

KUDY SE UBÍRÁ ANALYTIKA PITNÉ VODY?

MUDr. František Kožíšek, CSc. ^{1,2)}

¹⁾ Státní zdravotní ústav, Šrobárova 48, 10042 Praha 10, e-mail: voda@szu.cz

²⁾ 3. lékařská fakulta UK, Ústav obecné hygieny, Ruská 87, 10000 Praha 10

ÚVOD

Když ve druhé polovině 19. století vstupovalo vodárenství do svého „novověku“, způsobeného jak velkým technickým rozvojem té doby, tak i zavedením první řízené úpravy vody (písková filtrace), přidali se i hygienici se svými novými mikrobiologickými a epidemiologickými poznatky o tom, že pitnou vodou se mohou přenášet někteří původci infekčních chorob, a základy ověřování zdravotní nezávadnosti vody byly na světě. Vedle přibližně stálého okruhu několika provozně-technických ukazatelů se počet „hygienických ukazatelů“ postupně zvyšoval, od druhé poloviny 20. století téměř exponenciálně, a navíc už nešlo o odbornou úvahu, co a kde vyšetřovat, ale o zákonem stanovenou povinnost.

Připočteme-li k tomu otevřenost koloběhu vody, skutečnost, že na celém světě je dnes uváděno do oběhu asi 120 tisíc chemických látek, a nebývalý rozmach analytických technik (chromatografie, hmotnostní spektrometrie ad.), které jsou schopné kvantitativně ve vodě stanovit stále větší počet látek ve stále nižší koncentraci, nepřekvapí nás hlasy některých vystrašených spotřebitelů, že současný rozsah cca 60 rutinně sledovaných látek v pitné vodě je nedostatečný a nedokáže zaručit její bezpečnost.

Rozšiřovat spektrum sledovaných látek v povinných rozborech by samozřejmě šlo, ale ne donekonečna, a uvážíme-li, jaké by to mělo ekonomické následky a že stejně by to nemuselo všechny spotřebitele (a možná ani hygieniky) uspokojit, docházíme k závěru, že obor kontroly kvality vody se dostává na rozcestí a musí hledat správnou cestu, kudy se bude ubírat dál.

Účelem tohoto příspěvku je poukázat na trendy, které další směřování kontroly a analytiky pitné vody v současné době předurčují.

HISTORICKÝ VÝVOJ

Aby bylo možné pochopit, kam analytika pitné vody směřuje a co formovalo její současnou podobu, je nutné alespoň krátce nahlédnout, odkud vyšla a jakou cestou se během posledního století ubírala.

Počátky – 19. století

Koncem 19. století byl navržen první ucelený soubor ukazatelů kvality a nezávadnosti pitné vody, který sice odpovídal tehdejšímu omezenému toxikologickému poznání, nicméně se dá konstatovat, že pokrýval hlavní rizika, která tehdy ve vztahu k pitné vodě existovala. Vedle již dříve používaných stanovení chemických součástí vodě vlastních a charakterizujících vodu z hlediska užitného či organoleptického (např. tvrdost, železo, mangan či sírany), se pozornost zaměřovala především na indikátory fekálního znečištění (dusičnany, amonné ionty, chloridy, oxidovatelnost; později, okolo 1. světové války, koliformní bakterie) a indikátory účinnosti úpravy vody čili filtrace a

později i dezinfekce (počty kolonií, barva a zákal). Až na počátku 20. století přibyl první toxikologický ukazatel – olovo.

Protože hygienici si byli tehdy vědomi omezených analytických možností jakož i přirozeně omezené vypovídací schopnosti výsledků rozborů, zdůrazňovali nutnost **místního šetření** jako nedílné součásti posuzování. Pod tímto termínem se rozumělo ohledání terénu povodí, zjištění možných zdrojů fekálního, popř. jiného znečištění, posouzení existující ochrany zdroje včetně filtrační schopnosti půdy apod. Proto posudek o vyšetření nezávadnosti vody tehdy obsahoval (tj. kombinoval) nejen výsledky chemického a bakteriologického laboratorního rozboru, ale i poznatky získané místním šetřením, jak připomínal zakladatel moderní české hygieny, prof. Kabrhel: *„...správný posudek bez takového lokálního vyšetření vůbec není myslitelný a lokální šetření mnohdy teprve dá na ruku způsob a cestu, jakým chemické a bakteriologické zkoumání se brátí musí, jestliže ku správnému posudku se má dospěti...“* [1].

Rozvoj – 20. století

Přístup k hodnocení bezpečnosti pitné vody, založený na kombinaci místního šetření a laboratorního vyšetření vody, se ve středoevropském prostoru (a nejen zde) jako samozřejmost udržel po celou první polovinu 20. století, i když nebyl nijak legislativně zakotven.

První závazné hygienické požadavky na jakost pitné vody byly u nás vydány v roce 1958 s účinností od 1.7.1959 a to formou normy ČSN 56 7900 Pitná voda. I když se tato norma připravovala více než 5 let, její konečné vydání zřejmě souvisí s vydáním prvních „standardů“ Světové zdravotnické organizace (WHO) pro kvalitu pitné vody [2], které ale byly respektovány jen částečně, protože se zde uplatňoval vliv sovětských norem.

Úvodním a základním ustanovením ČSN 56 7900 bylo: *„Zda určitá pitná voda těmto požadavkům vyhovuje, je nutné stanovit jednak **vyšetřením místním**, jednak **vyšetřením laboratorním**.“* Obdobně formulovaný požadavek se pak objevil i ve všech následných novelách této normy (v ČSN 83 0611 Pitná voda, platné od roku 1964 do konce roku 1990, a v ČSN 75 7111 Pitná voda, platné v letech 1991-2000).

Přes existenci požadavku na místní šetření se však od 70. let stále více prosazoval trend jednostranně zaměřený na laboratorní vyšetření. S dokonalejšími technologiemi vodárenské úpravy a přesnějšími laboratorními analytickými metodami, doprovázenými rostoucím počtem ukazatelů jakosti pitné vody (popř. se zpřísnováním limitních hodnot), se začalo mezi hygieniky (a někdy i mezi výrobci vody) šířit přesvědčení, že legislativní stanovení ukazatelů jakosti pitné vody s občasným laboratorním vyšetřením vody dokáže automaticky a samo o sobě zajistit potřebnou jakost distribuované vody. To postupně vedlo k stále většímu podceňování důležitosti místního šetření a obecně k podceňování preventivního přístupu, což se nakonec promítlo i do současné legislativy. Přetrvávající výskyt epidemií způsobených pitnou vodou, a to i ve vyspělých zemích [3], však ukázal, že taková představa je mylná.

Záhy po zavedení prvních ukazatelů kvality vody se ukázala potřeba standardizovat metody pro jejich analýzu. Částečně šlo o způsob předávání základního know-how nově začínajícím laboratorům, částečně to bylo vyjádřením správné (ve své době nejlepší dostupné) laboratorní praxe a konečně později to byla potřeba vzájemné porovnatelnosti výsledků z různých laboratoří, zejména po zavedení závazných požadavků na kvalitu vody (v USA již od roku 1914). První standardní metody pro analýzu vody byly vydány již v roce 1905 v USA [4] – tyto *Standard Methods of Water Analysis*, pravidelně aktualizované, patří dodnes k základnímu vyhledávanému

referenčnímu zdroji v analýze vod. Přehled schválených metod obsahovaly také již zmíněné standardy WHO [2], které již začínají u chemické analýzy pracovat s pojmy „přesnost“ a „správnost“.

V tuzemských podmínkách můžeme za první oficiální standard považovat *Jednotné analytické metody* [5] z počátku 50. let, později několikrát aktualizované Institutem hygieny a epidemiologie, a od 70. let následované soustavou československých norem řady 83052x, od 90. let pak soustavou českých technických norem a odvětvových technických norem vodního hospodářství řady 7573xx, 7577xx a 7578xx. To se ale již dostáváme do 21. století a tedy období, kdy tyto normy již nejsou přímo závazné.

Současnost

Současná „pravidla hry“ určuje zákon o ochraně veřejného zdraví [6] a jeho prováděcí vyhláška [7], které sice vycházejí z příslušné evropské směrnice [8], ale obsahují řadu ustanovení jdoucích nad její rámec, což směrnice připouští a čehož využila asi polovina členských zemí EU. Podle uvedeného zákona jsou (právnícké i fyzické) osoby, které dodávají pitnou vodu veřejnosti, povinny zajistit, aby dodávaná voda měla požadovanou kvalitu, kterou musí v předepsané četnosti a rozsahu kontrolovat – a to výhradně prostřednictvím laboratoře, která je k tomuto účelu akreditována, autorizována nebo je držitelem osvědčení o správné činnosti laboratoře. Při odběru vzorků se má sice postupovat podle metod obsažených v technických normách, na které vyhláška [7] odkazuje, ale na samotný odběr se požadavek akreditace či autorizace nevztahuje.

Kvalita pitné vody je definována ve vyhlášce [7] prostřednictvím souboru ukazatelů: 6 mikrobiologických, 3 biologických (mikroskopických) a 52 fyzikálně-chemických.

Pro stanovení mikrobiologických a biologických ukazatelů se mohou použít pouze předepsané, „uzanční“ metody, které jsou buď přímo popsány ve vyhlášce [7] nebo opět v technických normách, na které vyhláška odkazuje. Důvodem je, že limitní hodnoty jsou vztaheny k určité metodě, zatímco použití jiných metod obvykle poskytuje částečně či úplně odlišné výsledky. Mikrobiologické metody jsou založeny na membránové filtraci s klasickou kultivací bakterií na růstovém médiu se stanoveným složením, pouze pro stanovení koliformních bakterií a *E.coli* je povolena ještě alternativní metoda, která je sice také v podstatě kultivační, ale dále založená na průkazu definovaného substrátu a na kvantifikaci pomocí metody MPN (most probable number). I když tato metoda poskytuje podobné výsledky, není zcela srovnatelná s klasickou kultivační metodou.

Jiná je situace u požadavků pro stanovení fyzikálně-chemických ukazatelů – zde lze použít jakékoli analytické metody, pokud splňuje vyhláškou definované požadavky na pravdivost, přesnost a mez detekce pro daný ukazatel. Spektrum nejčastěji používaných metod ukazuje tabulka 1. Pro stanovení pachu a chuti vody se používá senzorická zkouška, přičemž posuzovatel by měl být školen v senzorické analýze.

Protože zmíněná vyhláška požaduje, aby vzorky vody byly odebírány na kohoutku u spotřebitele, používá se následující model: odběr vzorku – transport do laboratoře – analýza vzorku v laboratoři. Výjimkou je stanovení volného chloru a ozonu, které je nutné provádět hned při odběru vzorků, ale někteří vzorkaři stanovují na místě také pH, konduktivitu, pach a chuť. Jinou výjimkou, z místa odběru, představuje 15 ukazatelů, u kterých se nepředpokládá, že by se jejich koncentrace mohla během distribuce mezi úpravnou a místem spotřeby zvyšovat (např. dusičnany, sírany, arsen, pesticidy ad.), a pro které vyhláška připouští odběr vzorků kdekoli v distribuční síti za výstupem z úpravy.

Tabulka 1. Přehled nejčastěji používaných metod pro fyzikálně-chemický rozbor pitné vody a stanovení pachu a chuti

| Ukazatel | Používané metody |
|---|--|
| <i>Konduktivita, pH</i> | potenciometrie |
| <i>Barva, zákal, absorbance, kyanidy, celkový organický uhlík (TOC)</i> | spektrofotometrie |
| <i>Chemická spotřeba kyslíku (CHSK)</i> | Titrace |
| <i>Volný chlor, ozon</i> | Spektrofotometre (na místě) |
| <i>Amonné ionty, sírany, chloridy, dusičnany, dusitany, fluoridy, bromičnany, chloristany</i> | titrace, spektrofotometrie, IEC (iontová chromatografie), elektroforéza / izotachoforéza |
| <i>Kovy</i> | AAS, ICP, titrace (např. Ca), spektrofotometrie (např. Mn, Fe) |
| <i>Organické látky</i> | GC-ECD, GC-FID, GC-MS, HPLC-UV |
| <i>Pach, chuť</i> | senzorické zkoušky |

Vedle toho musí výrobce pitné vody podle zákona o vodovodech a kanalizacích [9] provádět kontrolu vody surové, upravované i vyrobené, ale tato kontrola vychází z výše uvedeného modelu s koncovkou v laboratoři. Mnozí výrobci však na úpravně používají „dobrovolně“ (tuto dobrovolnost bych označil za poznanou provozní nutnost vycházející ze správné výrobní praxe) on-line stanovení některých vybraných ukazatelů jako pH a volný chlor nebo nověji i zákal a absorbanci, které díky okamžité zpětné vazbě umožňují technologii úpravy skutečně řídit.

A konečně, po vzednutí hrozby terorismu po roce 2001 zavedli někteří provozovatelé na úpravně vody jednoduchý on-line biologický systém v podobě průtočného akvária s rybí osádkou, bohužel bez automatického sledování chování ryb.

NOVÉ TRENDY V MONITOROVÁNÍ PITNÉ VODY

Uvážíme-li vývoj monitorovacích technologií a analytické instrumentace během uplynulých cca 10 let a dáme-li ho do vztahu k výrobě a kontrole pitné vody, můžeme pozorovat některé trendy, kterými se tato oblast ubírá. Zhodnocení těchto trendů [10] bylo provedeno v rámci evropského projektu TECHNEAU [11]. Pochopit dobře tyto trendy ovšem nelze bez pochopení změny paradigmatu, ke kterému v oblasti zabezpečení kvality pitné vody nedávno došlo.

WHO si již na přelomu 80. a 90. let uvědomila, že hodnocení jakosti či zdravotní nezávadnosti pitné vody založené výhradně na výsledcích laboratorního rozboru je odborně neudržitelný přístup a začala zdůrazňovat význam hygienického šetření (sanitary inspection) jako klíčového prvku zajištění kvality vody, který nutně doplňuje rozbor vody, protože poskytuje informaci o příčině a/nebo perspektivě možného rizika a umožňuje volbu nejvhodnějšího nápravného opatření. V roce 1994 navrhuje nizozemský mikrobiolog A. Havelaar [12] zavést koncept HACCP (Hazard Analysis and Critical Control Points čili Analýza rizik a kritické kontrolní body), který se předtím osvědčil a byl již řadu let povinně používán při výrobě potravin, také při výrobě pitné vody. Tento návrh se ve světě dočkal značného ohlasu a po deseti letech odborných příprav byla na mezinárodní úrovni oficiálně přijata nová strategie dodávky nezávadné

pitné vody, když se – pod označením „water safety plans“ (plány pro zajištění bezpečného zásobování vodou) – stala v roce 2004 součástí nového vydání *Doporučení pro kvalitu pitné vody* [13], což je klíčový dokument WHO, který při tvorbě národní legislativy respektuje většina zemí světa. Očekává se, že nový koncept se při nadcházející revizi stane součástí evropské směrnice o pitné vodě [8].

Tato strategie vychází z předpokladu, že chceme-li mít jistotu o vyhovující kvalitě pitné vody a její bezpečnosti, nelze se spoléhat, jak je dnes obvyklé, na občasnou kontrolu (rozbor) vody, která je podle množství vyráběné vody více či méně častá, ale nikdy ne nepřetržitá, a v průměru připadá 1 litr zkontrolované vody na několik set milionů litrů vyrobených a dodaných do sítě. Chceme-li mít skutečně jistotu a důvěru v kvalitu vody, musíme mít pod kontrolou celý výrobní proces pitné vody; počínaje přehledem o všech rizikových aktivitách v okolí (povodí) zdroje surové vody, přes úpravu a distribuci vody, až po kohoutek spotřebitele. Každý výrobce či distributor pitné vody by si měl udělat nebo nechat udělat analýzu rizik svého systému zásobování vodou (ochranné pásmo – zdroj – úprava – distribuce) a na základě této analýzy vypracovat plán zajištění bezpečného zásobování pitnou vodou ¹, ve kterém budou identifikována všechna riziková místa, způsoby jejich kontroly a omezování rizik, potřebná preventivní, průběžná i nápravná opatření atd.

Mít průběžnou kontrolu nad celým systémem zásobování znamená mít aktuální (= okamžitou) informaci o změnách kvality surové vody (především u povrchových vod), o účinnosti všech technologických kroků úpravy vody a také o případných změnách kvality v distribuční síti, která umožní provozovateli rychle reagovat na změněnou situaci (např. dočasně přerušit odběr surové vody nebo změnit dávkování chemikálií při úpravě) a tak ochránit spotřebitele před dodávkou závadné nebo nejakostní vody. K tomu jsou zapotřebí mít rychlé, dostatečně citlivé a spolehlivé monitorovací a analytické nástroje, které by ale zároveň měly být co nejjednodušší na obsluhu a – pokud možno i levné.

Vedle těchto nástrojů, které můžeme převážně zahrnout do tzv. systémů rychlého/časného varování, roste také zájem o analytické metody, které jsou schopné stanovit stále větší počet biologických i chemických kontaminantů.

SLEDOVÁNÍ CHEMICKÝCH LÁTEK A FYZIKÁLNÍCH VLASTNOSTÍ

U stanovení základních chemických ukazatelů jako teplota, pH, konduktivita či alkalita, ale také u rutinního stanovení klasických vodních kationtů a aniontů (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cl^- , NO_3^- , SO_4), můžeme pozorovat trend automatizace (robotické systémy, průtokové analyzátoři apod.), která zrychluje analýzu, snižuje množství lidské práce a umožňuje přímý export dat do laboratorních informačních systémů.

Zavedení detekčních metod na bázi hmotnostní spektrometrie vedlo k významnému pokroku ve spolehlivosti měřených dat a spojením kapalinové chromatografie a hmotnostní spektrometrie (HPLC-MS) se otevřela cesta ke stanovení stopových koncentrací mnoha nových chemických látek, včetně těch, jejichž struktura má polární charakter a které proto – vzhledem ke své obtížné odstranitelnosti konvenčními technologiemi úpravy vody – představují pro vodárny zvláštní riziko. Mělo by být ale posouzeno, zda pro všechny ve vodě stopově se vyskytující látky musí být rutinně používány metody s tak nízkým detekčním limitem (např. v řádu nižším než ng/l), zejména pokud jejich toxicita leží v oblasti dávek o několik řádů výše.

¹ Tomuto plánu rozumíme jako zdokonalenému provoznímu řádu, který je „páteří“ všech denních aktivit vodárenské společnosti.

Nejmodernější verze (vysoko účinné) kapalinové chromatografie s hmotnostní detekcí nabízejí možnost analyzovat vzorek vod bez předúpravy vzorku a tak jednak umožňují stanovení analytů, pro které dosud nejsou k dispozici techniky předkoncentrování (vzorku), a na druhou stranu umožňují detekci stále nižších koncentrací jednotlivých látek.

I když poslední vývoj v oblasti plynové chromatografie nebyl tak ohromující jako u kapalinové chromatografie s hmotnostní detekcí, i zde můžeme pozorovat určitá zlepšení. Možnost nástřiku většího objemu vzorku vedl ke zvýšení citlivosti také u GC-MS, což bylo potřeba např. ke stanovení látek typu nitrosaminů, které jsou v poslední době asi nejvíce diskutovanými látkami ze skupiny vedlejších produktů dezinfekce vody. Nové extrakční postupy jako mikroextrakce na tuhou fázi (SPME) nebo sorbční extrakce míchadlem (SBSE) dovolují přesnější stanovení většího počtu analytů a tím, že mohou být snadno napojeny na konvenční GC-MS systémy, se analytický proces může dále automatizovat.

Vedle monitorování surové i upravené pitné vody na přítomnost legislativou předepsaného okruhu látek je stále větší poptávka po identifikaci nových (či dosud neznámých) látek ve vodě a k tomu se opět musí zvolit příslušné nástroje: hmotnostní spektrometry s vysokým rozlišením, hmotnostní spektrometry s TOF detektorem či hmotnostní spektrometr Orbitrap. Nasazení těchto drahých zařízení se očekává především na bližší zkoumání transformačních produktů vznikajících v průběhu úpravy vody, zejména při oxidaci.

SLEDOVÁNÍ MIKROBIOLOGICKÝCH UKAZATELŮ

Klasické kultivační metody založené na průkazu indikátorů fekálního znečištění (enterokoků a *E.coli*) tvoří základ současného ověřování mikrobiologické nezávadnosti pitné vody. Jsou stále – již několik desetiletí – považovány za „zlatý standard“ a to i přesto, že trvá 1-2 dny, než je získán jejich výsledek, a u chlorovaných vod je jejich indikátorová vypovídací schopnost poněkud oslabena, protože některé patogenní mikroorganismy (např. cryptosporidium, giardia či některé viry) jsou vůči chloru rezistentnější než sledované indikátory.

Protože ale také u mikrobiologické analýzy roste tlak na vyvinutí metod, které by poskytovaly výsledek mnohem rychleji, nejlépe ihned, byly v posledních letech činy četné pokusy nahradit kultivační metody molekulárními metodami, např. založenými na polymerázové řetězové reakci (PCR). Jejich rutinní použití při monitorování pitné vody však není v nejbližší době reálné pro nízkou citlivost, detekci i mrtvých buněk (které pro průkaz nezávadnosti vody nejsou relevantní) a nízký stupeň jejich standardizace. V současné době se proto molekulární metody používají pro výzkumné účely nebo jako orientační screeningová metoda pro průkaz ukazatelů, jejichž kultivace je časově velmi náročná (např. legionely) nebo pro detekci agens, kde kultivační metoda neexistuje (některé viry).

Slibnějším nástrojem pro rutinní monitorování se zdá být průtoková cytometrie, která je rychlá a kvantitativní (přímo stanovuje celkový počet buněk) a umožňuje i zjišťování specifických vlastností jako životaschopnost (viability) buněk nebo kvantitativní stanovení jen vybraných buněk (určitých patogenů) pomocí jejich barvení fluorescenčními protilátkami nebo oligonukleotidy. Na podobném principu pracuje i nedávno vyvinutá metoda „FISH“ (fluorescence *in situ* hybridization), která umožňuje rychlou detekci vybraných mikroorganismů ve vodě i v biofilmech.

Předpokládá se však, že i po zavedení těchto nových metod do vodárenské praxe budou nadále vedle sebe existovat s metodami kultivačními.

SLEDOVÁNÍ ÚČINKŮ

Moderní sofistikované analytické postupy umožňují stanovení stále většího okruhu látek, což však ještě nutně neznamená zaručení bezpečnosti. I kdybychom ve vodě stanovili tisíc jednotlivých látek a nalezené koncentrace porovnali s přípustnými limity (kdyby existovaly), nemohli bychom zcela vyloučit, že nebude mít nepříznivé účinky na zdraví. Důvodem není jen možná přítomnost ještě jiné, nestanovené látky, ale především nejasná otázka působení případné směsi látek (byť jsou jednotlivé látky, hodnotíme-li je samostatně bez ohledu na přítomnost ostatních, přítomny v přijatelném množství).

V případě, že existuje podezření na přítomnost neidentifikovaných látek nebo přítomnost více látek, jejichž vzájemný účinek se může potencovat či vést ke vzniku nových rizikových látek, je na místě použít metodu zjišťující účinek čili biologický test, pomocí kterého můžeme odhalit např. buněčnou toxicitu, genotoxicitu či hormonální aktivitu vodního vzorku. Takové testy – tzv. „bioassays“ – mohou detekovat vyšší přítomnost biologicky aktivních látek, aniž bychom znali jejich složení, a jsou tak vhodnou doplňkovou metodou k chemické analýze složek životního prostředí, které často obsahují komplexní směsi látek. Je to vhodná screeningová metoda, i když její spolehlivost a robustnost u environmentálních vzorků jsou dosud předmětem diskuse a upravená pitná voda skrývá další úskalí ve formě nízkého obsahu nutrientů pro některé testovací organismy. Biologické systémy zahrnují buňky (i bakterie), buněčné kultury nebo organismy (řasy, dafnie, měkkýši či ryby).

Vyšetřování mutagenní aktivity vody bylo zahájeno již před více než čtvrtstoletím [14, 15], ale do běžné praxe si cestu nenašlo a použití se omezuje na některé speciální případy jako např. posouzení nezávadnosti nových technologií úpravy vody, při kterých mohou vznikat neidentifikované látky, nebo komplexní posouzení nového zdroje vody. Mnohem širší použití může mít nedávno zahájené vyšetřování hormonální (endokrinní) aktivity vzorků vody, např. systémem CALUX, a to zejména díky mediální publicitě několika málo nálezů, která v mnoha spotřebitelích vyvolává obavy z bezpečnosti pitné vody. Zatímco donedávna se zájem soustřeďoval v podstatě jen na mužské a ženské pohlavní hormony, androgeny a estrogeny, jejichž receptory mohou být aktivovány nebo naopak inaktivovány řadou léků a průmyslově vyráběných látek, v poslední době se pozornost obrací i k dalším steroidním hormonům, které mají důležitou roli v regulaci různých fyziologických procesů: progestiny, glukokortikoidy a thyroïdní hormony. Přehled dostupných biotestů k detekci těchto účinků pro různé typy vod publikovali nedávno Van der Linden a kol. [16] či Sagner a kol. [17].

Byla vyvinuta řada biologických systémů časného varování [18], schopných reagovat na náhlé změny kvality vody v důsledku havárie a úmyslné či přírodou způsobené kontaminace. Při testech jsou organismy vystaveny kontinuálnímu průtoku monitorované vody a její případné účinky na tyto organismy jsou neustále sledovány a vyhodnocovány pomocí senzorů, CCD kamer apod. Měřená data jsou okamžitě počítačově vyhodnocována a při významných změnách sledovaných parametrů (např. spotřeba kyslíku, produkce CO₂, bioluminiscence nebo chování) je obsluha úpravny vody alarmem informována. V zahraničí se na vodárnách asi nejvíce uplatňuje komerčně dostupný systém Daphnia Toximeter, založený na automatickém monitorování pohybu dafnií. Současné biotesty mají detekční limity na úrovni µg/l až mg/l.

KONTINUÁLNÍ SLEDOVÁNÍ KVALITY

K ověření, zda je pitná voda nezávadná, může být za určitých podmínek potřeba rozšířená (mikro)analýza vody a v takových případech jsou potřeba např. dříve zmíněné chromatografické metody. Tyto metody, poskytující výsledek se značnou časovou prodlevou (hodiny, ale spíše dny), však nejsou vhodné pro průběžnou kontrolu procesu výroby vody kde je zapotřebí mít pohotově k dispozici aktuální, nejlépe průběžné informace, které poskytují zařízení na principu on-line monitorování.

Některé již byly zmíněny u biologických testů, ale v praxi se dosud využívá především sledování několika fyzikálně-chemických ukazatelů schopných detekovat náhlé změny v kvalitě surové vody nebo selhání klíčových technologických kroků úpravy vody. K tradičně používaným ukazatelům patří sledování pH, zákalu (často na výstupu z jednotlivých filtrů) a volného chloru. V poslední době se začíná využívat počítání částic, které je mnohem citlivější než zákal [19], dále konduktivita a absorbance (u kterých se sleduje především nečekaná změna hodnot), nověji i ozon a asimilovatelný organický uhlík (pomocí UV/Vis spektrofotometru). Trendem jsou multifunkční zařízení – např. v systému zásobování vodou města Vídně je od zdrojů až po koncové části sítě instalováno více než dvacet automatických monitorovacích zařízení poskytujících on-line výsledky v rozsahu 5 až 10 ukazatelů (zákal, dusičnany, ozon, DOC ad.) na bázi UV/Vis spektrofotometrie [20].

I když poptávka po on-line monitorování organických mikropolutantů je dosud nízká, k dispozici již je automatické zařízení na sledování několika desítek organických látek na úrovni ng/l. Příkladem je zařízení vyvinuté v rámci projektu AWACSS (Automated Water Analyser Computer Supported System), které pracuje na bázi „imunitní reakce“ (látka – protilátka), bylo validováno pro více než 70 látek a je co do přesnosti, opakovatelnosti a reprodukovatelnosti plně srovnatelné s moderními chromatografickými metodami. Jedno měření trvá necelých 18 minut [21].

SLEDOVÁNÍ ORGANOLEPTICKÝCH VLASTNOSTÍ

Barva a zákal, které však lze testovat i pomocí objektivních zkoušek, ale především pach a chuť patří z hlediska spotřebitelů k nejdůležitějším charakteristikám kvality pitné vody. Subjektivní sensorické hodnocení má proto své nezastupitelné místo v rámci monitorování kvality pitné vody. I v této oblasti lze pozorovat dva nové trendy:

- a) Stanovení pachu a chuti již méně provádějí vzorkaři, kterým bylo vštěpováno, že chlorový pach je nedílnou součástí a známkou dobré pitné vody. Stále více ho provádějí při odběru na místě vzorkaři, kteří absolvovali alespoň kurz v orientační sensorické analýze. Samozřejmě stanovení pachu a chuti v laboratoři, např. podle ČSN EN 1622 [22], provádí panel expertů – posuzovatelů v sensorické analýze.
- b) Automatizace zasahuje i do této, na první pohled ryze lidské oblasti. Pro potravinářský průmysl bylo již dříve vyvinuto automatické zařízení nazývané „elektronický nos a jazyk“ [23], které pracuje na principu senzorů a umělé inteligence a bylo nedávno také uzpůsobeno k použití na pitnou vodu. Umí detekovat široké spektrum pachů a chutí s mezí detekce nižší než 1 ng/l. Při porovnání jeho schopností detekovat pachy ve vodě způsobené výluhem pryžových materiálů byla konstatována střední až dobrá korelace s hodnocením výluhu provedeným panelem zkušených posuzovatelů [24]. Podobné zařízení kombinující senzor s chromatografií (SPME-GCMS) umí, na rozdíl od posuzovatelů hodnotících organoleptický vjem sumárně a kvalitativně, stanovit konkrétní látky zodpovědné za pachové či chuťové problémy i kvantitativně. I když široké nasazení tohoto zařízení do vodárenské praxe zatím asi nejde

očekávat, lze si představit jeho využití v laboratořích, které posuzují nezávadnost výrobků pro styk s pitnou vodou, kde je posouzení pachu a chuti výluhu nedílnou součástí zkušebních testů, nebo při výrobě balené vody.

AKREDITACE LABORATOŘÍ

Přirozeností každého vědního oboru je soustavně se rozvíjet a zdokonalovat, ale to ještě neznamená, že veškeré praktické aplikace daného oboru musí nutně držet krok s právě dosaženým vrcholem. Záleží na aplikaci, kde v mnoha případech stačí – na základě odborné rozvahy zohledňující účel a náklady – využít tradičních, relativně jednoduchých a osvědčených postupů. To platí i pro oblast laboratorních činností. Problém může nastat, jestliže se odborné zásady kodifikují legislativně, plošně bez oné zmíněné rozvahy, a jestliže jsou podmínkou vykonávání komerční či jiné existenčně závislé činnosti.

Podle směrnice Rady 98/83/ES musí členský stát zajistit, aby každá laboratoř, ve které se provádějí rozborů vzorků pitné vody za účelem ověření shody s předepsanou kvalitou, „měla systém řízení kvality rozborů, který musí být čas od času kontrolován na laboratoři nezávislou osobou, autorizovanou pro tento účel příslušným orgánem“. Směrnice tedy přímo nepožaduje akreditaci laboratoř a mnohé země EU to také tak nechápou a akreditaci povinně nevyžadují. V ČR je akreditace, autorizace nebo osvědčení o správné činnosti laboratoře pro tyto laboratoře povinná. Její získání pro ně tedy není dobrovolnou odbornou metou, ale nutností, bez které nemohou tuto činnost vykonávat. Požadavky na akreditaci apod. vycházejí z platných ČSN norem [25], který představují odborný vrchol v oblasti systému jakosti v analytických laboratořích a ten je pak plošně vyžadován. Co to s sebou přináší?

Rozšiřující se požadavky související se systémem jakosti nutně vedou k větší a užší specializaci pracovníků laboratoř, protože zvládnutí všech „potřebných“ úkonů akreditovaného analytického procesu zabere stále více času. Tím se jednak cena analýzy zvyšuje, aniž by se někdo na základě analýzy nákladů a přínosů snažil posoudit, zda je ještě únosná, jednak pracovníci laboratoř ztrácejí povědomí o návazných oblastech a zákazníkům sice předávají stále přesnější a spolehlivější výsledky, ale jsou jim stále méně schopni poradit, co výsledky znamenají, čím může být způsoben neobvyklý nález apod., jak vždy bývalo dobrým odborným zvykem. Tendence k centralizaci vede k rušení malých provozních laboratoř a přesouvání analýzy stále dále od místa, kde plní svoji funkci, nehledě k prohlubování rozdělení a vzájemného odcizení pracovníků laboratoř a technologických pracovníků provozu, kterým musí výsledky především sloužit.

Některé úkony související s akreditovanou analýzou se v předepsané četnosti provádějí víceméně formálně, nutnost uspět v mezilaboratorních porovnávacích zkouškách (MPZ) pak vede ke koluzi (tajnému vzájemnému sdělování výsledků mezi některými účastníky MPZ) a falšování výsledků [26]. Lpění na formální stránce systému jakosti někdy podporují i samotné akreditační/autorizační orgány tím, že jsou ochotné potvrdit odbornou způsobilost² také u činností, na které nemají příslušné odborníky – pokud např. vyslaný auditor nerozumí dobře posuzované činnosti (příklad: biochemik jako auditor v hydrobiologické laboratoři), více než na posouzení odborné stránky činnosti se soustřeďuje na formální náležitosti systému a dokumentace.

Paradox povinné akreditace/autorizace analýzy vody pak podtrhuje i skutečnost, že zákon zároveň nevyžaduje akreditovaný/autorizovaný odběr vzorku, takže – v případě

² Akreditace je potvrzení nezávislosti, objektivitu a odborné způsobilosti subjektu pro vykonávání definovaných činností.

odebrání vzorku zákazníkem – se dozorový orgán sice dozví přesné hodnoty vyšetřených ukazatelů, ale nemá už žádnou jistotu, zda vzorek vody skutečně pochází z deklarovaného vodovodu či studny.

Jiným paradoxem pak je neexistence požadavku osvědčování správné výrobní (provozní) praxe při úpravě a distribuci pitné vody, což v některých případech znamená, že se nákladně generují kvalifikované výsledky kvality surové vody, se kterými již dále nikdo na úpravně nepracuje, nebo kvalifikované výsledky kvality upravené vody, které jen dokumentují málo kvalifikovaný přístup obsluhy [27].

POTŘEBY HYGIENIKŮ A VÝROBCŮ PITNÉ VODY

Rozbory pitné vody slouží výrobcům pitné vody a dozorovým orgánům ochrany veřejného zdraví (hygienikům), méně často pak zajímavícím se spotřebitelům a politikům.

Výrobce pitné vody potřebuje mít průběžnou kontrolu nad procesem výroby a distribuce pitné vody a k tomu mu nejlépe slouží okruh 5-10 provozních ukazatelů, které by měly být sledovány na kritických místech systému zásobování, nejlépe on-line nebo relativně velmi často (např. kontrola pachu, chuti a vzhledu vody na vodárně). Kritické body a způsob jejich kontroly (ukazatel a četnost jeho sledování) by měly vycházet z rizikové analýzy systému, resp. z plánu pro zajištění bezpečného zásobování pitnou vodou. K tomu by měla přistupovat občasná kontrola několika málo dalších, zdravotně významných ukazatelů, které jsou pro daný systém prokazatelně nebo potenciálně rizikové, ale které nelze sledovat kontinuálně nebo to není odůvodněné. Je v zájmu výrobce, aby k tomu používané analytické metody byly vhodné a spolehlivé a pravidelná verifikace funkce zařízení (kalibrace ad.) součástí správné provozní praxe. Nemuselo by však jít o akreditované metody.

Za předpokladu fungujícího plánu pro zajištění bezpečného zásobování pitnou vodou by se rozšířený („úplný“) rozbor vody mohl provádět poměrně zřídka a to jako verifikace, že plán byl správně sestaven a je funkční, nebo jako podrobné vyšetřování nového zdroje pitné vody. Využití služeb nezávislé akreditované laboratoře pro úplný rozbor v rámci verifikace plánu je velmi vhodné.

Hygienickému orgán měl rozbor vody přinést původně informaci, zda voda je zdravotně nezávadná a sensoricky přijatelná. Vzhledem k velkým inter-individuálním rozdílům i jiným cestám expozice je stanovení přesné a jednotné hranice mezi nezávadností a závadností pro většinu ukazatelů nemožné, což se řeší použitím řady bezpečnostních faktorů při výpočtu limitní hodnoty, takže ta bývá většinou výrazně posunuta do oblasti nezávadnosti a její překročení třeba i o řád nepředstavuje žádné riziko. Nebo je limitní hodnota některých látek odvozena od možného ovlivnění chuti vody, nikoliv od zdravotního rizika. Současná legislativa však povýšila odbornou úvahu na zákon, učinila všechny limitní hodnoty jakosti pitné vody právně závaznými a vytvořila aparát na jejich vynuovení, kam patří i požadavky na metody. Posláním rozborů tedy přestává být ověření zdravotní nezávadnosti či provozní kontroly, ale ověření dodržování zákona. Z hlediska dozorové praxe je to jistě jednodušší a z hlediska spotřebitele transparentnější, ale vymáhání použití metody pracující s nejistotou 10 % namísto 15 %, když hranice zdravotního účinku leží o dva řády výše než limitní hodnota, je z odborného hlediska přinejmenším sporné.

ZÁVĚR

Kam tedy analytika pitné vody směřuje?

- 1) K větší flexibilitě a adaptabilitě – po zavedení plánů pro zajištění bezpečného zásobování vodou by měla odpadnout současná praxe paušálně definovaných rozsahů a četností rozborů, kde se mnohdy zbytečně sleduje řada pro daný systém nerelevantních ukazatelů. Každý systém zásobování by měl mít na základě analýzy rizik a plánu specificky určen svůj rozsah a četnost rozborů.
- 2) K větší operabilitě – prioritu by měly mít ukazatele a metody, které poskytují okamžitý nebo co nejrychlejší výsledek a umožňují tak výrobcí mít skutečnou kontrolu nad systémem zásobování.
- 3) K použití širšího spektra nástrojů pro kontrolu kvality vody – v rámci validace jednotlivých kontrolních opatření nebo verifikace funkčnosti plánu pro zajištění bezpečného zásobování vodou se budou, třeba jen jednorázově, využívat různé nástroje (metody, testy), které doplňují informaci získanou běžným rozbořem, např. různé biotesty, stanovení běžně nesledovaných látek pomocí nových chromatografických metod či mikroorganismů metodou PCR, průtoková cytometrie ad.
- 4) Ke zvýšení důležitosti posuzování organoleptických vlastností pitné vody – se zvládnutím oblasti zajištění bezpečnosti vody a stále váženějším postavením zákazníků bude nabývat na významu hodnocení pitné vody z hlediska spotřebitelů, zda je pitná voda pro ně skutečně „dobrá k pití“ čili bez sensorických závad, chutná a občerstvující. Sensorická analýza vody bude možná povýšena na úroveň, blížíci se klasickému sommelierství, jak se to již místy prosazuje u balených vod.
- 5) V současné době se však analytika pitné vody také zabývá více sama sebou, směřuje k větší specializaci a automatizaci a, bohužel, také k většímu odcizení praxi a problémům svých zákazníků.

Poděkování

Příspěvek byl zpracován v rámci projektů „TECHNEAU – Technology Enabled Universal Access to Safe Water“ (Evropská komise, 6. rámcový program; kontrakt č. 018320 GOCE) a „Identifikace, kvantifikace a řízení rizik veřejných systémů zásobování pitnou vodou – WaterRisk“ (MŠMT ČR; id. kód 2B06039).

Literatura

1. Kabrhel G. Zásobování vodou a principy posuzování vod pitných. Nákladem vlastním, Praha 1899.
2. International Standards for Drinking Water. WHO, Geneva 1958.
3. Hrudey S.E., Hrudey E.J. Safe drinking water. Lessons from recent outbreaks in affluent nations. IWA Publishing, London 2004.
4. American Public Health Association: Report of Committee on Standard Methods of Water Analysis to the Laboratory Section of the American Public Health Association, Presented at the Havana Meeting, January 9, 1905. Journal of Infectious Diseases, supplement 1 (May 1905): 1-141.
5. Jednotné analytické metody – Část 2. Voda. Ministerstvo potravinářského průmyslu, Praha 1953.
6. Zákon č. 258/2000 Sb., o ochraně veřejného zdraví, ve znění pozdějších předpisů.

7. Vyhláška MZd č. 252/2004 Sb., kterou se stanoví hygienické požadavky na pitnou a teplou vodu a četnost a rozsah kontroly pitné vody, ve znění vyhlášek č. 187/2005 Sb. a č. 293/2006 Sb.
8. Směrnice Rady č. 98/83/ES o jakosti vody určené pro lidskou spotřebu.
9. Zákon č. 274/2001 Sb., o vodovodech a kanalizacích pro veřejnou potřebu, ve znění pozdějších předpisů.
10. Sacher F., Hamsch B. State-of-the-art in drinking water monitoring. In: T. van den Hoven a Ch. Kazner (eds.). TECHNEAU: Safe Drinking Water from Source to Tap. Str. 135-143. IWA Publishing, London 2009.
11. TECHNEAU (Technology Enabled Universal Access to Safe Water), integrovaný výzkumný projekt 6. rámcového programu; www.techneau.org.
12. Havelaar A.H. Application of HACCP to drinking-water supply. Food Kontrol, 1994, 5: 145-152.
13. Guidelines for Drinking-water Quality. 3rd edition. Vol. 1. Recommendation. WHO, Geneva 2004. Chapter 4: Water safety plans.
14. Černá M., Pastorková A., Šmíd J. Mutagenita pitné vody – minulost a současný stav. Hygiena, 2001; 46(2): 108-116.
15. Černá M. Mutagenní účinky organických látek v pitné vodě. Vodní hospodářství, 2003; 53(1): 4-5.
16. Van der Linden S.C., Heringa M.B., Man H.Y., Sonneveld E., Puijker L.M., Brouwer A., van der Burg B. Detection of multiple hormonal activities in wastewater effluents and surface water using a panel of steroid receptor CALUX bioassays. Environ Sci Technol, 2008, 4: 5814-5820.
17. Sagner A., Zawadsky C., Tiehm A. Toxizitätstests zur Überwachung von Trinkwasser. Závěrečná zpráva výzkumného projektu DVGW č. W7/0106, Karlsruhe 2008.
18. Gregor J., Maršálek B. Biologické systémy časného varování – on-line detekce přítomnosti toxických látek ve vodě. Konference Ekotoxikologické biotesty 4, Chrudim, 15.-17.9.2004, Sborník přednášek (editoři Kočí V., Maršálek B., Tlustá P.), str. 106-112. Vodní zdroje Ekomonitor, Chrudim 2004.
19. Dolejš P., Štrausová K. Sledování vodárenské filtrace počítačem částic. Sborník přednášek z XII. konference PITNÁ VODA, Trenčianske Teplice 7.-8.10.2009; str. 177-184. Hydrotechnológia, Bratislava 2009.
20. Weingartner A. Real-Time Water Quality Monitoring Systems: The Vienna Experience. Prezentace na workshopu „Real-Time Water Quality Monitoring“, St. John's, Kanada, 16.-17.6.2009.
21. Proll G., Tschmelak J., Gauglitz G.: Fully automated biosensors for water analysis. Analy Bioanalyti Chem, 2005, 381: 61-63.
22. ČSN EN 1622 (757330). Jakost vod – Stanovení prahového čísla pachu (TON) a prahového čísla chuti (TFN). 2007.
23. Deisingh A.K., Stone D.C., Thompson M. Application of electronic noses and tongues in food analysis. Int J Food Sci Technol, 2004, 39(6): 587-604.
24. Van der Gaag B., Isz S., Braakman R., Van der Jagt H. Odour and Flavour tests: Human panel and electronic testing compared. TECHNEAU report No. 3.4.6. 2007. <http://techneau.org/fileadmin/files/Publications/Publications/Deliverables/D3.4.6.pdf>.
25. ČSN EN ISO 17025, ISO 9001 atd.
26. Pummann P. Koludují, tedy jsem (účastníkem MPZ). Sborník přednášek z konference „Vodárenská biologie 2010“, Praha 3.-4.2.2010; str. 13-17. Vodní zdroje Ekomonitor, Chrudim 2010.
27. Dolejš, P. Možnosti zlepšení provozu úpraven vody optimalizací dávky koagulantu a pH. Sborník příspěvků XIV. mezinárodní vodohospodářské konference Voda Zlín 2010, Zlín 11.-12.3.2010; str. 91-96. Moravská vodárenská, a.s., Zlín 2010.