



LEARNING TOXICOLOGY
THROUGH OPEN EDUCATIONAL
RESOURCES

KVALITA ŽIVOTNÍHO PROSTŘEDÍ – MONITOROVÁNÍ VOD

Camelia DRAGHICI, Ileana MANCIULEA

Transylvánská Universita v Braşově

c.draghici@unitbv.ro, i.manciulea@unitbv.ro



Erasmus+

This work is licensed under a Creative
commons attribution – non commercial 4.0
international license



1. ÚVOD

Níže uvedená prezentace je součástí modulu 6, tématu 4, a poskytuje další informace týkající se 2. lekce.

Tato lekce / tento kurz prezentuje:

- Konkrétní požadavky na odběr a předúpravu vzorků vody
- Normované analytické metody dostupné k stanovení znečišťujících látek přítomných ve vodách
- Předpisy EU týkající se posuzování kvality vod

Po absolvování kurzu budou studenti schopni:

- popsat způsoby, jimiž lze stanovit ukazatele kvality / znečišťující látky přítomné ve vodách.
- využívat dostupné předpisy obsahující ukazatele kvality přírodních vod a dostupné analytické metody.

2. ODBĚR VZORKŮ PRO MONITOROVÁNÍ KVALITY VOD

Vzorky zajímavé z hlediska monitorování

Z hlediska monitorování kvality vod jsou jako typ vzorků zajímavé přírodní vody, a to jak podzemní vody (někdy také sedimenty), tak povrchové vody, včetně tekoucích vod (od pramenů až po velké řeky), stejně jako jezera, moře, oceány, či dokonce ledovce.

Zvláštní kategorií jsou brakické a pobřežní vody, a to vzhledem k mezinárodním důsledkům znečištění těchto vod.

Odpadní vody, tedy kapalné emise uvolňované do životního prostředí, jsou pro tento kurz méně zajímavé.

Reprezentativnost vzorků vod

Je známo, že je nutné zajistit reprezentativnost vzorků vod. Složení povrchových a podzemních vod se může měnit v závislosti na ročním období (suché nebo vlhké), nedávných srážkách (ředění znečišťujících látek) a spotřebě vody.

Složení povrchových vod také závisí na průtoku vodního proudu nebo na stratifikačním jevu, který se vyskytuje v oceánech, mořích a hlubokých jezerech, nebo když se stékají dva vodní proudy, zejména když sladké vody vtékají do slaných vod.

Množství vzorku vody

Množství vzorku povrchových a podzemních vod musí být dostatečné pro laboratorní analýzu a pro splnění požadavků na zkoušky zajištění kvality a kontroly kvality (QA/QC). Obvykle se odebírá až 20–40 litrů vody.

Nástroje pro odběr vzorků vody

Z hlediska konzervace vody jsou velmi důležité nástroje pro odběr vzorků, odměrné lahve, kdy se pro různé vzorky vody používají různé nádoby či lahve:

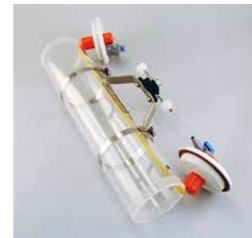
- K stanovení organických sloučenin se používají bezbarvé, chemicky odolné lahve (pyrexové sklo) (obrázek 1.a).
- K stanovení anorganických sloučenin se používají polyethylenové nádoby (obrázek 1.b).
- K odběru vzorků podzemních vod jsou zapotřebí speciální trubky (obrázek 1.c) s hadicemi peristaltických a ponorných čerpadel.



a.



b.



c.

Obrázek 1. Nádoby používané k odběru vzorků vod: a. pyrexové sklo; b. polyethylenové lahvičky; c. trubky k odběru vzorků.

Techniky přípravy vzorků

Techniky přípravy vzorků již byly prezentovány v modulu 6, tématu 3, lekci 2.1.

Pro tuto lekci byly vybrány dva příklady přípravy vzorků vod:

- vzorky určené pro stanovení *kationtů těžkých kovů* rozpuštěných ve vodách se předupravují na základě: srážení, iontové výměny nebo chelatace a extrakce;

- vzorky určené pro analýzu *částečně těkavých a netěkavých organických sloučenin* se předupravují na základě: používá se extrakce kapalina-kapalina nebo extrakce na pevnou fázi.

3. STANOVENÍ LÁTEK ZNEČIŠŤUJÍCÍCH VODY

Monitorování kvality vody upravují dvě důležité směrnice Evropské unie:

- Směrnice 2000/60/ES, kterou se stanoví rámec pro činnost Společenství v oblasti vodní politiky; tzv. rámcová směrnice o vodách, neboli RSV
- Směrnice 2009/90/ES, kterou se stanoví technické specifikace chemické analýzy a monitorování stavu vod.

Situační monitorování zahrnuje následující indikativní ukazatele:

- indikativní ukazatele pro všechny složky biologické kvality;
- indikativní ukazatele pro všechny složky hydromorfologické kvality;
- *indikativní ukazatele pro všechny všeobecné složky fyzikálně-chemické kvality*, které jsou zajímavé z hlediska tohoto kurzu.

3.1. PARAMETRY KVALITY VOD

Bylo vybráno několik ukazatelů kvality vody, které budou prezentovány. Tabulka 1 uvádí skupiny monitorovaných ukazatelů a jednotky, ve kterých je vyjádřen výsledek monitorování.

Ukazatele jsou podle společných charakteristik rozděleny na:

- ukazatele poskytující informace o *kyslíkových poměrech*: rozpuštěný kyslík, chemická spotřeba kyslíku (COD) a biochemická spotřeba kyslíku (BOD);
- ukazatele poskytující informace o přítomnosti *živin*, které mohou přispět k jevu eutrofizace; živiny jsou třídy látek, které obsahují atomy dusíku (amonný kationt, dusitany, dusičnany, organické sloučeniny dusíku) nebo atomy fosforu;
- ukazatele *slanosti*: dané obecným obsahem aniontů a kationtů;
- kategorie *znečišťujících látek přírodního původu* obsahuje zejména kationty těžkých kovů;
- další relevantní *ukazatele organického původu* zahrnují fenoly, aniontové tenzidy, absorbované organické halogenidy (AOX).

Tabulka 1. Ukazatele kvality vod.

Skupina ukazatelů	Ukazatele kvality vod	Jednotka
kyslíkové poměry	rozpuštěný kyslík, chemická spotřeba kyslíku (COD), biochemická spotřeba kyslíku (BOD)	mg O ₂ /l
živinové podmínky (přispívají k eutrofizaci)	amonný kationt (NH ₄ ⁺), dusičnany (NO ₂ ⁻), dusitany (NO ₃ ⁻), celkový dusík (N)	mg N/l
	fosforečnany (PO ₄ ³⁻), celkový fosfor (P)	mg P/l
	chlorofyl A	µg/l
slanost (obecné ionty)	vysušený zbytkový filtrát při 105 ⁰ C, chloridy (Cl ⁻), sírany (SO ₄ ²⁻), Ca ²⁺ , Mg ²⁺ , Na ⁺	mg/l
znečišťující látky přírodního původu	celkový Cr (Cr ³⁺ , Cr ⁶⁺), Cu ²⁺ , Zn ²⁺ , As ³⁺ , Ba ²⁺ , Se ⁴⁺ , Co ³⁺ , Pb ²⁺ , Cd ²⁺ , celkové Fe (Fe ²⁺ , Fe ³⁺), Hg ²⁺ , celkový Mn (Mn ²⁺ , Mn ⁷⁺), Ni ²⁺	µg/l
další relevantní ukazatele	fenoly, aniontové tensidy, absorbované organické halogenidy (AOX)	µg/l

Vedle ukazatelů chemické kvality stanovených nařízeními Evropské unie existují další kategorie, které jsou zajímavé pro studie monitorování kvality vod prováděné v rámci výzkumných projektů, pro účely výzkumného monitorování. Tyto znečišťující látky spadají do různých kategorií:

- rozpustné a nerozpustné sloučeniny (suspenze);
- anorganické a organické sloučeniny;
- s nízkou nebo vysokou molekulovou hmotností.

Jsou například rovněž zkoumány organické anionty (octan, mravenčan) a perzistentní organické znečišťující látky, jako jsou pesticidy, polycyklické aromatické uhlovodíky (PAH) nebo polychlorované bifenylly (PCB).

3.2. ANALYTICKÉ METODY PRO STANOVENÍ PARAMETRŮ KVALITY VOD

Pro všechny ukazatele kvality vod jsou k dispozici normy upravující analytické metody – jedná se o evropské normy (EN) nebo normy řady ISO vydané Mezinárodní organizací pro normalizaci (ISO).

Tabulka 2 představuje výběr norem EN a ISO a související analytické metody, z nichž normy vycházejí při stanovování ukazatelů kvality vod (výběr).

Tabulka 2. Analýza vody – normované metody (výběr).

Ukazatel kvality vod	Norma*	Analytická metoda
rozpuštěný kyslík (DO)	EN 25813:2000/C91:2009	titrační
chemická spotřeba kyslíku (COD)	EN ISO 8467:2001	
biochemická spotřeba kyslíku (BOD)	EN 1899-1:2003	
celkový dusík	EN 25663:2000	
amonný kationt	EN ISO 11732:2005	
kationty Cd, Ni, Cr, Pb, Cu, Co, Zn	EN ISO 15586:2004	atomová adsorpční spektrometrie (AAS)
kationty Ca, Mg	EN ISO 7980:2002	
kationty Hg	EN ISO 12846:2012	
dusičnan	EN ISO 13395:2002	molekulární absorpční spektrometrie (UV-Vis)
dusitan	EN 26777/C91:2006	
celkový kyanid	EN ISO 14403-1:2012	
celkový fosfor	EN 6878:2005	
aniontové tenzidy	EN 903:2003	
Br ⁻ , Cl ⁻ , F ⁻ , dusičnan, dusičnan, fosforečnan, síran	EN ISO 10304-1:2009	kapalinová chromatografie (LC / IC)
Li ⁺ , Na ⁺ , NH ⁴⁺ , K ⁺ , Mn ²⁺ , Ca ²⁺ , Mg ²⁺ , Sr ²⁺ , Ba ²⁺	EN ISO 14911:2003	
adsorbované organické halogenidy (AOX)	EN ISO 9562:2005	plynová chromatografie (GC)

Například titrační metody se používají ke stanovení ukazatelů kyslíku, celkového dusíku či amonných iontů. Kationty těžkých kovů se stanovují atomovou absorpční spektrometrií. Některé anorganické anionty a aniontové tenzidy se stanovují molekulární absorpční spektrometrií UV-VIS. Obecné ionty

(anionty a kationty) lze stanovit kapalinovou chromatografií a iontovou chromatografií, zatímco plynová chromatografie se používá k stanovování adsorbovaných organických halogenidů.

Podobně jako při analýze vzorků ovzduší platí, že kromě normovaných analytických metod, které se podle předpisů používají pro určité parametry kvality vod, jsou v laboratorní praxi dostupné a uznávané také další nenormované analytické metody pro jakoukoli sledovanou znečišťující látku. Obě kategorie analytických metod podléhají validaci metod a akreditaci laboratoří podle normy ISO/IEC 17025:2005 a její nedávné revize ISO/IEC 17025:2017.

Směrnice 2009/90/ES v této souvislosti stanoví, že: Členské státy zajistí, aby veškeré metody analýzy, včetně laboratorních, běžných a online metod, které se používají pro účely programů monitorování chemického stavu vod prováděných podle směrnice 2000/60/ES, byly schváleny a zaznamenány v souladu s normou EN ISO/IEC–17025 nebo jinými rovnocennými normami přijatými na mezinárodní úrovni

Pro ilustraci jsou v tabulce 3 uvedeny příklady analytických metod a technik dostupných pro stanovování těžkých kovů ze vzorků životního prostředí (Draghici 2011).

Tabulka 3. Stanovování těžkých kovů ze vzorků životního prostředí.

Metody a techniky	Symbol	Jednoprvková/víceprvková analýza	Použití
Optické techniky			
atomová absorpční spektrometrie	AAS	jednoprvková/ víceprvková	- široce používaná metoda - normovaná metoda
atomová emisní spektrometrie s indukčně vázaným plasmatem	ICP-AES	souběžná víceprvková	- široce používaná metoda - stopová analýza v oblasti životního prostředí
hmotnostní	ICP-		- široce používaná

spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem	MS		metoda -používá se také k stanovení izotopů
neutronová aktivační analýza	NAA		-většina prvků -některé s omezením (Pb)
atomová fluorescenční spektrometrie	AFS	jednoprvková	-rtuť, arsen a selen
molekulární absorpční spektrometrie			-speciační analýza (Cr, As, Se, Sn, Hg a Pb)
Separační techniky			
plynová chromatografie	GC	souběžná víceprvková	-těkavé nebo tepelně stabilní sloučeniny Hg, Sn, Pb
kapalinová chromatografie	LC		-speciační analýza (Cr, As, Se, Sn, Hg a Pb)
iontová chromatografie	IC		-kovové kationty
kapilární elektroforéza	CE		-kovové kationty -oxoanionty As, Se -organické kovové sloučeniny
Elektrochemické techniky			
elektrochemické techniky		postupná analýza kovových iontů	-speciační analýza (Cr, As, Se, Sn, Hg a Pb)
Biochemické techniky			

imunochemická technika		jednoprvková	-jakákoli znečišťující látká, pro kterou lze vytvořit vhodnou protilátku
---------------------------	--	--------------	---

Všechny tyto metody a techniky se používají ke stanovení sloučenin kovů a polokovů přítomných v různých matricích životního prostředí. Některé z metod jsou použitelné zejména jako jednoprvkové techniky (AAS, AFS, spektrometrie, imunochemické metody), nebo jako souběžné víceprvkové techniky (AAS, ICP-AES, ICP-MS, NAA, GC, LC, IC, CE). Tuto charakteristiku lze v závislosti na obsahu vzorku a analytickém účelu považovat za výhodu, nebo nevýhodu. Některé z metod a technik jsou vhodné k stanovování kationtových nebo oxoaniontových forem těžkého kovu, zatímco jiné jsou vhodné pro organokovové formy. Možná je také speciální analýza konkrétního prvku (kovu). Speciální analýza je důležitá proto, že koncentrace toxických specií je významná při vytváření ekologických norem a norem týkajících se životního prostředí.

Další příklady analytických metod dostupných k stanovování znečišťujících látek z různých matric životního prostředí jsou uvedeny v tabulce 4, která obsahuje separační techniky používané k analýze pesticidů. Tabulka znázorňuje zájem o validaci metod nejen u běžných laboratoří, ale také u výzkumných laboratoří, a proto rovněž prezentuje výběr validačních kritérií, která byla použita ve výzkumné publikaci (Draghici, 2013).

Tabulka 4. Stanovování pesticidů ze vzorků životního prostředí.

	Pesticidy	Matrice	Analytická	Validační kritéria
--	-----------	---------	------------	--------------------

			separační technika	Selektivita	Opakovatelnost	Průběžná přesnost	Výtěžnost	Linearita	LOD	LOQ	Robustnost
1	hexazinon, tebuthiuron, diuron	půda	HPLC-UV		√	√	√	√	√	√	
2	heterocyklické insekticidy	voda (vodovod ní, jezerní)	HPLC- DAD		√		√	√	√		
3	fungicidy; karbamáty; organofosfor	kal	LC-MS	√	√		√	√	√	√	
4	pesticidy	povrchov é a podzem ní vody	GC-MS		√	√	√	√	√	√	
5	procymidon	půda	GC-MS		√		√	√	√	√	
6	organofosfáty	voda	GC-MS		√		√	√	√	√	√
7	dimethomorf	půda	GC-ECD		√		√	√	√	√	
8	fenpropidin	půda	LC- MS/MS; GC-MS				√	√	√		
9	diafenthiuron	půda	HPLC-MS				√	√	√		

Zkratky: GC-ECD – plynová chromatografie s detektorem elektronového záchytu; GC-MS – plynová chromatografie s hmotnostní spektrometrií; HPLC-UV – vysokoúčinná kapalinová chromatografie s UV detekcí; HPLC-DAD – vysokoúčinná kapalinová chromatografie s detekcí diodovým polem; LC-MS – kapalinová chromatografie s hmotnostní-spektrometrií; LC-MS/MS – kapalinová chromatografie s tandemovou hmotnostní spektrometrií.

Všechny tyto analytické techniky se používají jako normované metody, nenormované metody, případně v laboratorně vyvinutých metodách.

ODKAZY



This work is licensed under a Creative
 commons attribution – non commercial 4.0
 international license

1. Chunlong C.Z., Fundamentals of Environmental Sampling and Analysis, John Wiley & Sons, Hoboken NJ, USA, 2007.
2. Colbeck, I., Draghici, C., Perniu, D., (Eds), Environmental Pollution and Monitoring, in EnvEdu series, ISSN 1584-0506, ISBN 973-27-1169-8, Romanian Academy Press, Bucharest, 2003.
3. Draghici, C., Jelescu, C., Dima, C., Coman, Gh., Chirila, E., Heavy Metals Determination in Environmental and Biological Samples, in Simeonov, L.I., Kochubovski, M.V., Simeonova, B. G. (Eds.), Environmental Heavy Metal Pollution and Effects on Child Mental Development, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 2011, 145-158.
4. Draghici, C., Galan, E., Stoian, M.G., Method Validation for Pesticides Identification, in Simeonov, L.I., Kochubovski, M.V., Simeonova, B. G. (Eds.), Environmental Security Assessment and Management of Obsolete Pesticides in Southeast Europe, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 2013, 365-380.
5. Patnaik P., Handbook of Environmental Analysis, 2nd Edition, CRC Press, Taylor and Francis Group, Boca Raton FL, USA, 2010.
6. Directive 2000/60/EC establishing a framework for Community action in the field of water policy;
7. Directive 2009/90/CE establishing the technical specifications for chemical analysis and monitoring of water status.
8. <https://www.en-standard.eu/search/?q=water%20quality>
9. <https://www.eurachem.org/index.php/news/newsarts/230-nws-iso17025-2017>
10. <https://www.youtube.com/watch?v=dH1Kf7gtrBw>



**VNIVERSIDAD
D SALAMANCA**

CAMPUS OF INTERNATIONAL EXCELLENCE



ALMA MATER STUDIORUM
UNIVERSITA DI BOLOGNA



South-Eastern Finland
University of Applied Sciences

U. PORTO



**Universitatea
TRANSILVANIA
din Braşov**



**UNIVERZITA
KARLOVA**



ИКИТ

<https://toxoeer.com>

Project coordinator: Ana I. Morales
Headquarters office in Salamanca.
Dept. Building, Campus Miguel de Unamuno, 37007.
Contact Phone: +34 663 056 665