

Testování vzorků kalů z čištění komunálních odpadních vod odebraných v rámci Doškolovacího semináře Manažerů vzorkování odpadů 2. 11. 2017 v ČOV Velké Meziříčí společnosti Vodárenská akciová společnost a.s.

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 zkoušek vzorků odpadů. Jednotlivé vzdělávací semináře jsou věnovány vzorkování a zkoušení vybraných druhů odpadů. V průběhu seminářů jsou testovány rozličné postupy vzorkování odpadů a v návaznosti na ně i praxe laboratoří s cílem postupné optimalizace a sjednocování metodiky (postupů) vzorkování a laboratorních prací tak, aby se zvyšovala spolehlivost informací o vlastnostech odpadů pro konečné uživatele.

Ve spolupráci s Vodárenskou akciovou společností a.s. (VAS) byl dne 2. 11. 2017 uspořádán doškolovací seminář zaměřený na problematiku nakládání s kaly z čištění komunálních odpadních vod, zejména při použití kalů na zemědělské půdě.

Cílem semináře bylo seznámit účastníky s podmínkami a charakteristikami provozu zařízení ČOV Velké Meziříčí a porovnání výsledků odběru vzorků a laboratorních zkoušek na stanovení mikrobiologických ukazatelů a polycyklických aromatických uhlovodíků v odvodněném kalu vznikajícím jako koncový odpad z čištění odpadních komunálních vod. Stanovení polycyklických aromatických uhlovodíků v kalech na program semináře vyplynulo ze zařazení tohoto ukazatele nově pro hodnocení upravených kalů k použití na zemědělské půdě dle vyhlášky č.437/2016 Sb., zatímco v předchozím předpisu (vyhláška č. 382/2001 Sb.) nebyly PAU v kalech limitovány. Rovněž Vodárenská akciová společnost a.s. se v některých provozovnách setkává při čištění komunálních odpadních vod se zvýšenými obsahy polycyklických aromatických uhlovodíků v kalech, které spojuje s rekonstrukcemi silniční sítě v v oblasti působnosti svých provozoven.

V rámci teoretické části semináře se uskutečnily přednáška Ing. Ladislavy Matějů týkající se problematiky mikrobiologických zkoušek kalů a možných vlivů na výsledky zkoušek v důsledku nakládání s odebranými vzorky, přednáška Ing. Zdeňka Veverky věnovaná obsahu technické normy ČSN EN ISO 5667-13 Jakost vod – Odběr vzorků – Část 13: Návod pro odběr vzorků kalů, a přednáška Ing. Stehnové z Vodárenské akciové společnosti, která účastníky seznámila s technologiemi v ČOV Velké Meziříčí.

Praktickému procvičování účastníků ve vzorkování kalů byla věnována druhá část doškolovacího semináře, která se uskutečnila v provozovně ČOV ve Velkém Meziříčí. Jejím cílem bylo ověřit srovnatelnost výsledků zkoušek kalů ve stanovení polycyklických aromatických uhlovodíků podle požadavků Vyhlášky č.437/2016 Sb. o podmínkách použití upravených kalů na zemědělské půdě mezi zúčastněnými akreditovanými laboratořemi.

Účast na praktickém testování laboratoří přijalo 5 laboratoří, které poskytují akreditované zkoušky uvedených ukazatelů. Velice těmto laboratořím děkujeme za jejich spolupráci a zejména za jejich velmi vstřícný přístup, který svědčí o snaze těchto laboratoří po trvalém zlepšování jejich služeb.

Cíl srovnávacího praktického testování

Srovnávací praktické zkoušení upravených kalů mezi zúčastněnými laboratořemi sledovalo dílčí samostatné cíle:

- Ověření pravdivosti zkoušky stanovení polycyklických aromatických uhlovodíků jednotlivými zúčastněnými laboratořemi s použitím certifikovaného referenčního materiálu.
- Shoda klasifikace upraveného kalu založené na výsledcích zkoušek zúčastněných laboratoří podle požadavků přílohy č.3 k vyhlášce č.437/2016 Sb.
- Těsnost shody výsledků zkoušek polycyklických aromatických uhlovodíků stanovených zúčastněnými laboratořemi.

Postup praktického testování

Odběr a úprava vzorků

Pro účely testování laboratoří připravili spolupořadatelé ze společnosti Vodárenská akciová společnost, a.s. deponii odvodněného kalu z čištění komunálních odpadních vod (vzorkovaný objekt), představující přibližný objem 40-50 m³. Deponie byla umístěna v objektu kalového hospodářství ČOV Velké Meziříčí. Deponie kalu byla připravena krátce před vzorkováním a reprezentovala identickou šarži materiálu. Technologie čištění odpadních vod na zařízení je prakticky neměnná a nedochází k jejím častým změnám, podobně mají vstupní odpadní vody stálý charakter, a proto lze předpokládat, že vznikající odpad je víceméně homogenní.

Pro potřeby porovnání byly pořadatelem odebrány 2 směsné terénní vzorky označené VZOREK č. 6 a VZOREK č. 7, ze kterých si zástupci vzorkovacích týmů jednotlivých laboratoří připravili laboratorní vzorky identicky označené.



Terénní vzorky VZOREK č. 6 a VZOREK č. 7 byly připraveny jako směsné vzorky reprezentující vzorkovanou deponii. Každý směsný vzorek byl tvořen minimálně 15 náběry žlábkovým vzorkovačem zaraženým do hloubky 0 až 80 cm do vzorkovaného kalu, jednotlivé body náběrů byly rovnoměrně rozmístěny po celé deponii. Uvedené terénní vzorky odpovídají replikátům, body odběru dílčích náběrů nebyly identické. Jednotlivé náběry byly homogenizovány do směsných terénních vzorků. Účastníci semináře – členové vzorkovacích týmů laboratoří si z každého terénního vzorku (VZOREK č.6 a VZOREK č.7) odebrali laboratorní vzorek s identickým označením.

Příprava srovnávacího vzorku

Pro přípravu srovnávacího vzorku byl použit certifikovaný referenční materiál, který poskytla laboratoř Vodárenské akciové společnosti. Osvědčení o jakosti materiálu pro kontrolu jakosti (QCM) je připojen k vyhodnocení jako příloha.

Obsah sledovaných ukazatelů v certifikovaném materiálu je uveden v tabulce 1.

Tabulka 1: Koncentrace sledovaných ukazatelů v CRM

Analyt	Koncentrace (µg/kg)*	Nejistota (µg/kg)**
antracen	101	19
benzo(a)antracen	695	140
benzo(b)fluoranten	642	153
benzo(k)fluoranten	308	60
benzo(g,h,i)perylen	529	119
benzo(a)pyren	444	106
dibenzo(a,h)antracen	63	12
fluoranten	1553	385
chrysen	758	147
indeno(1,2,3-cd)pyren	401	74
fenantren	959	184
pyren	1368	320

* Vztaženo na suchou hmotnost při 40°C

** Rozšířená kombinovaná nejistota (k+2)

Laboratorní analýzy

Testování se účastnilo 5 zkušebních laboratoří akreditovaných ČIA. V tabulce 2 je uveden přehled zúčastněných laboratoří. Laboratoře jsou v tabulce seřazeny v abecedním pořadí.

Tabulka 2: 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
Laboratoř Morava s.r.o.	Oderská 456, 74213 Studénka,
Laboratoř Morava, s.r.o., pracoviště Brno	Řípská 1153/20a, 627 00 Brno - Slatina
Vodárenská akciová společnost, a.s.	Soběšická 820/156, Lesná, 638 00 Brno

Každá z laboratoří stanovovala vybrané polycyklické aromatické uhlovodíky v rozsahu požadavků přílohy č.3 k vyhlášce č. 437/2016 Sb. o podmínkách použití upravených kalů na zemědělské půdě.

V tabulce 3 jsou uvedeny hodnoty rozšířené nejistoty stanovení jednotlivých polycyklických aromatických uhlovodíků laboratoří. Laboratoře jsou v tabulkách označeny čísly v náhodném pořadí. Ve všech následujících tabulkách má konkrétní laboratoř stejné označení.

Tabulka 3: Přehled rozšířených nejistot stanovení zúčastněných laboratoří

nejistoty stanovení						
ukazatel	označení laboratoře	1	2	3	4	5
	jednotka					
naftalen	%	30	21	40	40	30
fenanthren	%	30	21	25	40	30
anthracen	%	30	21	25	40	30
fluoranthren	%	30	21	20	40	30
pyren	%	30	21	20	40	30
benzo(a)anthracen	%	30	21	25	40	30
chrysen	%	30	21	20	40	30
benzo(b)fluoranthren	%	30	21	25	40	30
benzo(k)fluoranthren	%	30	21	25	40	30
benzo(a)pyren	%	30	21	25	40	30
indeno(1,2,3-cd)pyren	%	30	21	30	40	30
benzo(g,h,i)perylene	%	30	21	30	40	30
suma 12 PAU (odpad)	%	30	21	-	40	30

Stanovení PAU v certifikovaném referenčním materiálu

Přehled výsledků stanovení v certifikovaném referenčním materiálu je uveden v tabulce 4 společně s deklarovanými hodnotami CRM. V tabulce jsou výsledky uváděny včetně s dolními a horními mezemi koncentrací, které vyplývají z nejistoty měření, a definují interval, ve kterém se skutečná hodnota nachází s pravděpodobností 95%.

V tabulce jsou barevně vyznačeny výsledky, v nichž se interval definovaný nejistotami měření nachází mimo oblast vymezenou nejistotami koncentrací certifikovaného referenčního materiálu.

Tabulka 4: Přehled naměřených koncentrací v CRM

ukazatel	jednotka	CRM			označení laboratoře								
		výsledek	DM	HM	1			2			3		
					výsledek	DM	HM	výsledek	DM	HM	výsledek	DM	HM
fenanthren	mg/kg suš.	0,959	0,775	1,143	0,468	0,328	0,608	0,73	0,577	0,883	0,64	0,480	0,800
anthracen	mg/kg suš.	0,101	0,082	0,12	0,051	0,036	0,066	0,03	0,024	0,036	0,041	0,031	0,051
fluoranthren	mg/kg suš.	1,553	1,168	1,938	0,869	0,608	1,130	1,32	1,043	1,597	1,13	0,904	1,356
pyren	mg/kg suš.	1,368	1,048	1,688	0,847	0,593	1,101	1,37	1,082	1,658	1,17	0,936	1,404
benzo(a)anthracen	mg/kg suš.	0,695	0,555	0,835	0,314	0,220	0,408	0,47	0,371	0,569	0,454	0,341	0,568
chrysen	mg/kg suš.	0,758	0,611	0,905	0,348	0,244	0,452	0,31	0,245	0,375	0,365	0,292	0,438
benzo(b)fluoranthren	mg/kg suš.	0,642	0,489	0,795	0,573	0,401	0,745	0,64	0,506	0,774	0,585	0,439	0,731
benzo(k)fluoranthren	mg/kg suš.	0,308	0,248	0,368	0,193	0,135	0,251	0,28	0,221	0,339	0,257	0,193	0,321
benzo(a)pyren	mg/kg suš.	0,444	0,338	0,55	0,312	0,218	0,406	0,37	0,292	0,448	0,332	0,249	0,415
indeno(1,2,3-cd)pyren	mg/kg suš.	0,401	0,327	0,475	0,285	0,200	0,371	0,34	0,269	0,411	0,282	0,197	0,367
benzo(g,h,i)perylene	mg/kg suš.	0,529	0,41	0,648	0,437	0,306	0,568	0,59	0,466	0,714	0,536	0,375	0,697

Vysvětlivky:

DM

dolní mez intervalu vymezeného nejistotou měření

HM

horní mez intervalu vymezeného nejistotou měření

výsledek mimo meze nejistoty určené pro CRM

Tabulka 4: Přehled naměřených koncentrací v CRM – pokračování

ukazatel	jednotka	CRM			označení laboratoře					
		výsledek	DM	HM	4			5		
					výsledek	DM	HM	výsledek	DM	HM
fenanthren	mg/kg suš.	0,959	0,775	1,143	0,885	0,531	1,239	0,576	0,403	0,749
anthracen	mg/kg suš.	0,101	0,082	0,12	0,072	0,043	0,101	0,043	0,030	0,056
fluoranthren	mg/kg suš.	1,553	1,168	1,938	1,65	0,990	2,310	1,059	0,741	1,377
pyren	mg/kg suš.	1,368	1,048	1,688	1,547	0,928	2,166	1,21	0,847	1,573
benzo(a)anthracen	mg/kg suš.	0,695	0,555	0,835	0,48	0,288	0,672	0,64	0,448	0,832
chrysen	mg/kg suš.	0,758	0,611	0,905	1,053	0,632	1,474	0,525	0,368	0,683
benzo(b)fluoranthren	mg/kg suš.	0,642	0,489	0,795	0,573	0,344	0,802	0,547	0,383	0,711
benzo(k)fluoranthren	mg/kg suš.	0,308	0,248	0,368	0,342	0,205	0,479	0,233	0,163	0,303
benzo(a)pyren	mg/kg suš.	0,444	0,338	0,55	0,434	0,260	0,608	0,305	0,214	0,397
indeno(1,2,3-cd)pyren	mg/kg suš.	0,401	0,327	0,475	0,51	0,306	0,714	0,337	0,236	0,438
benzo(g,h,i)perylene	mg/kg suš.	0,529	0,41	0,648	0,675	0,405	0,945	0,487	0,341	0,633

Vysvětlivky:

DM

dolní mez intervalu vymezeného nejistotou měření

HM

horní mez intervalu vymezeného nejistotou měření

výsledek mimo meze nejistoty určené pro CRM

Z tabulky vyplývá:

- fenanthren: laboratoř 1 a laboratoř 5 uvedly výsledky, které se při zahrnutí nejistoty stanovení nacházely mimo interval referenčních hodnot CRM.
- anthracen: mimo deklarovaný interval hodnot CRM se nacházely výsledky laboratoře 1, laboratoře 2, laboratoře 3 a laboratoře 5.
- fluoranthren: mimo deklarovaný interval hodnot CRM se nacházely výsledky laboratoře 1.
- benzo(a)anthracen: mimo deklarovaný interval hodnot CRM se nacházely výsledky laboratoře 1.
- chrysen: mimo deklarovaný interval hodnot CRM se nacházely výsledky laboratoře 1, laboratoře 2 a laboratoře 3.

Výsledky stanovení PAU ve vzorcích kalu

Přehled výsledků zkoušek PAU v odebraných vzorcích kalu zaměřených na stanovení ukazatelů je uveden v tabulce 5 pro VZOREK č.6 a v tabulce 6 pro VZOREK č.7 společně s charakteristikami naměřených dat.

Tabulka 5: Přehled výsledků stanovení PAU v sušině odebraných vzorků kalu – VZOREK č.6

ukazatel	označení laboratoře	vzorek č.6					Průměr	minimum	maximum	RSD %
		1	2	3	4	5				
naftalen	mg/kg suš.	0,0111	0,09	0,096	0,023	0,129	0,070	0,0111	0,129	82,0%
fenanthren	mg/kg suš.	0,412	0,28	0,291	0,499	0,431	0,383	0,28	0,499	27,8%
anthracen	mg/kg suš.	0,069	0,08	0,066	0,092	0,057	0,073	0,057	0,092	23,4%
fluoranthren	mg/kg suš.	1,74	1,21	1,117	1,925	1,831	1,565	1,117	1,925	25,1%
pyren	mg/kg suš.	1,31	1,06	0,942	1,398	1,575	1,257	0,942	1,575	24,5%
benzo(a)anthracen	mg/kg suš.	0,596	0,43	0,385	0,769	0,629	0,562	0,385	0,769	33,2%
chrysen	mg/kg suš.	0,656	0,34	0,424	0,497	0,636	0,511	0,34	0,656	30,1%
benzo(b)fluoranthren	mg/kg suš.	1,2	0,61	0,521	1,009	0,892	0,846	0,521	1,2	39,0%
benzo(k)fluoranthren	mg/kg suš.	0,447	0,28	0,212	0,443	0,428	0,362	0,212	0,447	31,5%
benzo(a)pyren	mg/kg suš.	0,8	0,51	0,481	0,75	0,73	0,654	0,481	0,8	23,7%
indeno(1,2,3-cd)pyren	mg/kg suš.	0,604	0,44	0,411	0,766	0,732	0,591	0,411	0,766	29,2%
benzo(g,h,i)perylene	mg/kg suš.	0,664	0,45	0,424	0,581	0,862	0,596	0,424	0,862	35,7%
suma 12 PAU	mg/kg suš.	8,51	5,78	5,37	8,75	8,93	7,47	5,37	8,93	23,2%

Výsledné hodnoty Σ PAU se pohybovaly v rozpětí 5,37 mg/kg suš. až 8,93 mg/kg, relativní směrodatná odchylka naměřených hodnot (určená z rozpětí) je 23,2%. Největší diference mezi výsledky byly pozorovány v koncentracích **naftalenu** (82%), u ostatních ukazatelů byly relativní směrodatné odchylky v souboru pod 40%.

Tabulka 6: Přehled výsledků stanovení PAU v sušině odebraných vzorků kalu – VZOREK č.7

vzorek č.7							Průměr	minimum	maximum	RSD %
ukazatel	označení jednotka	1	2	3	4	5				
naftalen	mg/kg suš.	<0,01	0,06	0,068	0,023	0,116	0,067	0,023	0,116	67,7%
fenanthren	mg/kg suš.	0,33	0,25	0,307	0,423	0,423	0,347	0,25	0,423	24,2%
anthracen	mg/kg suš.	0,053	0,07	0,062	0,08	0,053	0,064	0,053	0,08	20,6%
fluoranthren	mg/kg suš.	1,44	1,14	1,07	1,71	1,821	1,436	1,07	1,821	25,4%
pyren	mg/kg suš.	1,14	0,97	0,922	1,23	1,667	1,186	0,922	1,667	30,5%
benzo(a)anthracen	mg/kg suš.	0,384	0,44	0,421	0,705	0,664	0,523	0,384	0,705	29,8%
chrysen	mg/kg suš.	0,489	0,37	0,47	0,45	0,653	0,486	0,37	0,653	28,3%
benzo(b)fluoranthren	mg/kg suš.	0,708	0,59	0,555	0,97	0,905	0,746	0,555	0,97	27,0%
benzo(k)fluoranthren	mg/kg suš.	0,302	0,27	0,252	0,422	0,426	0,334	0,252	0,426	25,3%
benzo(a)pyren	mg/kg suš.	0,492	0,49	0,472	0,711	0,749	0,583	0,472	0,749	23,1%
indeno(1,2,3-cd)pyren	mg/kg suš.	0,452	0,32	0,285	0,72	0,657	0,487	0,285	0,72	43,4%
benzo(g,h,i)perylene	mg/kg suš.	0,402	0,43	0,386	0,581	0,854	0,531	0,386	0,854	42,8%
suma 12 PAU	mg/kg suš.	6,19	5,4	5,27	8,03	8,99	6,78	5,27	8,99	26,7%

Výsledné hodnoty Σ PAU ve vzorku č.7 se pohybovaly v rozpětí 5,27 mg/kg suš. až 8,99 mg/kg, relativní směrodatná odchylka naměřených hodnot (určená z rozpětí) je 26,7%. Největší diference mezi výsledky byly pozorovány v koncentracích **naftalenu** (93%), u ostatních ukazatelů byly relativní směrodatné odchylky v souboru pod 44%.

Hodnocení těsnosti shody výsledků analýz vybrané skupiny prvků stanovených zúčastněnými laboratořemi

U odebraných vzorků kalu nelze zcela nevyloučit vnitřní heterogenitu připravených terénních vzorků ovlivněnou kvalitou homogenizace a dělení terénních vzorků.

Při vyhodnocení výsledků byl použit *Hornův postup*. Postup je vhodný pro malé soubory ($4 < n < 20$) a využívá principy tzv. pořádkových statistik. Metoda se používá pro vymezení intervalu spolehlivosti střední hodnoty souboru při definované pravděpodobnosti, resp. kurčení odlehlých hodnot nacházejících se vně tohoto intervalu.

Při hodnocení výsledků zkoušek byl použit 95%ní interval spolehlivosti. V tabulkách 7 a 8 jsou uvedeny jednotlivé charakteristiky vyhodnocení a označení laboratoří, jejichž výsledky je možné považovat (na základě Hornova postupu) za odlehlé.

Tabulka 7: Vyhodnocení výsledků stanovení v sušině ve srovnávacím vzorku (VZOREK č. 6) – Hornovým postupem

Vzorek č. 6	charakteristika souboru						
	ukazatel	počet účastníků	rozpětí výsledků / zkoušek mg/kg suš.		vztažná hodnota mg/kg suš.	95%interval spolehlivosti mg/kg suš.	označení laboratoře s odlehlým výsledkem
naftalen	5	0,0111	-	0,129	0,060	-0,016 - 0,135	
fenanthren	5	0,28	-	0,499	0,361	0,216 - 0,506	
anthracen	5	0,057	-	0,092	0,073	0,059 - 0,087	laboratoř 5 laboratoř 4
fluoranthren	5	1,117	-	1,925	1,521	0,878 - 2,163	
pyren	5	0,942	-	1,575	1,229	0,879 - 1,579	
benzo(a)anthracen	5	0,385	-	0,769	0,530	0,324 - 0,735	laboratoř 4
chrysen	5	0,34	-	0,656	0,530	0,311 - 0,749	
benzo(b)fluoranthren	5	0,521	-	1,2	0,810	0,397 - 1,222	
benzo(k)fluoranthren	5	0,212	-	0,447	0,362	0,193 - 0,530	
benzo(a)pyren	5	0,481	-	0,8	0,630	0,382 - 0,878	
indeno(1,2,3-cd)pyren	5	0,411	-	0,766	0,586	0,284 - 0,888	
benzo(g,h,i)perylene	5	0,424	-	0,862	0,557	0,336 - 0,778	laboratoř 5
suma 12 PAU (odpad)	5	5,37	-	8,93	7,266	4,190 - 10,342	

Podle Hornova postupu lze ve VZORKU č. 6 považovat za odlehlé výsledky laboratoří:

- anthracen: laboratoř 4 a laboratoř 5.
- benzo(a)anthracen: laboratoř 4.
- benzo(ghi)perylen: laboratoř 5

Tabulka 8: Vyhodnocení výsledků stanovení v sušině ve srovnávacím vzorku (VZOREK č. 7) – Hornovým postupem

Vzorek č. 7	charakteristika souboru								
	ukazatel	počet účastníků	rozpětí výsledků / zkoušek		vztažná hodnota	95%interval spolehlivosti		označení laboratoře s odlehlým výsledkem	
			mg/kg suš.		mg/kg suš.	mg/kg suš.			
naftalen	5	<0,01	-	0,116	0,046	-0,001	-	0,092	laboratoř 5
fenanthren	5	0,25	-	0,423	0,365	0,245	-	0,485	
anthracen	5	0,053	-	0,08	0,062	0,044	-	0,079	laboratoř 4
fluoranthren	5	1,07	-	1,821	1,425	0,835	-	2,015	
pyren	5	0,97	-	1,667	1,076	0,757	-	1,395	laboratoř 5
benzo(a)anthracen	5	0,384	-	0,705	0,543	0,291	-	0,794	
chrysen	5	0,37	-	0,653	0,470	0,429	-	0,510	laboratoř 2 laboratoř 5
benzo(b)fluoranthren	5	0,555	-	0,97	0,748	0,421	-	1,074	
benzo(k)fluoranthren	5	0,252	-	0,426	0,346	0,189	-	0,503	
benzo(a)pyren	5	0,472	-	0,749	0,601	0,372	-	0,829	
indeno(1,2,3-cd)pyren	5	0,285	-	0,72	0,489	0,140	-	0,837	
benzo(g,h,i)perylen	5	0,386	-	0,854	0,492	0,306	-	0,677	laboratoř 5
suma 12 PAU (odpad)	5	5,27	-	8,99	6,713	3,996	-	9,429	

Podle Hornova postupu lze ve VZORKU č. 6 považovat za odlehlé výsledky laboratoří:

- naftalen: laboratoř 5.
- anthracen: laboratoř 4.
- pyren: laboratoř 5
- chrysen: laboratoř 2 a laboratoř 5.
- benzo(ghi)perylen: laboratoř 5

Laboratoř 4 měla opakovaně odlehlé výsledky u stanovení **anthracenu**, laboratoř 5 u stanovení **benzo(ghi)perylenu**.

Hodnocení shody klasifikace upraveného kalu podle požadavků přílohy č. 3 k vyhlášce č.437/2016 Sb.

Přehled výsledků analytických stanovení prvků v sušině vztažených k limitním hodnotám přílohy 3 k Vyhlášce č.437/2016 Sb. je pro odebrané vzorky uveden v tabulce 9.

Tabulka 9: Přehled výsledků stanovení PAU v kalech – hodnocení dle přílohy 3 k Vyhlášce č.437/2016 Sb.

označení vzorku	ukazatel	označení laboratoře jednotka	1	2	3	4	5	Vyhláška 437/2016 příloha č.3
			VZOREK č. 6	Σ 12 PAU	mg/kg suš.	8,51	5,78	
VZOREK č. 7	Σ 12 PAU	mg/kg suš.	6,19	5,4	5,27	8,03	8,99	

Vysvětlivky: **červeně zvýrazněné hodnoty** při zahrnutí nejistoty měření výsledek překračuje/nepřekračuje limitní hodnotu

Z tabulky 9 vyplývá:

- Výsledky všech laboratoří umožňují vzorky upraveného odpadu klasifikovat dle přílohy č.3 shodně. Koncentrace PAU v odebraných vzorcích kalu umožňují použít upravené kaly na zemědělské půdě v souladu s vyhláškou č.437/2016 Sb.

Hodnocení vhodnosti použitého schématu vzorkování, kvality homogenizace a dělení terénního vzorku a preciznosti (opakovatelnosti) analytických stanovení

Posouzení vhodnosti použitého schématu vzorkování (počet dílčích vzorků tvořících směsný vzorek ve vztahu k dané heterogenitě vzorkovaného materiálu), kvality homogenizace a dělení terénního vzorku a preciznosti stanovení ukazatelů zúčastněnou laboratoří bylo provedeno porovnáním výsledků stanovení vzorku č.6 a vzorku č. 7.

Odhad relativní chyby výsledku (RSD) byl vypočten z **rozpětí výsledků zkoušek – R**, tj. rozdílu výsledku stanovení vzorku 2 a vzorku 3 provedených danou laboratoří podle vztahu:

$$RSD_i = k_n R_i / \text{aritmickým průměrem dvojice výsledků}$$

kde i – je označení laboratoře

Hodnota k_n pro $n = 2$ je $k_2 = 0,8862$.

V tabulce 10 jsou uvedeny hodnoty odhadu relativní směrodatné odchylky stanovení vzorku 6 a vzorku 7 pro jednotlivé ukazatele a laboratoře.

Tabulka 10: Hodnoty odhadu relativní směrodatné odchylky stanovení vzorku č. 6 a vzorku č.7 pro jednotlivé ukazatele a laboratoře

Hodnocení vhodnosti použitého schématu vzorkování, kvality homogenizace a dělení terénního vzorku a preciznosti (opakovatelnosti) analytických stanovení						
ukazatel	označení laboratoře	1	2	3	4	5
	jednotka					
naftalen	%	9,2%	35,4%	30,3%	0,0%	9,4%
fenanthren	%	19,6%	10,0%	4,7%	14,6%	1,7%
anthracen	%	23,2%	11,8%	5,5%	12,4%	6,4%
fluoranthren	%	16,7%	5,3%	3,8%	10,5%	0,5%
pyren	%	12,3%	7,9%	1,9%	11,3%	5,0%
benzo(a)anthracen	%	38,3%	2,0%	7,9%	7,7%	4,8%
chrysen	%	25,9%	7,5%	9,1%	8,8%	2,3%
benzo(b)fluoranthren	%	45,7%	3,0%	5,6%	3,5%	1,3%
benzo(k)fluoranthren	%	34,3%	3,2%	15,3%	4,3%	0,4%
benzo(a)pyren	%	42,3%	3,5%	1,7%	4,7%	2,3%
indeno(1,2,3-cd)pyren	%	25,5%	28,0%	32,1%	5,5%	9,6%
benzo(g,h,i)perylene	%	43,6%	4,0%	8,3%	0,0%	0,8%
suma 12 PAU (odpad)	%	28,0%	6,0%	1,7%	7,7%	0,6%

	odchylka <10%
	odchylka 10% až 30%
	odchylka >30%

Parametr relativní směrodatné odchylky zahrnuje širokou paletu potenciálních zdrojů nejistoty stanovení výsledků, které souvisejí s kvalitou návrhu vzorkovacího schématu, aby dostatečně

respektovalo vnitřní heterogenitu materiálu ve vzorkovaném objektu, s kvalitou homogenizace a zmenšování vzorku a s činností laboratoře (úprava zkušební vzorku, extrakce a vlastní stanovení). Z těchto důvodů nelze udělat z výsledků tabulky 10 žádné konkrétní závěry a identifikovat konkrétní zdroje chyb mezi dvojicemi stanovení.

Závěr

Doškolovací seminář manažerů vzorkování odpadů se konal dne 2. 11. 2017 ČOV Velké Meziříčí – zařízení organizace Vodárenská akciová společnost a.s. a byl zaměřen na ověřování postupů odběru vzorků a laboratorních stanovení mikrobiologických ukazatelů a polycyklických aromatických uhlovodíků v kalech z čištění komunálních odpadních vod.

V rámci doškolovacího semináře se uskutečnilo testování polycyklických aromatických uhlovodíků 5 laboratoří, které prováděly stanovení PAU kalu a v certifikovaném referenčním materiálu. Výsledky porovnání jsou uvedeny v předchozí části vyhodnocení.

Závěrem chceme poděkovat pracovníkům společnosti Vodárenské akciové společnosti, a.s. za umožnění realizace doškolovacího semináře na jejich pracovišti, za pomoc při organizaci a zejména za vytvoření výborných pracovních podmínek v průběhu celého semináře a také všem participujícím laboratořím za účast a za jejich přínos při trvalém zvyšování kvality analytických výsledků.

Zpracoval dne 22.12.2017

Petr Kohout

Příloha: Osvědčení o jakosti materiálu pro kontrolu jakosti (QCM)

Osvědčení o jakosti

Materiál pro kontrolu jakosti (QCM) – METRANAL™ 7:

Matrice: Čistírenský kal 2 z komunálního odpadu
práškový materiál, velikost zrna < 100 µm

Materiál je primárně určen pro pravidelnou interní kontrolu jakosti při stanovení PAU, PCB (tj. ověřování, zda je analytický systém ve stavu statistické regulace) a pro externí kontrolu jakosti (např. pro mezilaboratorní porovnávání); není určen pro zajištění návaznosti měření a kalibrační účely.

Analyt	Koncentrace (µg/kg)*	Nejistota (µg/kg)**	Analyt	Koncentrace (µg/kg)*	Nejistota (µg/kg)**
antracen	101	19	PCB-28	20,8	4,1
benzo(a)antracen	695	140	PCB-31	15,9	3,2
benzo(b)fluoranten	642	153	PCB-52	12,6	2,5
benzo(k)fluoranten	308	60	PCB-77	2,1	0,4
benzo(g,h,i)perylen	529	119	PCB-101	31,9	6,4
benzo(a)pyren	444	106	PCB-110	20,1	4,2
dibenzo(a,h)antracen	63	12	PCB-118	16,6	3,4
fluoranten	1553	385	PCB-138	67,5	13,5
chrysen	758	147	PCB-149	52,3	10,5
indeno(1,2,3-cd)pyren	401	74	PCB-153	70,7	14,1
fenantren	959	184	PCB-163	18,6	3,8
pyren	1368	320	PCB-170	29,9	6,0
			PCB-180	60,8	12,2
			PCB-187	28,6	5,7
			PCB-194	11,3	2,3

* Vztáženo na suchou hmotnost při 40°C

** Rozšířená kombinovaná nejistota (k+2)