

Testování vzorků kalů odebraných v rámci Doškolovacího semináře Manažerů vzorkování odpadů 5. 6. 2014 v ČOV Brno - Modřice, akciové společnosti Brněnské vodárny a kanalizace

Úvod

Společnost Forsapi, s.r.o. společně se společností UNIVERZA-SoP, s.r.o. zajišťují vzdělávání pracovníků laboratoří a konzultačních společností zabývajících se odběrem a vyhodnocením vzorků odpadů. Jednotlivé semináře jsou věnovány vybraným druhům odpadů. V průběhu seminářů jsou testovány rozličné postupy vzorkování vybraných druhů odpadů a v návaznosti na ně i praxe laboratoří s cílem postupného sjednocování metodiky (postupů) vzorkování a laboratorních prací tak, aby se zvyšovala spolehlivost informací o vlastnostech odpadů pro konečné uživatele.

Ve spolupráci se společností Brněnské vodárny a kanalizace, a.s. se dne 5. 6. 2014 uskutečnil doškolovací seminář v čistírně odpadních vod BVK a.s. v Brně - Modřicích.

Cílem semináře bylo seznámit účastníky s podmínkami a charakteristikami provozu zařízení ČOV Brno - Modřice a porovnání výsledků odběru vzorků a laboratorních zkoušek vybraných ukazatelů ve vysušeném kalu z čištění odpadních komunálních vod.

Účast na testování přijalo 12 laboratoří, které provádějí zkoušky odpadů v České republice. Velice těmto laboratořím děkujeme za jejich účast a za velmi vstřícný přístup.

Postup praktického testování

Odběr a úprava vzorků

V průběhu praktické části semináře byl odebrán 1 směsný terénní vzorek odpadu: *kaly z čištění komunálních odpadních vod (19 08 05)*.

ČOV Brno-Modřice je vybavena unikátním zařízením pro zpracování kalů z biologického čištění komunálních odpadních vod – strojním odvodněním a sušením kalu, které se provádí v budově odvodnění a sušení. Vyhnilý kal je na odstředivkách typu Guinard odvodněn na sušinu 25% a následně je dopraven na sušičku kalu (typ NARA NPD14W), kde je vysušen na výslednou sušinu v rozmezí 85 až 92%. Sušička je tvořena vodorovným opláštěným žlabem, v němž se otáčejí hřídele s lopatkami a obracejí a posunují kal ve žlabu. Hřídele jsou duté stejně jako lopatky a vyhřívány horkým olejem. Kal je vysušen nepřímým ohřevem od všech základních částí zařízení.

Vzorek kalu byl odebrán přímo ze žlabu z odběrného místa, které je stejně jako vzorkovací lopatka součástí zařízení a slouží ke standardnímu odběru vzorků pro testování odpadu. Terénní vzorek byl odebrán kontinuálně po dobu 30 minut a měl konečnou hmotnost 22,92 kg. Veškerý terénní vzorek byl vysypán do stavební vaničky a mícháním, přehazováním a přesypáváním homogenizován. Za stálého promíchávání byl terénní vzorek rozdělen pomocí naběračky do 28 vzorkovnic (vzorkovnice byly umístěny v řadě a plnění vzorkovnic probíhalo postupně po jednotlivých náběrech do všech vzorkovnic, dokud nebyly vzorkovnice naplněny). Takto bylo do vzorkovnic umístěno 17,16 kg. Zbytek terénního vzorku byl odstraněn.

Následně byly vzorkovnice označeny – polovina vzorkovnic jako vzorek 1 a druhá polovina jako vzorek 2. Jednotlivé dvojice vzorků – vždy vzorek 1 a vzorek 2, byly předány zástupcům laboratoří, které se testování zúčastnily.

Laboratorní analýzy

Vzorky 1 a 2 byly analyzovány ve 11 zkušebních laboratořích s výjimkou 1 laboratoře akreditovaných ČIA. Jedna laboratoř provedla zkoušky ve 3 analytických centrech. V tabulce 1 je uveden přehled zúčastněných laboratoří.

Tabulka 1: Přehled zúčastněných laboratoří (seřazených abecedně)

Název laboratoře	Adresa laboratoře
ALS Czech Republic s.r.o.	Na Harfě 336/9, 190 00 Praha 9
Aquatest a.s.	Geologická 4, 152 00 Praha 5
Bioanalytika CZ, s.r.o.	Píšťovy 820, 537 01 Chrudim
ecorec Česko s.r.o.	Tovární 296, 538 04 Prachovice (laboratoř není akreditovaná ČIA)
eko-Lab Žamberk spol. s r.o.	Zemědělská 1004, 564 01 Žamberk
Geotest Brno a.s.	Šmahova 1244/112, 627 00 Brno
Laboratoř MORAVA s.r.o.	Oderská 456, 742 13 Studénka
Monitoring, s.r.o.	Novákových 439/6, 180 00 Praha 8
Severočeské vodovody a kanalizace, a.s.	Přítkovská 1689, 415 50 Teplice
Zdravotní ústav se sídlem v Ostravě	Partyzánské náměstí č.7, 702 00 Ostrava
Zdravotní ústav se sídlem v Ústí nad Labem	Moskevská 15, 400 01 Ústí nad Labem

Zkoušky byly zaměřeny (s ohledem na typ odpadu) na stanovení kovů v sušině a ve vodném výluhu vzorků. Rozsah zkoušek odpovídal požadavkům Vyhlášky č. 294/2005 Sb., o podmínkách ukládání odpadů na skládky a jejich využívání na povrchu terénu a změně vyhlášky č. 383/2001 Sb., o podrobnostech nakládání s odpady, pro stanovení kovů v sušině rozsah dle Tabulky č. 10.1 (příloha 10), pro stanovení kovů ve vodném výluhu dle Tabulky č. 2.1 (příloha 2).

Úprava vzorků

Vzorkovaný odpad byl černé barvy, prachovité konzistence, což poskytovalo poměrně dobrý předpoklad zajistit terénní úpravou homogenitu terénního vzorku a srovnatelnost vlastností jednotlivých vzorků. Nicméně se ve vzorku vyskytovaly spečeniny (hrudky do velikosti 10 mm). V terénu nebylo možné provést zmenšení těchto hrudek, což přinášelo riziko, že nestejně zastoupení hrudek ve vzorku způsobí odlišnosti ve složení jednotlivých vzorků. Proto byly laboratořím předány instrukce, aby pro analytické stanovení byla použita pouze část vzorku o velikosti částic pod 2 mm (tzn. ke zkouškám bylo využito pouze podsítné po rozsítování laboratorního vzorku na síť 2 mm, nadsítné bylo ze zkoušek vyloučeno).

Hmotnosti jednotlivých laboratorních vzorků se pohybovaly mezi 515 až 671,5 g. Podíl frakce pod 2 mm, který laboratoře stanovily v předaných dvojicích vzorků, se pohyboval mezi 52,1 - 78%.

Stanovení v sušině

Přehled výsledků analytických stanovení v sušině vzorku je uveden v tabulce 2. Laboratoře jsou v tabulkách označeny čísly v náhodném pořadí. Ve všech tabulkách má konkrétní laboratoř stejné označení.

Přehled výsledků analytických stanovení v sušině vztahených k hodnocení dle tabulky 10.1 přílohy 10 k Vyhlášce č.294/2005 Sb. je uveden v tabulce 3.

Tabulka 2: Přehled výsledků stanovení v sušině

vzorek 1		označení laboratoře												
ukazatelé v sušině		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
sušina	%	93,4	93,77	93,98	93,43	95,2	93,7	95,5	93	95,18		93,6	93,2	92,7
As	mg/kg suš.	<5	3,378	0,58	-	3,79	2,41	<5	<5	0,58	<4,4	2,63	4	<5
Cd	mg/kg suš.	2,48	1,611	2,07	-	1,37	1,28	1,5	0,98	2,36	0,73	1,43	1,33	1,48
Cr	mg/kg suš.	65,1	90,2	87,2	-	77,1	85,8	78	82,8	55,5	92,9	70,5	78,6	81,5
Hg	mg/kg suš.	1,76	1,898	2,49	0,65	2,34	1,8	1	1,41	2,46	1,65	1,64	2,05	1,77
Ni	mg/kg suš.	46,8	40,8	32	-	34,9	39,2	49	40,3	30	41,4	36,4	40,6	41,5
Pb	mg/kg suš.	45,7	41,3	41,9	-	44,4	39,8	77	45,7	32,2	47,4	40	42,5	43,5
V	mg/kg suš.	-	34,14	29,7	-	26,6	51,1	<30	21	14,2	34,8	23,3	21,9	24,7

vzorek 2		označení laboratoře												
ukazatelé v sušině		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
sušina	%	93,6	93,79	93,92	93,76	94,1	93,8	89,2	93	95,12	-	94,2	93,3	92,7
As	mg/kg suš.	<5	3,989	0,61	-	4,18	2,67	<5	<5	1,48	<4,4	3	3,98	5,46
Cd	mg/kg suš.	2,57	1,563	1,99	-	1,4	1,24	1,4	0,98	2,33	0,62	1,39	1,33	1,44
Cr	mg/kg suš.	65,7	89,8	85,9	-	79	86,6	77	83,3	56	93,8	68,7	81,1	80,3
Hg	mg/kg suš.	1,95	1,784	2,7	0,87	3,7	2,2	1,1	1,42	1,69	1,79	1,61	2,13	2,12
Ni	mg/kg suš.	43,4	40,1	30,8	-	35,8	39,1	49	38,9	30	40,8	35,2	40,1	41,2
Pb	mg/kg suš.	45,2	41,6	40,9	-	44,2	40,6	76	44,8	31,3	43,6	38,6	42,4	43
V	mg/kg suš.	-	35,85	29,5	-	26,7	51,8	<30	22	14,3	34,4	22,5	23,2	24,3

Tabulka 3: Přehled výsledků stanovení v sušině – hodnocení dle tabulky 10.1 přílohy 10 k Vyhlášce č.294/2005 Sb.

vzorek 1		označení laboratoře													Vyhláška č.294/2005 Sb
ukazatelé v sušině		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	tab. 10.1
sušina	%	93,4	93,77	93,98	93,43	95,2	93,7	95,5	93	95,18	-	93,6	93,2	92,7	
As	mg/kg suš.	<5	3,378	0,58	-	3,79	2,41	<5	<5	0,58	<4,4	2,63	4	<5	10
Cd	mg/kg suš.	2,48	1,611	2,07	-	1,37	1,28	1,5	0,98	2,36	0,73	1,43	1,33	1,48	1
Cr	mg/kg suš.	65,1	90,2	87,2	-	77,1	85,8	78	82,8	55,5	92,9	70,5	78,6	81,5	200
Hg	mg/kg suš.	1,76	1,898	2,49	0,65	2,34	1,8	1	1,41	2,46	1,65	1,64	2,05	1,77	0,8
Ni	mg/kg suš.	46,8	40,8	32	-	34,9	39,2	49	40,3	30	41,4	36,4	40,6	41,5	80
Pb	mg/kg suš.	45,7	41,3	41,9	-	44,4	39,8	77	45,7	32,2	47,4	40	42,5	43,5	100
V	mg/kg suš.	-	34,14	29,7	-	26,6	51,1	<30	21	14,2	34,8	23,3	21,9	24,7	180

vzorek 2		označení laboratoře													Vyhláška č.294/2005 Sb
ukazatelé v sušině		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	tab. 10.1
sušina	%	93,6	93,79	93,92	93,76	94,1	93,8	89,2	93	95,12	-	94,2	93,3	92,7	
As	mg/kg suš.	<5	3,989	0,61	-	4,18	2,67	<5	<5	1,48	<4,4	3	3,98	5,46	10
Cd	mg/kg suš.	2,57	1,563	1,99	-	1,4	1,24	1,4	0,98	2,33	0,62	1,39	1,33	1,44	1
Cr	mg/kg suš.	65,7	89,8	85,9	-	79	86,6	77	83,3	56	93,8	68,7	81,1	80,3	200
Hg	mg/kg suš.	1,95	1,784	2,7	0,87	3,7	2,2	1,1	1,42	1,69	1,79	1,61	2,13	2,12	0,8
Ni	mg/kg suš.	43,4	40,1	30,8	-	35,8	39,1	49	38,9	30	40,8	35,2	40,1	41,2	80
Pb	mg/kg suš.	45,2	41,6	40,9	-	44,2	40,6	76	44,8	31,3	43,6	38,6	42,4	43	100
V	mg/kg suš.	-	35,85	29,5	-	26,7	51,8	<30	22	14,3	34,4	22,5	23,2	24,3	180

Vysvětlivky:

červeně označený výsledek znamená, že při zahrnutí míry nejistoty je a zároveň není překročen limit dle tabulky 10.1

Při hodnocení spolehlivosti zařazení odpadu podle legislativních předpisů (konkrétně dle tabulky 10.1) jednotlivými laboratořemi zahrnut výsledek včetně míry nejistoty. Výsledky některých stanovení tak umožňují odpad zařadit do obou skupin – vyhovuje, resp. nevyhovuje. Z takto uvažovaného vyhodnocení (tzn. při respektování míry nejistoty udávané laboratořemi) vyplývá:

- pouze laboratoř 10 by v obou vzorcích odpad zařadila odlišně na základě stanovení koncentrace kadmia Cd (*nicméně podle dalších stanovení – Hg, by odpad zařadila ve shodě s ostatními laboratořemi*),
- laboratoř 4 by podle koncentrace rtuti (Hg) ve vzorku 1 zařadila odpad odlišně, ve vzorku 2 by odpad zařadila ve shodě s ostatními laboratořemi (tato laboratoř ale nedodala údaje o míře nejistoty, proto nemohly být do výsledku zahrnuty).

V tabulce 4 jsou uvedeny základní charakteristiky výsledků.

Tabulka 4: Základní charakteristiky výsledků stanovení kovů v sušině

vzorek 1 + 2						
ukazatelé v sušině	průměr	medián	směrodatná odchylka	relativní směrodatná odchylka	minimum	maximum
As	2,85	3,00	1,44	50,57%	0,58	5,46
Cd	1,54	1,42	0,51	33,14%	0,62	2,57
Cr	78,9	80,7	10,3	13,09%	55,5	93,8
Hg	1,85	1,79	0,612	33,18%	0,65	3,7
Ni	39,1	40,1	5,15	13,19%	30	49
Pb	44,7	42,8	10,3	22,94%	31,3	77
V	28,3	25,7	9,73	34,39%	14,2	51,8

Z výsledků vyplývá, že největší rozdíly byly pozorovány při stanovení arzenu (51%), dále vanadu (34%), rtuti a kadmia (33%). Relativní směrodatné odchylky u ostatních prvků (dle tabulky 10.1) byly pod 23%.

V tabulce 5 jsou uvedeny výsledky preciznosti stanovení prvků v jednotlivých laboratořích z opakovaných analýz vzorku 1 a vzorku 2, vyjádřené pomocí relativní směrodatné odchylky, a ty jsou porovnány s celkovou relativní směrodatnou odchylkou výsledků všech laboratořích pro stanovení vzorku 1 + 2. S výjimkou stanovení arzenu (laboratoř 9) a rtuti (laboratoř 5) byla hodnota relativní směrodatné odchylky, vyjadřující preciznost stanovení v jednotlivých laboratořích, vždy nižší než relativní směrodatná odchylka všech laboratořích (tzn. vliv heterogenity mezi jednotlivými vzorky nebyl směrodatný).

Výsledky stanovení uvedené v tabulce 2 byly vyhodnoceny podle jejich odlehlosti k průměrné hodnotě výsledku (dle tabulky 3) při zahrnutí celkové směrodatné odchylky souboru dle parametru Z-skóre:

$$Z\text{-skóre}_i = (\text{naměřená koncentrace}_i - \text{průměrná koncentrace}) / \text{celková směrodatná odchylka souboru}$$

kde i – je označení laboratoře

Pro přehlednost jsou v tabulce 5 barevně rozlišeny výsledky Z-skóre v intervalech (<-3;-3; -2; -1; 1; 2; 3; >3).

Tabulka 5: Porovnání preciznosti stanovení replikátního vzorku a RSD výsledků vzorků 1 a 2

ukazatelé ve vodném výluhu	označení laboratoře	preciznost stanovení replikátního vzorku (vzorek 1 a vzorek 2)													relativní směrodatná odchylka výsledků
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	vzorek 1+2
As	-	pod mezí	14,70%	4,47%	-	8,67%	9,07%	pod mezí	pod mezí	77,43%	pod mezí	11,65%	0,44%	pod mezí	50,57%
Cd	-	3,16%	2,68%	3,49%	-	1,92%	2,81%	6,11%	0,00%	1,13%	14,44%	2,51%	0,00%	2,43%	33,14%
Cr	-	0,81%	0,39%	1,33%	-	2,16%	0,82%	1,14%	0,53%	0,79%	0,85%	2,29%	2,77%	1,31%	13,09%
Hg	-	9,08%	5,49%	7,17%	25,65%	39,91%	17,72%	8,44%	0,63%	32,89%	7,21%	1,64%	3,39%	15,95%	33,18%
Ni	-	6,68%	1,53%	3,39%	-	2,26%	0,23%	0,00%	3,13%	0,00%	1,29%	2,97%	1,10%	0,64%	13,19%
Pb	-	0,97%	0,64%	2,14%	-	0,40%	1,76%	1,16%	1,76%	2,51%	7,40%	3,16%	0,21%	1,02%	22,94%
V	-	pod mezí	4,33%	0,60%	-	0,33%	1,21%	pod mezí	4,12%	0,62%	1,02%	3,10%	5,11%	1,45%	34,39%

Tabulka 6: Přehled výsledků stanovení v sušině – Z-skóre

vzorek 1		označení laboratoře												
ukazatelé v sušině		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
As	mg/kg suš.	<5	3,378	0,58	-	3,79	2,41	<5	<5	0,58	<4,4	2,63	4	<5
Cd	mg/kg suš.	2,48	1,611	2,07	-	1,37	1,28	1,5	0,98	2,36	0,73	1,43	1,33	1,48
Cr	mg/kg suš.	65,1	90,2	87,2	-	77,1	85,8	78	82,8	55,5	92,9	70,5	78,6	81,5
Hg	mg/kg suš.	1,76	1,898	2,49	0,65	2,34	1,8	1	1,41	2,46	1,65	1,64	2,05	1,77
Ni	mg/kg suš.	46,8	40,8	32	-	34,9	39,2	49	40,3	30	41,4	36,4	40,6	41,5
Pb	mg/kg suš.	45,7	41,3	41,9	-	44,4	39,8	77	45,7	32,2	47,4	40	42,5	43,5
V	mg/kg suš.	-	34,14	29,7	-	26,6	51,1	<30	21	14,2	34,8	23,3	21,9	24,7

vzorek 2		označení laboratoře												
ukazatelé v sušině		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
As	mg/kg suš.	<5	3,989	0,61	-	4,18	2,67	<5	<5	1,48	<4,4	3	3,98	5,46
Cd	mg/kg suš.	2,57	1,563	1,99	-	1,4	1,24	1,4	0,98	2,33	0,62	1,39	1,33	1,44
Cr	mg/kg suš.	65,7	89,8	85,9	-	79	86,6	77	83,3	56	93,8	68,7	81,1	80,3
Hg	mg/kg suš.	1,95	1,784	2,7	0,87	3,7	2,2	1,1	1,42	1,69	1,79	1,61	2,13	2,12
Ni	mg/kg suš.	43,4	40,1	30,8	-	35,8	39,1	49	38,9	30	40,8	35,2	40,1	41,2
Pb	mg/kg suš.	45,2	41,6	40,9	-	44,2	40,6	76	44,8	31,3	43,6	38,6	42,4	43
V	mg/kg suš.	-	35,85	29,5	-	26,7	51,8	<30	22	14,3	34,4	22,5	23,2	24,3

	interval	(-1; 1)
	interval	(-2; -1] nebo [1;2)
	interval	(-3; -2] nebo [2;3)
	interval	<-3 nebo >3

Při hodnocení laboratoří podle Z-skóre byla hodnotě Z-skóre v intervalu (-1, 1) přiřazena hodnota 0, hodnotě Z-skóre v intervalu (-2, -1) nebo (1, 2) hodnota 1, Z-skóre v intervalu (-3, -2) nebo (2, 3) hodnota 2, Z-skóre <-3 nebo Z-skóre>3 hodnota 3. Pro každou laboratoř byly takto stanovené hodnoty u obou vzorků sečteny a laboratoře seřazeny v pořadí od nejmenšího do největšího součtu těchto hodnot.

Pořadí laboratoří podle Z-skóre je uvedeno v tabulce 6 (laboratoř 4 nebyla zahrnuta, neboť provedla stanovení pouze 1 prvku - Hg).

Tabulka 6: Pořadí laboratoří podle parametru Z-skóre

pořadí	laboratoř	součet bodů
1	11	0
2	12	0
3	13	1
4	8	2
5	5	3
6	6	4
7	10	4
8	1	6
9	3	7
10	7	10
11	9	14

Stanovení ve vodném výluhu

Přehled výsledků analytických stanovení ve vodném výluhu je uveden v tabulce 8. Laboratoře jsou označeny čísly v náhodném pořadí.

Přehled výsledků analytických stanovení ve vodném výluhu vztažených k hodnocení dle tabulky 2.1 přílohy 2 k Vyhlášce č.294/2005 Sb. je uveden v tabulce 9.

Z hodnocení spolehlivosti zařazení odpadu podle legislativních předpisů (konkrétně dle tabulky 2.1) jednotlivými laboratořemi (při respektování míry nejistoty udávané laboratořemi) vyplývá:

- laboratoře **1** (pro stanovení Sb), **6** (pro stanovení Cd, Mo, Pb), **12** a **14** (pro stanovení Cd, Se, Sb) nemají vhodně zvolené meze stanovitelnosti, aby mohly spolehlivě zařadit odpad podle třídy vyluhovatelnosti I,
- ve stanovení Cu byl odpad zařazen odlišně polovinou laboratoří, ve stanovení Cd, Hg, Se, Sb a Zn 30% laboratoří, u zbylých analytů méně než 20% laboratoří. Úplná shoda v zařazení odpadu byla dosažena v ukazatelích As, Ba a Cr.

Tabulka 8: Přehled výsledků stanovení ve vodném výluhu

vzorek 1		označení laboratoře													
ukazatelé ve vodném výluhu		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
As	mg/l	0,01	-	<0,005	-	0,011	0,0077	<0,002	0,0106	<0,005	<0,003	0,0065	<0,03	0,0069	<0,03
Ba	mg/l	<0,02	-	<0,2	-	0,314	<0,2	0,06	0,473	0,33	<0,02	0,63	0,585	0,906	0,792
Cd	mg/l	<0,001	-	<0,0005	-	<0,0002	<0,01	<0,001	<0,0005	0,063	<0,0004	0,00183	<0,005	0,0017	<0,005
Cr	mg/l	0,028	-	0,04	-	0,0431	<0,1	0,041	0,03	0,038	0,032	0,0717	0,0745	0,121	0,116
Cu	mg/l	0,147	-	<0,02	-	0,1	<0,020	0,1	0,0456	0,2	0,224	0,0395	0,0349	0,056	0,0395
Hg	mg/l	0,0005	-	<0,0005	-	<0,0005	-	0,13	<0,0003	0,00352	0,0003	0,00174	0,0014	0,00481	0,0046
Mo	mg/l	0,051	-	0,02	-	0,0283	<0,2	0,041	0,0298	0,027	0,065	0,0217	0,0225	0,0192	0,0178
Ni	mg/l	0,54	-	0,86	-	0,623	0,443	0,72	0,63	0,36	0,698	0,778	0,718	0,919	0,784
Pb	mg/l	<0,01	-	<0,02	-	0,026	<0,1	<0,005	0,018	<0,01	0,017	0,0468	0,052	0,111	0,126
Se	mg/l	0,023	-	<0,0020	-	0,036	<0,001	<0,003	0,029	<0,005	0,05	0,0178	<0,03	0,0127	<0,03
Sb	mg/l	<0,01	-	<0,005	-	<0,003	0,003	<0,003	<0,005	0,00443	0,0067	0,0029	<0,02	0,0058	<0,02
Zn	mg/l	0,156	-	0,1	-	0,336	0,39	0,1	0,348	0,25	0,139	0,688	0,674	1,05	0,987

vzorek 2		označení laboratoře													
ukazatelé ve vodném výluhu		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
As	mg/l	0,01	-	<0,005	-	0,011	0,0071	<0,002	0,0103	<0,005	0,006	0,0062	<0,03	0,0062	<0,03
Ba	mg/l	<0,02	-	<0,2	-	0,291	0,21	0,1	0,442	0,16	0,045	0,476	0,418	0,433	0,402
Cd	mg/l	<0,001	-	<0,0005	-	<0,0002	<0,01	<0,001	<0,0005	0,082	<0,0004	0,00074	<0,005	0,00063	<0,005
Cr	mg/l	0,027	-	0,04	-	0,0463	<0,1	0,048	0,0371	0,007	0,034	0,0948	0,0524	0,0697	0,0744
Cu	mg/l	0,178	-	<0,02	-	0,121	<0,020	0,17	0,0361	0,28	0,38	0,0917	0,0307	0,019	0,0185
Hg	mg/l	0,0006	-	<0,0005	-	<0,0005	-	<0,0003	<0,0003	0,00329	0,0003	0,000505	<0,001	0,000549	<0,001
Mo	mg/l	0,049	-	0,01	-	0,0235	<0,2	0,044	0,0327	0,034	0,072	0,0162	0,015	0,0163	0,0144
Ni	mg/l	0,527	-	0,74	-	0,642	0,415	0,8	0,66	0,066	0,72	0,717	0,631	0,838	0,781
Pb	mg/l	<0,01	-	<0,02	-	0,023	<0,1	<0,005	0,0192	<0,01	0,019	0,0543	0,061	0,037	0,043
Se	mg/l	0,022	-	<0,0020	-	0,024	<0,001	<0,003	0,032	<0,005	0,05	0,0117	<0,03	0,0127	<0,03
Sb	mg/l	<0,01	-	<0,005	-	<0,003	<0,003	<0,003	<0,005	0,00488	0,0075	0,0023	<0,02	0,0023	<0,02
Zn	mg/l	0,145	-	0,1	-	0,368	0,293	0,11	0,393	0,45	0,377	0,631	0,577	0,709	0,577

Tabulka 9: Přehled výsledků stanovení ve vodném výluhu – hodnocení dle tabulky 2.1 přílohy 2 k Vyhlášce č.294/2005 Sb.

vzorek 1		označení laboratoře														Vyhláška č.294/2005 Sb			
ukazatelé ve vodném výluhu		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	I	IIa	IIb	III
As	mg/l	0,01		<0,005		0,011	0,0077	<0,002	0,0106	<0,005	<0,003	0,0065	<0,03	0,0069	<0,03	0,05	2,5	0,2	2,5
Ba	mg/l	<0,02		<0,2		0,314	<0,2	0,06	0,473	0,33	<0,02	0,63	0,585	0,906	0,792	2	30	10	30
Cd	mg/l	<0,001		<0,0005		<0,0002	<0,01	<0,001	<0,0005	0,063	<0,0004	0,00183	<0,005	0,0017	<0,005	0,004	0,5	0,1	0,5
Cr	mg/l	0,028		0,04		0,0431	<0,1	0,041	0,03	0,038	0,032	0,0717	0,0745	0,121	0,116	0,2	10	5	10
Cu	mg/l	0,147		<0,02		0,1	<0,020	0,1	0,0456	0,2	0,224	0,0395	0,0349	0,056	0,0395	0,05	7	1	7
Hg	mg/l	0,0005		<0,0005		<0,0005	-	0,13	<0,0003	0,00352	0,0003	0,00174	0,0014	0,00481	0,0046	0,001	0,2	0,02	0,2
Mo	mg/l	0,051		0,02		0,0283	<0,2	0,041	0,0298	0,027	0,065	0,0217	0,0225	0,0192	0,0178	0,05	3	1	3
Ni	mg/l	0,54		0,86		0,623	0,443	0,72	0,63	0,36	0,698	0,778	0,718	0,919	0,784	0,04	4	1	4
Pb	mg/l	<0,01		<0,02		0,026	<0,1	<0,005	0,018	<0,01	0,017	0,0468	0,052	0,111	0,126	0,05	5	1	5
Se	mg/l	0,023		<0,0020		0,036	<0,001	<0,003	0,029	<0,005	0,05	0,0178	<0,03	0,0127	<0,03	0,01	0,7	0,05	0,7
Sb	mg/l	<0,01		<0,005		<0,003	0,003	<0,003	<0,005	0,00443	0,0067	0,0029	<0,02	0,0058	<0,02	0,006	0,5	0,07	0,5
Zn	mg/l	0,156		0,1		0,336	0,39	0,1	0,348	0,25	0,139	0,688	0,674	1,05	0,987	0,4	20	5	20

vzorek 2		označení laboratoře														Vyhláška č.294/2005 Sb			
ukazatelé ve vodném výluhu		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	I	IIa	IIb	III
As	mg/l	0,01		<0,005		0,011	0,0071	<0,002	0,0103	<0,005	0,006	0,0062	<0,03	0,0062	<0,03	0,05	2,5	0,2	2,5
Ba	mg/l	<0,02		<0,2		0,291	0,21	0,1	0,442	0,16	0,045	0,476	0,418	0,433	0,402	2	30	10	30
Cd	mg/l	<0,001		<0,0005		<0,0002	<0,01	<0,001	<0,0005	0,082	<0,0004	0,00074	<0,005	0,00063	<0,005	0,004	0,5	0,1	0,5
Cr	mg/l	0,027		0,04		0,0463	<0,1	0,048	0,0371	0,007	0,034	0,0948	0,0524	0,0697	0,0744	0,2	10	5	10
Cu	mg/l	0,178		<0,02		0,121	<0,020	0,17	0,0361	0,28	0,38	0,0917	0,0307	0,019	0,0185	0,05	7	1	7
Hg	mg/l	0,0006		<0,0005		<0,0005	-	<0,0003	<0,0003	0,00329	0,0003	0,000505	<0,001	0,000549	<0,001	0,001	0,2	0,02	0,2
Mo	mg/l	0,049		0,01		0,0235	<0,2	0,044	0,0327	0,034	0,072	0,0162	0,015	0,0163	0,0144	0,05	3	1	3
Ni	mg/l	0,527		0,74		0,642	0,415	0,8	0,66	0,066	0,72	0,717	0,631	0,838	0,781	0,04	4	1	4
Pb	mg/l	<0,01		<0,02		0,023	<0,1	<0,005	0,0192	<0,01	0,019	0,0543	0,061	0,037	0,043	0,05	5	1	5
Se	mg/l	0,022		<0,0020		0,024	<0,001	<0,003	0,032	<0,005	0,05	0,0117	<0,03	0,0127	<0,03	0,01	0,7	0,05	0,7
Sb	mg/l	<0,01		<0,005		<0,003	<0,003	<0,003	<0,005	0,00488	0,0075	0,0023	<0,02	0,0023	<0,02	0,006	0,5	0,07	0,5
Zn	mg/l	0,145		0,1		0,368	0,293	0,11	0,393	0,45	0,377	0,631	0,577	0,709	0,577	0,4	20	5	20

Vysvětlivky:

červeně označený výsledek znamená, že při zahrnutí míry nejistoty je a zároveň není překročen limit dle tabulky 2.1 - třída vyluhovatelnosti I

<0,03

nevhodně zvolená mez stanovitelnosti

V tabulce 10 jsou uvedeny základní charakteristiky výsledků.

Tabulka 10: Základní charakteristiky výsledků stanovení ve vodném výluhu

vzorek 1 + 2							
ukazatelé v sušině	označení laboratoře	průměr	medián	směrodatná odchylka	relativní směrodatná odchylka	minimum	maximum
As	mg/l	0,006825	0,00635	0,00281	41,22%	<0,002	<0,03
Ba	mg/l	0,322	0,303	0,2387	74,14%	<0,02	0,906
Cd	mg/l	0,0082	0,001	0,0198	240,81%	<0,002	<0,01
Cu	mg/l	0,057	0,045	0,0301	52,97%	0,007	<0,1
Cr	mg/l	0,0996	0,0508	0,0944	94,77%	<0,02	0,38
Hg	mg/l	0,00714	0,00053	0,02685	376,16%	<0,003	0,13
Mo	mg/l	0,0305	0,0253	0,0164	53,82%	0,01	<0,2
Ni	mg/l	0,650	0,708	0,183	28,20%	0,066	0,919
Pb	mg/l	0,0338	0,02	0,0314	92,88%	<0,005	<0,1
Se	mg/l	0,0171	0,0127	0,0154	89,65%	<0,001	0,05
Sb	mg/l	0,00416	0,003715	0,00150	36,00%	0,0023	<0,02
Zn	mg/l	0,415	0,373	0,268	64,65%	0,1	1,05

Největší rozptyl výsledků byl pozorován při stanovení Hg (RSD je až 376%), následně při stanovení Cd (RSD dosahuje cca 240%), při stanovení Cr (95%), Se (90%), Ba (74%) a Zn (65%) apod. Nejmenší rozptyl výsledků byl při stanovení Ni (28%).

V tabulce 11 jsou uvedeny výsledky preciznosti stanovení prvků v jednotlivých laboratořích stanovené z analýz vzorku 1 a vzorku 2, vyjádřené pomocí relativní směrodatné odchylky, a ty jsou porovnány s celkovou relativní směrodatnou odchylkou výsledků všech laboratoří pro stanovení vzorku 1 + 2. Větší relativní směrodatná odchylka stanovení ve dvojici vzorků 1 a 2 v jednotlivé laboratoři než relativní směrodatná odchylka všech laboratoří byla nejčastěji zjištěna u laboratoře 9 (celkem u 2 stanovení), následně v laboratořích 13 a 3 (v jednom stanovení). Ostatní laboratoře dosahovaly ve dvojici vzorků lepší preciznost, než byla RSD všech laboratoří pro daná stanovení. Nicméně v řadě ukazatelů v laboratořích 13, 14 a 9 byly relativní směrodatné odchylky dvojice vzorků poměrně vysoké. To může vypovídat o případné heterogenitě složení vzorku 1 a vzorku 2, které tyto laboratoře obdržely.

Výsledky stanovení uvedené v tabulce 8 jsou dále vyhodnoceny dle vztahu pro Z skóre v tabulce 12.

Pro přehlednost jsou barevně rozlišeny výsledky Z-skóre v intervalech (<-3; -3; -2; -1; 1; 2; 3; >3).

Tabulka 11: Porovnání preciznosti stanovení replikátního vzorku a RSD výsledků vzorků 1 a 2

ukazatelé ve vodném výluhu	označení laboratoře	preciznost stanovení replikátního vzorku (vzorek 1 a vzorek 2)														relativní směrodatná odchylka výsledků
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	vzorek 1+2
As	-	0,00%		pod mezí		0,00%	7,19%	pod mezí	2,54%	pod mezí	pod mezí	4,19%	pod mezí	9,47%	pod mezí	41,22%
Ba	-	pod mezí		pod mezí		6,74%	pod mezí	44,31%	6,00%	61,49%	pod mezí	24,68%	29,51%	62,61%	57,89%	74,14%
Cd	-	pod mezí		pod mezí		pod mezí	pod mezí	pod mezí	pod mezí	23,22%	pod mezí	75,17%	pod mezí	81,39%	pod mezí	240,81%
Cr	-	3,22%		0,00%		6,34%	pod mezí	13,94%	18,75%	122,10%	5,37%	24,59%	30,87%	47,68%	38,72%	52,97%
Cu	-	16,91%		pod mezí		16,84%	pod mezí	45,95%	20,61%	29,54%	45,78%	70,52%	11,35%	87,44%	64,17%	94,77%
Hg	-	16,11%		pod mezí		-	pod mezí	pod mezí	pod mezí	5,99%	0,00%	97,50%	pod mezí	140,93%	pod mezí	376,16%
Mo	-	3,54%		59,08%		16,42%	pod mezí	6,26%	8,22%	20,34%	9,06%	25,72%	35,45%	14,48%	18,71%	53,82%
Ni	-	2,16%		13,29%		2,66%	5,78%	9,33%	4,12%	122,32%	2,75%	7,23%	11,43%	8,17%	0,34%	28,20%
Pb	-	pod mezí		pod mezí		10,85%	pod mezí	pod mezí	5,72%	pod mezí	9,85%	13,15%	14,12%	88,62%	87,05%	92,88%
Se	-	3,94%		pod mezí		35,45%	pod mezí	pod mezí	8,72%	pod mezí	0,00%	36,65%	pod mezí	0,00%	pod mezí	89,65%
Sb	-	pod mezí		pod mezí		pod mezí	pod mezí	pod mezí	pod mezí	8,57%	9,99%	20,45%	pod mezí	76,59%	pod mezí	36,00%
Zn	-	6,48%		0,00%		8,06%	25,17%	8,44%	10,76%	50,64%	81,75%	7,66%	13,74%	34,36%	46,46%	64,65%

Vysvětlivky:

59,08%

relativní směrodatná odchylka vyjadřující preciznost stanovení v dané laboratoři je vyšší než RSD všech laboratoří

Tabulka 12: Přehled výsledků stanovení ve vodném výluhu – Z-skóre

vzorek 1		označení laboratoře													
ukazatelé ve vodném výluhu		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
As	mg/l	0,01	-	<0,005	-	0,011	0,0077	<0,002	0,0106	<0,005	<0,003	0,0065	<0,03	0,0069	<0,03
Ba	mg/l	<0,02	-	<0,2	-	0,314	<0,2	0,06	0,473	0,33	<0,02	0,63	0,585	0,906	0,792
Cd	mg/l	<0,001	-	<0,0005	-	<0,0002	<0,01	<0,001	<0,0005	0,063	<0,0004	0,00183	<0,005	0,0017	<0,005
Cr	mg/l	0,028	-	0,04	-	0,0431	<0,1	0,041	0,03	0,038	0,032	0,0717	0,0745	0,121	0,116
Cu	mg/l	0,147	-	<0,02	-	0,1	<0,020	0,1	0,0456	0,2	0,224	0,0395	0,0349	0,056	0,0395
Hg	mg/l	0,0005	-	<0,0005	-	<0,0005	-	0,13	<0,0003	0,00352	0,0003	0,00174	0,0014	0,00481	0,0046
Mo	mg/l	0,051	-	0,02	-	0,0283	<0,2	0,041	0,0298	0,027	0,065	0,0217	0,0225	0,0192	0,0178
Ni	mg/l	0,54	-	0,86	-	0,623	0,443	0,72	0,63	0,36	0,698	0,778	0,718	0,919	0,784
Pb	mg/l	<0,01	-	<0,02	-	0,026	<0,1	<0,005	0,018	<0,01	0,017	0,0468	0,052	0,111	0,126
Se	mg/l	0,023	-	<0,0020	-	0,036	<0,001	<0,003	0,029	<0,005	0,05	0,0178	<0,03	0,0127	<0,03
Sb	mg/l	<0,01	-	<0,005	-	<0,003	0,003	<0,003	<0,005	0,00443	0,0067	0,0029	<0,02	0,0058	<0,02
Zn	mg/l	0,156	-	0,1	-	0,336	0,39	0,1	0,348	0,25	0,139	0,688	0,674	1,05	0,987

vzorek 2		označení laboratoře													
ukazatelé ve vodném výluhu		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
As	mg/l	0,01	-	<0,005	-	0,011	0,0071	<0,002	0,0103	<0,005	0,006	0,0062	<0,03	0,0062	<0,03
Ba	mg/l	<0,02	-	<0,2	-	0,291	0,21	0,1	0,442	0,16	0,045	0,476	0,418	0,433	0,402
Cd	mg/l	<0,001	-	<0,0005	-	<0,0002	<0,01	<0,001	<0,0005	0,082	<0,0004	0,00074	<0,005	0,00063	<0,005
Cr	mg/l	0,027	-	0,04	-	0,0463	<0,1	0,048	0,0371	0,007	0,034	0,0948	0,0524	0,0697	0,0744
Cu	mg/l	0,178	-	<0,02	-	0,121	<0,020	0,17	0,0361	0,28	0,38	0,0917	0,0307	0,019	0,0185
Hg	mg/l	0,0006	-	<0,0005	-	<0,0005	-	<0,0003	<0,0003	0,00329	0,0003	0,000505	<0,001	0,000549	<0,001
Mo	mg/l	0,049	-	0,01	-	0,0235	<0,2	0,044	0,0327	0,034	0,072	0,0162	0,015	0,0163	0,0144
Ni	mg/l	0,527	-	0,74	-	0,642	0,415	0,8	0,66	0,066	0,72	0,717	0,631	0,838	0,781
Pb	mg/l	<0,01	-	<0,02	-	0,023	<0,1	<0,005	0,0192	<0,01	0,019	0,0543	0,061	0,037	0,043
Se	mg/l	0,022	-	<0,0020	-	0,024	<0,001	<0,003	0,032	<0,005	0,05	0,0117	<0,03	0,0127	<0,03
Sb	mg/l	<0,01	-	<0,005	-	<0,003	<0,003	<0,003	<0,005	0,00488	0,0075	0,0023	<0,02	0,0023	<0,02
Zn	mg/l	0,145	-	0,1	-	0,368	0,293	0,11	0,393	0,45	0,377	0,631	0,577	0,709	0,577

	interval	(-1; 1)		<0,2	hodnoty nebyly zahrnuty do výpočtu
	interval	(-2; -1] nebo [1;2)			
	interval	(-3; -2] nebo [2;3)			
	interval	<-3 nebo >3			

Při hodnocení laboratoří podle Z-skóre byla hodnotě Z-skóre v intervalu (-1, 1) přiřazena hodnota 0, hodnotě Z-skóre v intervalu (-2, -1) nebo (1, 2) hodnota 1, hodnotám Z-skóre v intervalu (-3, -2) nebo (2, 3) hodnota 2, Z-skóre <-3 nebo Z-skóre>3 hodnota 3. Pro každou laboratoř byly hodnoty u obou vzorků sečteny a laboratoře seřazeny od nejmenšího do největšího součtu.

Pořadí laboratoří podle Z-skóre je uvedeno v tabulce 13.

Tabulka 13: Pořadí laboratoří podle parametru Z-skóre

pořadí	laboratoř	součet bodů
1	12	1
2	8	2
3	5	3
4	3	4
5	11	4
6	6	6
7	1	7
8	7	7
9	14	7
10	9	12
11	13	13
12	10	18

Pořadí v tabulce 13 ovšem nelze uvažovat absolutně. Jak vyplývá z tabulky 11 (z hodnot preciznosti vzorků), nelze vyloučit zvýšenou heterogenitu vzorků, která se mohla promítnout do výsledků.

Závěr

Jako součást praktické části doškolovacího semináře manažerů vzorkování odpadů realizovaného dne 5.6.2014 v ČOV Brno – Modřice a.s. Brněnské vodárny a kanalizace byl účastníky odebrán terénní vzorek vysušeného kalu z čištění komunálních odpadních vod, který byl po terénní homogenizaci rozdělen do 14 dvojic vzorků a předán ke zpracování do 11 laboratoří ke stanovení kovů v sušině podle tabulky 10.1 (příloha 10) a ve vodném výluhu dle tabulky 2.1 (příloha 2) k vyhlášce č.294/2005 Sb.

Z výsledků porovnání můžeme shrnout následující závěry:

- Stanovení kovů v sušině:
 - zařazení odpadu při srovnání s limity podle tabulky 10.1 bylo shodné u všech laboratoří. Odlišnosti byly zjištěny pouze u dvou laboratoří vždy jen u jednoho prvku.
 - shoda výsledků jednotlivých laboratoří vyjádřená parametrem Z-skóre byla nižší než shoda zařazení odpadu podle legislativních požadavků.
- Stanovení kovů ve vodném výluhu:
 - Některé z testovaných laboratoří nemají vhodně zvolené meze stanovitelnosti pro spolehlivé zařazení odpadu podle třídy vyluhovatelnosti I. Meze stanovitelnosti byly vyšší, než jsou příslušné limity.
 - ve stanovení Cu byl odpad zařazen odlišně polovinou laboratoří, v zařazení odpadu podle stanovení Cd, Hg, Se, Sb a Zn se neshodlo 30% laboratoří apod. Úplná shoda v zařazení odpadu byla dosažena v ukazatelích As, Ba a Cr.

- Přestože hodnocený odpad lze považovat za velmi homogenní (s ohledem na prachovitou konzistenci), což se projevilo ve velmi dobré shodě stanovení ve dvojicích vzorků v jednotlivých laboratořích (zejména při stanovení kovů v sušině, kdy v naprosté většině stanovení byla preciznost nižší než míry nejistoty stanovení pro dané prvky), nelze vyloučit lokální heterogenity (jak se pravděpodobně projevilo ve vzorcích, které obdržely některé laboratoře). Ty pak mohou významně zkreslit hodnocení předmětného odpadu se všemi důsledky pro původce odpadu.
- Z výše uvedených důvodů je objektivně nutné doporučit, aby vyhodnocení kvality odpadu bylo prováděno vždy na základě dostatečného počtu vzorků a byly přiměřeně využívány analýzy kontrolní vzorků (proces kontroly kvality).

Vypracovali: RNDr. Petr Kohout, Ing. Zdeněk Veverka (2.9.2014),