní podnik Ostrava, Bundesanstalt für Gewässerkunde Koblenz a Výzkumný ústav vodního hospodářství Bratislava ze Slovenska. Polské laboratoře se tohoto porovnání nezúčastnily, neboť rozborů sedimentů rutinně neprovádějí. Účast dalších laboratoří, které mají zkušenosti s analýzami povrchových vod a sedimentů, zvýšila počet účastníků, což přispělo ke zvýšení vypovídací schopnosti srovnávacího experimentu. Zároveň bylo možné porovnat výsledky laboratoří z mezinárodního povodí řeky Labe s výsledky laboratoří z jiných významných mezinárodních povodí – Dunaj, Odra a Rýn.

Volba ukazatelů a metody odběru a analýz

Rozsah sledovaných ukazatelů ve vodě vycházel z platného seznamu ukazatelů Mezinárodního programu měření Labe pro rok 2019, přičemž byl redukován na ty ukazatele, na kterých se dohodli experti českých a německých laboratoří. Celkem bylo sledováno 119 ukazatelů včetně 81 organických stopových látek. V bodovém vzorku vody, který si pracovníci laboratoří sami odebrali, byly na místě v terénu či následně v laboratoři stanoveny základní ukazatele, obsahy solí (aniontů), živin a sumární ukazatele. U kovů a metaloidů byl stanoven jednak celkový obsah, jednak rozpuštěná forma. Do experimentu bylo zařazeno stanovení celé řady specifických organických látek včetně polycyklických aromatických uhlovodíků, přípravků na ochranu rostlin a jejich metabolitů, biocidů a insekticidů, léčiv a rentgenkontrastních látek, syntetických komplexotvorných látek, sladidel, organocínicích sloučenin, PFOS atd.

Rozsah sledovaných ukazatelů ve vzorku sedimentu rovněž vycházel z rozsahu ukazatelů Mezinárodního programu měření Labe pro rok 2019. Celkem bylo sledováno 92 ukazatelů. Byly stanoveny sumární ukazatele (TOC), živiny (N, P), těžké kovy a metaloidy a specifické organické látky: včetně chlorovaných pesticidů, polychlorovaných bifenyly, polycyklických aromatických uhlovodíků, polybromovaných difenyletherů, organocínicích sloučenin, pří-

pravků na ochranu rostlin a jejich metabolitů (glyfosát, AMPA), PFOS, ftalátů, chloralkanů apod. Stanovení byla provedena ve třech zrnitostních frakcích, které byly získány síťováním (<2 mm, <63 μm a <20 μm). Pro stanovení kovů a metaloidů byly použity frakce <63 μm a <20 μm, pro ostatní stanovení frakce <2 mm. Stanovení kovů a metaloidů paralelně ve frakcích <63 μm a <20 μm mělo přinést informace o vlivu volby frakce na výsledky analýz. V souladu s Mezinárodním programem měření Labe byl dále stanoven procentuální podíl frakce <63 μm a <20 μm.

Pro odběr vzorků, terénní měření a analytické zpracování vzorků v laboratoři používaly laboratoře svoje standardní metody, které používají pro měření v rámci Mezinárodního programu měření Labe. Vzorky vody měly být zpracovány duplicitně a k vyhodnocení byla zaslána jejich průměrná hodnota. Vzorky sedimentů byly pro jednotlivé ukazatele, resp. frakce rovněž zpracovány duplicitně a k vyhodnocení byla zaslána dvojice duplicitních hodnot. Výsledky analýz byly doplněny informací o použité metodě, datem analýzy, mezí stanovitelnosti a nejistotě měření.

Statistické vyhodnocení experimentu

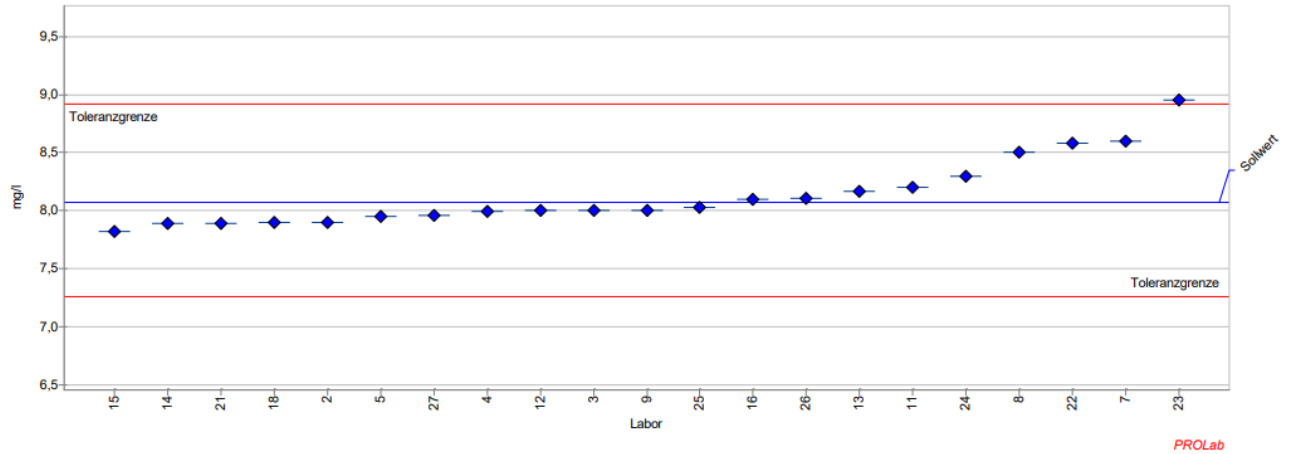
Vyhodnocení terénního experimentu provedla laboratoř NLWKN Hildesheim v souladu s ISO 5725-2 s využitím softwaru pro vyhodnocení okružních rozborů PROLab firmy QUOData.

Pro jednotlivé ukazatele byly vypočteny robustním postupem statistické veličiny: střední hodnota a standardní odchylka. Dále byly stanoveny horní a dolní meze pro porovnání standardní odchylky a toleranční meze a hodnota Z-skóre pro hodnocení laboratoří. Pro statistické vyhodnocení byly zvoleny základní předpoklady, tj. minimálně 8 analytických výsledků a méně než 25 % hodnot pod mezí stanovitelnosti. Jako kvalitativní kritérium pro porovnatelnost výsledků laboratoří byla zvolena u vzorků vody relativní standardní odchylka <20 % pro kovy a ostatní ukazatele a <40 % pro organické látky (voda), resp. <50 % pro organické látky (sediment).

Pro každý stanovovaný ukazatel v příslušné matici byly zpracovány tabelární a grafické přehledy všech výsledků včetně počtu laboratoří, které dodaly výsledek a které dodaly kvantitativní výsledek, a včetně základních statistických charakteristik (vztažná hodnota, relativní směrodatná odchylka, toleranční meze apod.). Dále byl pro každý ukazatel vytvořen histogram z-skóre vs. kód laboratoře a pro každou laboratoř histogram z-skóre vs. hodnocené ukazatele. V těchto histogramech si mohou jednotlivé laboratoře podle svého kódu porovnat svůj výsledek s celkovými výsledky, resp. získají názorný přehled o úspěšnosti pro všechny hodnocené ukazatele v dané matici.

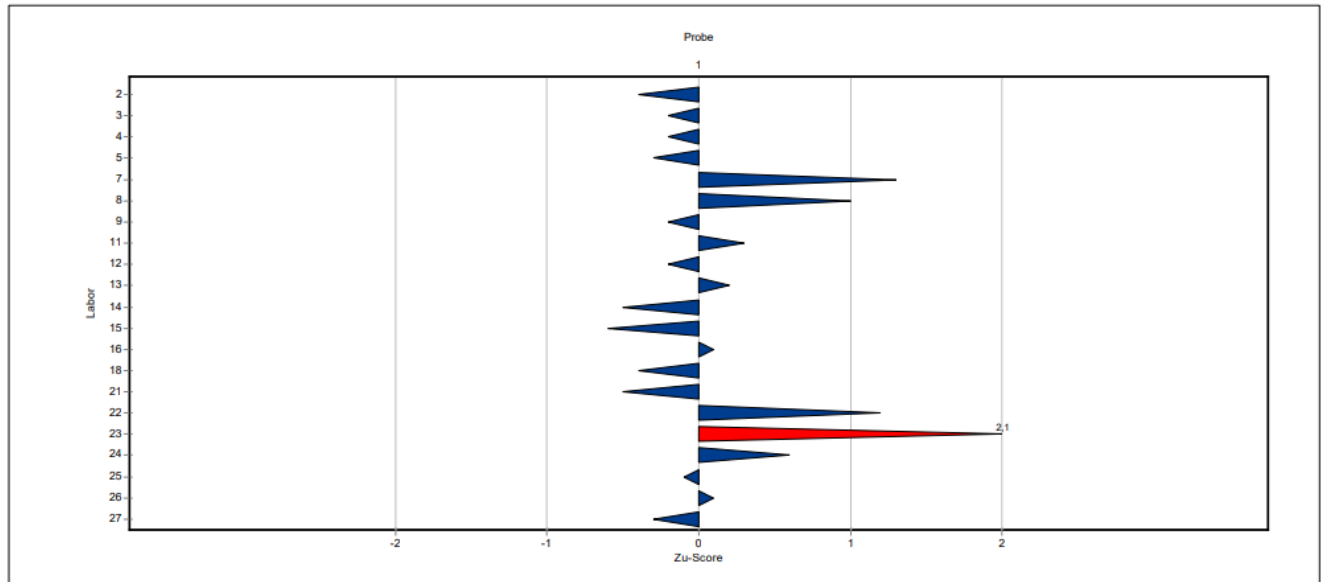
IKSE/IKSO Feldexperiment 09/2019

Merkmal:	Gelöster Sauerstoff, O ₂ Rozpuštěný kyslík, O ₂ rozpuszczony tlen, O ₂	Vergleich-Stdabw. (SR): 0,20 mg/l
Probe:	Elbe, Čelákovice	Rel. Soll-Stdabw.: 5,00% (Limited)
Sollwert:	8,07 mg/l (empirischer Wert)	Soll-Stdabw.: 0,40 mg/l (Limited)
Rel. Vergleich-Stdabw. (VR): 2,54%		Toleranzbereich: 7,26 - 8,92 mg/l (Zu-Score <= 2,0)



IKSE/IKSO Feldexperiment 09/2019

Übersicht Zu-Scores


 Merkmal: W1-5 Gelöster Sauerstoff, O₂
 Rozpuštěný kyslík, O₂
 rozpuszczony tlen, O₂


Vyhodnocení výsledků – příklady a diskuse

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

Při hodnocení bodových vzorků vody, které si odebraly jednotlivé laboratoře, je možno konstatovat, že se u základních ukazatelů, základních aniontů a kationtů a u některých sumárních ukazatelů pohybují relativní směrodatné odchylky zpravidla do 10 %, výjimečně do cca 20 % (TOC), resp. 25 % (BSK-5, N-NH₄). Obdobná je situace u vybraných kovů a metaloidů, pro některé kovy jsou relativní směrodatné odchylky vyšší v rozmezí cca 30 % až 40 %, vyšší potom byly u některých kovů v rozpuštěné formě po filtraci (63 % pro Zn, 50 % pro Mn). K tomu je nutno poznamenat, že bylo možno vyhodnotit jen některé kovy a metaloidy vzhledem k nedostatku dat a výsledkům stanovení pod mezí stanovitelnosti. U ukazatelů, kde byl dostatek dat pro použití „Two one-sided t-testu“ (TOST) podle DIN 38402-71 (A71), nebyly prokázány signifikantní rozdíly mezi filtrací na místě a filtrací v laboratoři do 24 hodin od odběru.

V případě organických látek je situace ovlivněna skutečností, že se řada těchto látek v reálném vzorku nevyskytovala, resp. nálezy byly velmi nízké či pod mezí stanovitelnosti, takže výsledky dodal jen omezený počet laboratoří. U 86 % sledovaných látek nebylo možné provést statistické vyhodnocení. Pro vybrané látky, které šlo vyhodnotit, se relativní směrodatné odchylky pohybovaly v přijatelném rozmezí 15 % až 50 %, vyšší hodnota 83 % byla vypočtena pro naftalen. S ohledem na úroveň koncentrací v reálném vzorku lze tyto výsledky pro hodnocené látky označit jako velmi dobré.

Sumární ukazatele a živiny ve vodě – ukazatele podle přílohy 7 německé vyhlášky o povrchových vodách (OGewV)

Vyhodnocení	TOC	BSK	NO ₃ -N	NO ₂ -N	NH ₄ -N	o-PO ₄ -P	P celk.	Cl	SO ₄
	W2-3	W2-1-3	W3-1	W3-2	W3-3	W3-5	W3-6	W4-1	W4-2
Počet laboratoří, které předložily výsledky	21	22	23	23	23	23	23	23	23
Počet účastníků (podle návrhu)	24	24	24	24	24	24	24	24	24
Počet laboratoří s pozitivními výsledky	21	22	23	23	12	23	23	23	23
Požadovaná hodnota [mg/l]	5,8	2,29	1,772	0,034	0,028	0,103	0,167	40,8	68,8
Požadovaná směrodatná odchylka	1,14	0,46	0,089	0,003	0,006	0,01	0,019	2	3,4
Směrodatná odchylka reprodukovatelnosti	1,14	0,56	0,059	0,003	0,007	0,01	0,019	1,8	1,9
Relativní požadovaná směrodatná odchylka	19,62 %	20,00 %	5,00 %	9,55 %	20,00 %	9,49 %	11,54 %	5,00 %	0,05
Relativní směrodatná odchylka reprodukovatelnosti	19,62 %	24,34 %	3,31 %	9,55 %	24,25 %	9,49 %	11,54 %	4,31 %	0,0278
Odlehlé hodnoty z-skóre ≥ 2	2	1	1	3	0	2	1	0	0

Vybrané kovy a metaloidy ve vodě – celkový obsah

Vyhodnocení Celkové obsahy	Hg	Cu	Zn	Mn	Fe	Ni	Pb	As
	W5-1	W5-2	W5-3	W5-4	W5-5	W5-7	W5-8	W5-10
Počet laboratoří, které předložily výsledky	15	16	16	17	17	16	16	16
Počet účastníků (podle návrhu)	24	24	24	24	24	24	24	24
Počet laboratoří s pozitivními výsledky	4	14	13	17	17	16	12	16
Požadovaná hodnota [µg/l]		2,291	11,142	104,112	134,49	4,266	0,593	2,745
Požadovaná směrodatná odchylka		0,458	2,228	14,525	26,898	0,412	0,119	0,29
Směrodatná odchylka reprodukovatelnosti		0,56	3,562	14,525	41,38	0,412	0,222	0,29
Relativní požadovaná směrodatná odchylka		20,00 %	20,00 %	13,95 %	20,00 %	9,66 %	20,00 %	10,55 %
Relativní směrodatná odchylka reprodukovatelnosti		24,46 %	31,97 %	13,95 %	30,77 %	9,66 %	37,44 %	10,55 %
Odlehle hodnoty z-skóre ≥ 2		2	1	2	3	2	3	1

Vybrané kovy a metaloidy ve vodě – rozpuštěná forma (po filtraci)

Vyhodnocení Obsahy po filtraci na místě	Cu	Zn	Mn	Ni	As
	W5-2-1	W5-3-1	W5-4-1	W5-7-1	W5-10-1
Počet laboratoří, které předložily výsledky	18	18	17	19	18
Počet účastníků (podle návrhu)	24	24	24	24	24
Počet laboratoří s pozitivními výsledky	17	8	10	19	18
Požadovaná hodnota [µg/l]	1,981	6,059	4,463	3,701	2,65
Požadovaná směrodatná odchylka	0,396	1,212	0,893	0,324	0,29
Směrodatná odchylka reprodukovatelnosti	0,41	3,795	2,208	0,324	0,29
Relativní požadovaná směrodatná odchylka	20,00 %	20,00 %	20,00 %	8,74 %	10,93 %
Relativní směrodatná odchylka reprodukovatelnosti	20,70 %	62,63 %	49,47 %	8,74 %	10,93 %
Odlehle hodnoty z-skóre ≥ 2	3	7	6	2	1

Vybrané organické látky ve vodě

Vyhodno- cení Organické sloučeniny	Meto- lachlor ESA- Meta- bolit	Metaza- chlor OA- Meta- bolit	Metaza- chlor ESA- Meta- bolit	Fluor- anthen	Benzo (a) pyren	Benzo (b)flu- oran- then	Benzo (g,h,i) peryl- en	Indeno (1,2,3- c,d) pyren	Benzo (k)flu- oran- then	Nafta- len	EDTA
	W6-8-15	W6-8-24	W6-8-25	W6-9-1	W6-9-2	W6-9-3	W6-9-4	W6-9-5	W6-9-6	W6-9-7	W6-10-1
Počet labora- toří, které předložily výsledky	10	9	9	18	18	18	18	18	18	13	10
Počet účast- níků (podle návrhu)	24	24	24	24	24	24	24	24	24	24	24
Počet labora- toří s pozitiv- ními výsledky	10	8	9	14	16	11	14	12	9	8	10
Požadovaná hodnota [$\mu\text{g/l}$]	0,042	0,028	0,048	0,0042	0,0012	0,0017	0,001	0,001	0,0008	0,006	5,53
Požadovaná směrodatná odchylka	0,007	0,011	0,014	0,0015	0,0005	0,0007	0,0004	0,0004	0,0003	0,0024	0,92
Směrodatná odchylka reprodukova- telnosti	0,007	0,011	0,014	0,0015	0,0006	0,0008	0,0004	0,0004	0,0003	0,005	0,92
Relativní požadovaná směrodatná odchylka	16,66 %	39,58 %	28,66 %	35,88 %	40,00 %	40,00 %	38,89 %	35,08 %	32,78 %	40,00 %	16,59 %
Relativní směrodatná odchylka reprodukova- telnosti	16,66 %	39,58 %	28,66 %	35,88 %	47,27 %	44,88 %	38,89 %	35,08 %	32,78 %	83,02 %	16,59 %
Odlehle hodnoty z-skóre ≥ 2	0	0	0	0	0	0	0	1	0	1	2

Pro analýzu sedimentu byl pořadatelem distribuován zmražený vzorek sedimentu, který byl odebrán v profilu Labe – Valy a následně homogenizován. U vzorku bylo třeba určit podíl frakcí „<20 μm “ a „<63 μm “ a analyzovat 33 kovů, metaloidů a prvků ve frakcích „<20 μm “ a „<63 μm “ a dále 59 organických ukazatelů ve frakci „<2 mm“.

Vzhledem k nedostatku dat, resp. k nálezům pod mezí stanovitelnosti nemohly být statisticky vyhodnoceny výsledky pro některé kovy a metaloidy, resp. vyhodnocení mohlo být provedeno částečně jen pro některou frakci (La, Li, Na, Sc, S, Te, Tl, Th, Ti, Sn, Zn). U stanovení vybraných kovů a metaloidů se pohybovaly relativní směrodatné odchylky většinou v rozmezí cca od 10 % do 30 %, a to jak pro frakci „<20 μm “, tak pro frakci „<63 μm “. Vyšší hodnoty byly stanoveny pro hliník (55 % a 39 %), draslík (72 % a 49 %), selen (49 % a 45 %) a sodík (146 %). Relativní směrodatné odchylky pro stanovení zastoupení frakcí „<20 μm “ a „<63 μm “ v celkovém vzorku se pohybovaly kolem 30 %.

Z 59 organických ukazatelů mohlo být statisticky vyhodnoceno pouze 23 ukazatelů, u ostatních nebyl dostatek dat, resp. nálezy se pohybovaly pod mezí stanovitelnosti. Relativní směrodatné odchylky se pohybovaly pro chlorované pesticidy v rozmezí 37 % (HCB) až 66 % (p,p'-DDD), pro polychlorované bifenyly v rozmezí 40 % (PCB 28) až 57 % (PCB 180), pro polycyklické aromatické uhlovodíky v rozmezí od 30 % (dibenzo(a,h)anthracen) až 67 % (anthracen), resp. až 78 % (fluoren). Při analýzách frakce „<2 mm“ poukazovaly některé laboratoře na problematickou homogenitu vzorku, což se projevilo kolísáním výsledků při duplicitním stanovení. Příčinou by mohla být konkrétní použitá specifická předúprava vzorku v zúčastněných laboratořích. Pořadatel neuvedl jednotný normovaný postup, zda je nutné provést jemné mletí zmraženého vzorku nebo od toho upustit. Absence mletí v rámci

předúpravy vzorku by mohlo být příčinou nehomogenity vzorku a kolísajících hodnot duplicitních stanovení. Tento krok nebyl pořadatelem předepsán, protože laboratoře měly používat svůj vlastní rutinně používaný postup předúpravy a analýzy vzorků.

Při porovnání s výsledky rozboru sedimentu z roku 2015 je možno konstatovat, že jsou relativní směrodatné odchylky obdobné a nedošlo tak k významnějším změnám.

Vybrané kovy a metaloidy v sedimentu – frakce „<20 μm“

Kovy v sedimentu (F20)	Počet laboratoří, které předložily výsledky	Počet laboratoří s pozitivními výsledky	Požadovaná hodnota	Požadovaná směrodatná odchylka	Směrodatná odchylka reprodukovatelnosti	Relativní požadovaná směrodatná odchylka	Relativní směrodatná odchylka reprodukovatelnosti	Odlehlé hodnoty z-skóre ≥ 2
Pb	14	14	86,47	14,37	14,37	0,1662	0,1662	1
Cd	14	14	2,1	0,42	0,493	0,2	0,2349	0
Ni	14	14	47,22	6,49	6,49	0,1374	0,1374	1
Hg	14	14	1,172	0,205	0,205	0,1751	0,1751	0
As	14	14	20,95	2,23	2,23	0,1066	0,1066	0
Cr	14	14	177,4	21,7	21,7	0,1222	0,1222	1
Cu	14	14	86,71	7,92	7,92	0,0913	0,0913	0
Zn	14	14	627,9	97,9	97,9	0,1559	0,1559	0
Al	9	9	41 957	8 391	23 190	0,2	0,5527	3
Sb	9	9	2,062	0,412	0,666	0,2	0,3228	0
Ba	11	11	363,3	71,6	71,6	0,197	0,197	1
Be	11	11	2,549	0,51	0,518	0,2	0,2031	0
Ca	9	9	11 261	962	962	0,0854	0,0854	0
Fe	14	14	36 738	3 670	3 670	0,0999	0,0999	1
K	8	8	9 237	1 847	6 660	0,2	0,721	2
Co	12	12	14,78	1,42	1,42	0,096	0,096	0
Mg	9	9	7 791	1 442	1 442	0,1852	0,1852	1
Mn	14	14	556,4	65	65	0,1168	0,1168	1
P	9	9	1703	161	161	0,0945	0,0945	0
Se	10	8	2,064	0,413	1,01	0,2	0,4892	1
U	10	10	2,218	0,444	0,509	0,2	0,2294	1
V	11	11	64,71	12,94	18,56	0,2	0,2868	1
Ag	8	8	8,111	0,589	0,589	0,0726	0,0726	0

Vybrané kovy a metaloidy v sedimentu – frakce „<63 μm“

Kovy v sedimentu (F63)	Počet laboratoří, které předložily výsledky	Počet laboratoří s pozitivními výsledky	Požadovaná hodnota	Požadovaná směrodatná odchylka	Směrodatná odchylka reprodukovatelnosti	Relativní požadovaná směrodatná odchylka	Relativní směrodatná odchylka reprodukovatelnosti	Odlehle hodnoty z-skóre ≥ 2
Pb	15	15	70,17	9,94	9,94	14,16 %	14,16 %	1
Cd	15	15	1,682	0,301	0,301	17,88 %	17,88 %	0
Ni	15	15	40,32	7,15	7,15	17,74 %	17,74 %	0
Hg	14	14	0,978	0,123	0,123	12,59 %	12,59 %	1
As	15	15	17,28	2,88	2,88	16,66 %	16,66 %	0
Cr	15	15	144,2	25,4	25,4	17,63 %	17,63 %	0
Cu	15	15	72,24	4,96	4,96	6,86 %	6,86 %	2
Zn	15	15	498,8	87,7	87,7	17,57 %	17,57 %	0
Al	10	10	40 246	8 049	15 878	20,00 %	39,45 %	2
Sb	10	10	1,969	0,394	0,477	20,00 %	24,24 %	1
Ba	12	12	339,5	67,9	81,7	20,00 %	24,06 %	2
Be	11	11	2,23	0,446	0,536	20,00 %	24,01 %	0
Ca	10	10	11 530	1 045	1 045	9,06 %	9,06 %	1
Fe	15	15	31 647	2 964	2 964	9,36 %	9,36 %	1
K	9	9	8 388	1 678	4 128	20,00 %	49,21 %	4
Co	13	13	12,79	1,92	1,92	15,04 %	15,04 %	0
Mg	10	10	6 883	1 141	1 141	16,58 %	16,58 %	0
Mn	15	15	493	50,4	50,4	10,22 %	10,22 %	1
Na	9	8	348,9	69,8	509,7	20,00 %	146,07 %	4
P	10	10	1 499	144	144	9,62 %	9,62 %	0
Se	11	8	1,784	0,357	0,809	20,00 %	45,34 %	4
U	11	11	2,216	0,443	0,716	20,00 %	32,29 %	2
V	13	13	57,42	11,48	18,2	20,00 %	31,69 %	3
Sn	8	8	8,473	1,695	1,759	20,00 %	20,76 %	2
Ag	8	8	6,707	0,566	0,566	8,44 %	8,44 %	0

Podíl frakce „<63 μm“ a „<20 μm“

Podíl frakce (F20, F63)	Podíl frakce <20	Podíl frakce <63
Počet laboratoří, které předložily výsledky	10	11
Počet laboratoří s pozitivními výsledky	10	11
Požadovaná hodnota [%]	9,7	13,2
Požadovaná směrodatná odchylka	2,9	3,69
Směrodatná odchylka reprodukovatelnosti	3,22	3,69
Relativní požadovaná směrodatná odchylka	30,00 %	28,00 %
Relativní směrodatná odchylka reprodukovatelnosti	33,23 %	28,00 %
Počet jednotlivých hodnot mimo limity tolerance	2	2

Organické látky v sedimentu – TOC, HCB, DDX, PCB

Vyhodnocení Organické látky (TOC, HCB, DDX, PCB)	Počet laboratoří, které předložily výsledky	Počet laboratoří s pozitivními výsledky	Požadovaná hodnota	Požadovaná směrodatná odchylka	Směrodatná odchylka reprodukovatelnosti	Relativní požadovaná směrodatná odchylka	Relativní směrodatná odchylka reprodukovatelnosti	Počet jednotlivých hodnot mimo limity tolerance
TOC	11	11	10 270	2 646	2 646	25,77 %	25,77 %	0
Hexachlorbenzen	12	8	1,59	0,58	0,58	36,68 %	36,68 %	1
p,p'-DDD	12	8	3,27	1,31	2,16	40,00 %	66,09 %	2
p,p'-DDT	13	12	2,27	0,91	1,41	40,00 %	61,90 %	4
PCB-138	12	12	3,22	1,29	1,70	40,00 %	52,99 %	3
PCB-153	12	12	3,80	1,52	2,07	40,00 %	54,57 %	3
PCB-180	12	12	3,81	1,53	2,17	40,00 %	56,96 %	3
PCB-28	13	13	3,37	1,34	1,34	39,68 %	39,68 %	2
PCB-52	13	13	2,40	0,96	1,01	40,00 %	42,16 %	2

Organické látky v sedimentu – polycyklické aromatické uhlovodíky (PAU)

Vyhodnocení Organické látky (PAU)	Počet laboratoří, které předložily výsledky	Počet laboratoří s pozitivními výsledky	Požadovaná hodnota	Požadovaná směrodatná odchylka	Směrodatná odchylka reprodukovatelnosti	Relativní požadovaná směrodatná odchylka	Relativní směrodatná odchylka reprodukovatelnosti	Počet jednotlivých hodnot mimo limity tolerance
Anthracen	12	11	122,2	82,4	82,4	67,4 %	67,4 %	0
Benzo(a)pyren	12	12	300,6	120,2	147,5	40,0 %	49,1 %	0
Benzo(b)fluoranthen	12	12	355,8	132	132	37,1 %	37,1 %	0
Benzo(g,h,i)perylene	12	12	223,0	89,2	119,8	40,0 %	53,7 %	1
Benzo(k)fluoranthen	12	12	176,5	70,6	91,1	40,0 %	51,6 %	0
Fluoranthen	12	12	746,3	298,5	304,3	40,0 %	40,8 %	0
Indeno(1,2,3-cd)pyren	12	12	201,1	71,3	71,3	35,5 %	35,5 %	1
Fenantren	12	12	473,7	296	296	62,5 %	62,5 %	0
Benzo(a)anthracen	12	12	352,3	140,9	185,7	40,0 %	52,7 %	1
Chrysen	12	12	347,2	138,9	166,4	40,0 %	47,9 %	0
Dibenz(a,h)anthracen	12	11	58,0	17,5	17,5	30,3 %	30,3 %	2
Fluoren	12	11	61,2	48,0	48,0	78,5 %	78,5 %	0
Pyren	12	12	581,6	232,7	304	40,0 %	52,3 %	0

Z vyhodnocených dat pro obsahy kovů a metaloidů v lyofilizovaném vzorku ve frakcích „<63 μm“ a „<20 μm“ byl sestaven přehled průměrných koncentrací pro jednotlivé ukazatele, který měl přispět do diskuze, jaké dopady na historické řady výsledků může mít přechod na jinou frakci vlivem změněné legislativy na německé straně. Porovnání obsahu kovů v obou frakcích bylo zpracováno pro rozšířený počet ukazatelů 22 kovů a metaloidů a pro celkový fosfor. Z tohoto přehledu vyplývá, že průměrné hodnoty většiny sledovaných ukazatelů jsou ve frakci „<63 μm“ o cca 10 až 20 % nižší než ve frakci „<20 μm“. Menší rozdíl byl u hliníku, barya a antimonu (o cca 5 % nižší), u vápníku a uranu nebyl prokázán žádný rozdíl (viz příložená tabulka). Uvedené výsledky korespondují se závěry minulých experimentů, kdy při předchozím porovnání pro 8 ukazatelů (Hg, Cu, Zn, Cd, Ni, Pb, Cr, As) byly v roce 2011 hodnoty ve frakci „<63 μm“ nižší o cca 15 až 25 % než ve frakci „<20 μm“ a v roce 2015 byly hodnoty ve frakci „<63 μm“ pro uvedené kovy nižší o cca 10 až 15 % než ve frakci „<20 μm“.

Porovnání koncentrací kovů ve frakcích „<20 μm“ a „<63 μm“

Kovy v sedimentu	Jednotka	Frakce < 20 μm	Frakce < 63 μm	F63/F20 [%]
Hg	mg/kg	1,2	1,0	83
Cu	mg/kg	86,7	72,2	83
Zn	mg/kg	627,9	498,8	79
Cd	mg/kg	2,1	1,7	80
Ni	mg/kg	47,2	40,3	85
Pb	mg/kg	86,5	70,2	81
Cr	mg/kg	177,4	144,2	81
As	mg/kg	21,0	17,3	82
Al	mg/kg	41 957,0	40 246,0	96
Sb	mg/kg	2,1	2,0	95
Ba	mg/kg	363,3	339,5	93
Be	mg/kg	2,5	2,2	87
Ca	mg/kg	11 261,0	11 530,0	102
Fe	mg/kg	36 738,0	31 647,0	86
K	mg/kg	9 237,0	8 388,0	91
Co	mg/kg	14,8	12,8	87
Mg	mg/kg	7 791,0	6 883,0	88
Mn	mg/kg	556,4	493,0	89
P	mg/kg	1 703,0	1 499,0	88
Se	mg/kg	2,1	1,8	86
U	mg/kg	2,2	2,2	100
V	mg/kg	64,7	57,4	89
Ag	mg/kg	8,1	6,7	83

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. Vzorky sedimentu byly odebrány a připraveny jednotně pořadatelem, takže cílem společného experimentu bylo posoudit a statisticky vyhodnotit srovnatelnost laboratorních analýz a postupů pro pevné matrice včetně jejich předúpravy v laboratoři tak, jak je laboratoře rutinně provádějí. Výsledky analýz kovů a metaloidů ve dvou různých zrnitost-

ních frakcích mohou být využity pro ověření vzájemného poměru koncentrací analytů v těchto odlišných frakcích, přičemž byl významně rozšířen počet sledovaných ukazatelů.

Do porovnání vzorků byly zahrnuty vybrané ukazatele obsažené v Mezinárodním programu měření Labe a dále nově sledované ukazatele v souladu s aktuálně platnými evropskými a jinými doporučeními (např. Watch List), což v případě vodních vzorků představovalo 119 ukazatelů, ze kterých bylo možno plně statisticky vyhodnotit 54 ukazatelů (tj. 45 %) a v případě vzorků sedimentu 92 ukazatelů, ze kterých bylo možno úplně statisticky vyhodnotit 45 ukazatelů (tj. 49 %). Ukazatele, které nebylo možno statisticky vyhodnotit, se v reálných vzorcích buď nevyskytovaly, nebo se vyskytovaly ve velmi nízkých koncentracích, takže je stanovily jen jednotlivé laboratoře, resp. zadané výsledky byly pod mezí stanovitelnosti, a tak nebyly získány soubory, které by se daly použitou metodikou seriózně vyhodnotit.

Výsledky analýz vzorků potvrdily závěry z minulých společných terénních experimentů, které prokázaly dobrou úroveň laboratoří zapojených do Mezinárodního programu měření Labe, efektivitu společných opatření k zabezpečení kvality práce těchto laboratoří a kvality jimi produkovaných dat, což je jedním z předpokladů vzájemné porovnatelnosti dat v mezinárodním povodí Labe. Oproti minulým experimentům není patrný žádný významný trend v relativních směrodatných odchylkách, takže laboratoře dlouhodobě vykazují vyrovnané výkony. Velmi cenná byla skutečnost, že se experimentu zúčastnily i polské laboratoře zapojené do sledování hraničních vod a dále další přizvané vodohospodářské laboratoře. Jejich účast přispěla ke zvýšení vypovídací schopnosti srovnávacího experimentu a znamenala odbornou vazbu na další významná evropská povodí – Odra, Dunaj, Rýn. Vyhodnocení společného terénního experimentu zkomplikovala pandemická situace, což ztížilo komunikaci mezi pořadatelem experimentu a zpracovatelem výsledků a neumožnilo diskusi o výsledcích na plánovaném setkání laboratoří, které se nemohlo uskutečnit z důvodu pandemických omezení.

Široká škála dat získaných v rámci společného experimentu představuje velmi cenný zdroj informací pro zúčastněné laboratoře, který lze využít jak pro potvrzení úrovně laboratoří, tak pro nalezení případných deficitů a problémových ukazatelů, na jejichž odstranění mohou laboratoře zaměřit svoji pozornost. Celkově lze konstatovat, že experiment splnil svůj účel a byl přínosný. V souladu s doporučeními skupiny expertů SW MKOL a pracovního setkání expertů hydrochemie by měl být zopakován jako opatření zabezpečení kvality v rámci Mezinárodního programu měření Labe i v dalších letech, pokud možno na trojstranné česko-německo-polské bázi.

Příloha:

Seznam zúčastněných laboratoří

Příloha: Seznam zúčastněných laboratoří

Laboratoř		Voda	Sediment
Povodí Labe, státní podnik Hradec Králové	CZ	X	X
Povodí Vltavy, státní podnik Praha	CZ	X	
Povodí Vltavy, státní podnik Plzeň	CZ	X	X
Povodí Ohře, státní podnik Teplice	CZ	X	X
Povodí Odry, státní podnik Ostrava	CZ	X	X
Povodí Moravy, státní podnik Brno	CZ	X	X
Výzkumný ústav vodohospodářský TGM v.v.i. Praha	CZ	X	
Pražské vodovody a kanalizace Praha	CZ	X	
Staatliche Betriebsgesellschaft für Umwelt und Landwirtschaft Nossen	DE	X	X
Landesbetrieb für Hochwasserschutz und Wasserwirtschaft Sachsen-Anhalt Wittenberg	DE	X	X
Landeslabor Berlin-Brandenburg Berlin	DE	X	X
Institut für Hygiene und Umwelt Hamburg	DE	X	X
NLWKN Hildesheim	DE	X	X
NLWKN Lüneburg	DE	X	X
NLWKN Stade	DE	X	X
Landeslabor Schleswig-Holstein Landesamt für Landwirtschaft, Umwelt und ländliche Räume	DE	X	X
Thüringer Landesanstalt für Umwelt und Geologie Jena-Göschwitz	DE		X
Bundesanstalt für Gewässerkunde Koblenz	DE	X	X
Wojewodzki Inspektorat Ochrony Srodowiska Gorzow Wielkopolski	PL	X	
Wojewodzki Inspektorat Ochrony Srodowiska Jelenia Góra	PL	X	
Wojewodzki Inspektorat Ochrony Srodowiska Legnica	PL	X	
Wojewodzki Inspektorat Ochrony Srodowiska Szczecin	PL	X	
Wojewodzki Inspektorat Ochrony Srodowiska Walbrzych	PL	X	
Wojewodzki Inspektorat Ochrony Srodowiska Wroclaw	PL	X	
Wojewodzki Inspektorat Ochrony Srodowiska Zielona Góra	PL	X	
Výskumný ústav vodného hospodárstva Bratislava	SK		X