

Rozesílané vzorky

Vzorky rozesílané v rámci MPZ ÚKZÚZ jsou většinou vzorky přirozené, pouze u mykotoxinů je někdy vzorek obohacen o požadovaný parametr. Může se tedy stát, že obsahy některých stanovovaných parametrů jsou na mezi stanovitelnosti.

Odběr většiny vzorků zajišťuje ÚKZÚZ. Vzorky půd se odebírají bodově z homogenních ploch. Po odběru se vzorek rozložený do tenké vrstvy usuší na vzduchu. Po odstranění větších částí skeletu a případných kořenů se vzorek prosévá za současného rozrušování hrud na speciální půdní prosévače, která nedrtí částice skeletu. Upravený vzorek obsahuje částice o velikosti pod 2 mm, při odběru vzorků z kontaminovaných ploch nebo ploch s vyšší nehomogenitou se vzorek upravuje v případě potřeby na prosev 1 mm.

Vzorky sedimentů jsou odebírány z různých přírodních lokalit, vzorky kalů se získávají z čistění odpadních vod. Bezprostředně po odebrání jsou vzorky kalů odvezeny v uzavřených kontejnerech k deaktivaci působením záření gama (doloženo vydaným Protokolem o ošetření ozářením). Vzorky se suší při 60 °C. Usušený vzorek je předán na úpravu a homogenizaci externí organizaci, kde je pomlet, zhomogenizován, proset přes síto o velikosti otvorů 0.5 mm. Potom je rozdělen na dílčí vzorky, ze kterých se odebírají analytické vzorky pro test homogenity.

Vzorky rostlinného materiálu se odebírají z druhově a případně i odrůdově homogenních ploch, především na odrůdových zkušebnách ÚKZÚZ. Odebírají se zdravé a shodně zbarvené části rostlin. Rostlinné vzorky se pečlivě zbaví zbytků zeminy a ostatních zjevných příměsí. Větší části se po zavadnutí rozřežou na řezače, vzorky hlíz nebo bulev se nakrájejí na plátky. Takto upravený materiál se rozprostřený v tenké vrstvě suší v horkovzdušné sušárně při teplotě do 60 °C. Po usušení se rostlinný materiál mele na nožovém mlýnku se sítem s otvory o průměru 1 mm. Vzorky se dosuší v sušárně při 105 °C. vzorky pro MPZ ÚKZÚZ – olejniny se před distribucí nemelou.

Vzorky krmiv a krmných směsí jsou získávány většinou nákupem z mísíren krmných směsí a upravovány pomletím shodně jako rostlinný materiál (bez sušení).

Vzorky půd, rostlinného materiálu a krmiv jsou homogenizovány promícháváním v upraveném míchacím zařízení a následně převrstvováním tak, aby nedocházelo k oddělování částic na základě rozdílné specifické hmotnosti.

Po promíchání je každý vzorek rozdělen kvartací a následnou kvartací na 16 dílčích vzorků, ze kterých je odebrán analytický vzorek pro test homogenity. Z nejméně dvanácti těchto dílčích vzorků se odeberou vždy dva analytické vzorky (tedy nejméně 24 analytických vzorků) pro test homogenity. Pokud vzorek nevyhoví v testu homogenity, opakuje se celý postup homogenizace a pro nově odebrané analytické vzorky se provede nový test homogenity. Pokud ani tentokrát materiál nevyhoví, je z použití v MPZ ÚKZÚZ vyřazen.

Vzorky se uchovávají rozdělené na dílčí vzorky vzniklé kvartací v uzavřených a označených PE sáčcích v prachotěsně uzavřených plastových kontejnerech. Každý sáček i kontejner jsou řádně označeny. Pro MPZ se připravuje takový počet každého vzorku, aby byla zajištěna případná náhrada za vzorek poškozený při přepravě. Vzorky jsou rozesílány v zatavených PE sáčcích označených štítkem. Na štítku je uvedeno označení MPZ ÚKZÚZ, číslo periody, rok

a pořadové číslo vzorku v rámci testu. Vzorky jsou rozesílány poštou spolu s potřebnými písemnými materiály.

Stabilita vzorků po dobu průběhu MPZ ÚKZÚZ je odvozena z dlouhodobě sledované stability obdobných vzorků skladovaných za stejných podmínek (doloženo regulačními diagramy IRM), dále na základě literárních údajů o stabilitě na základě certifikátů CRM pro obdobné materiály. Kromě toho je stabilita testována analýzou vzorků dva měsíce před rozesláním vzorků účastníkům a je porovnána s výslednými hodnotami udávanými v dané periodě v MPZ. Běžná doba skladování vzorků půd je pro používané metody extrakce a stanovované parametry minimálně 15 let, vzorky kalů a sedimentů lze skladovat nejméně 10 let, vzorky rostlin lze skladovat dle typu nejméně 10 let a vzorky krmiv 12 měsíců. V tomto časovém úseku nebyla dosud zjištěna žádná měřitelná změna stanovovaných parametrů. Stabilita pro MPZ ÚKZÚZ – doplňkové látky a mykotoxiny je zajištěna pevně stanoveným termínem na provádění testů/analýzu vzorků. Tento termín je uveden v průvodním dopise připojeném k zaslaným vzorkům.

Použitá varianta stanovení (mineralizace nebo extrakce a analytického stanovení) se uvádí formou kódového označení MIC ve výsledkovém protokolu. Seznam kódů Analytických postupů je uveden v příloze 1. Použití jednotných pracovních postupů se doporučuje. Pokud je třeba před analýzou znát více informací pro volbu analytického postupu, jsou tyto uvedeny v průvodním dopise. Každá laboratoř může stanovit libovolný počet hodnocených parametrů. Rozšíření MPZ ÚKZÚZ o stanovení dalších parametrů je možné, pokud projeví zájem více než deset účastníků. Obdobně některé parametry, o které je ze strany účastníků dlouhodobě malý zájem, mohou být po předchozím upozornění z MPZ ÚKZÚZ vyjmuty.

Testy homogenity vzorků

Odebrané analytické vzorky z jednotlivých dílčích vzorků po kvartaci se analyzují v laboratořích ÚKZÚZ. Stanovují se zpravidla dva až šest parametrů, které jsou pro daný typ vzorků z hlediska homogenity nejproblématictější. Výběr charakteristického parametru závisí na typu vzorku (u půd např. na typu kontaminace). Zpravidla se stanovuje u půd obsah přístupného draslíku a fosforu po extrakci podle Mehlicha 3, u půd kontaminovaných se volí stanovení dalších prvků podle typu kontaminace (nejčastěji měď, zinek, olovo, příp. chrom). Přestože je u kalů a sedimentů velmi dobrým ukazatelem homogenity celkový obsah dusíku, testuje se homogenita zpravidla ještě na další parametry (Cd, Cr, N, P, Pb, Zn). Homogenita rostlinného materiálu je velmi dobře charakterizována celkovým obsahem dusíku, případně některých dalších makroprvků. Krmiva jsou obvykle vysoce homogenní, což souvisí s odběrem z jedné šarže v mísárnách krmných směsí a dostatečným indikátorem případné nehomogenity je obsah tuku, případně dusíku, fosforu a vápníku.

Vyhodnocení analytických výsledků se provádí jednofaktorovou analýzou rozptylu podle harmonizovaného protokolu (Annex II) [6]. V uvedené literatuře je uveden příklad výpočtu testu homogenity. Podrobný popis včetně odvození jednotlivých vzorců a vysvětlení jejich významu je uvedeno v knize Melouna a Militkého [11]. V dalším popisu statistického zpracování se používá označení z této knihy, které se liší od označení v harmonizovaném protokolu. S_A znamená součet čtverců mezi jednotlivými úrovněmi daného faktoru, S_R znamená součet čtverců reziduální tj. uvnitř jednotlivých úrovní.

Pro výpočet se používá program ADSTAT, který vypočítá S_A a S_R a testovací kritérium $F_e = S_A(N-K)/S_R(K-1)$, kde N je celkový počet analyzovaných vzorků a K je počet úrovní (při odběru

24 vzorků z 12 dílčích vzorků je $N=24$ a $K=12$). Je-li hodnota F_e menší než kvantil $F_{1-\alpha}(K-1, N-1)$, pak lze efekt vzorku považovat za nevýznamný. V [příloze 2](#) je uveden příklad výpočtu homogenity reálného vzorku programem ADSTAT.

Pokud vzorek nevyhoví výpočtem analýzy rozptylu, provádí se ve shodě s harmonizovaným protokolem výpočet, který zjistí, zda vzorek je dostatečně homogenní pro účel mezilaboratorního porovnání.

Vypočte se hodnota $S_S = ((MS_A - MS_R) / 2)^{1/2}$

kde MS_A je průměrný čtverec mezi jednotlivými úrovněmi daného faktoru, MS_R je průměrný reziduální čtverec.

Hodnota S_S se porovná s hodnotou referenční standardní odchylky σ , která nebyla odvozena z měřených hodnot. Pokud je podíl S_S/σ menší než hodnota 0.3, je vzorek pro potřeby MPZ dostatečně homogenní.

Problémem je určení referenční směrodatné odchylky (target value reference standard deviation). Někteří autoři používají hodnotu získanou z analýzy daného parametru v MPZ minulého roku, případně ji určí na základě zkušenosti. V naší laboratoři se používá směrodatná odchylka stanovení naší laboratoře určená z přibližně třiceti měření IRM téže matrice předcházejících analýzám testů homogenity. Toto kritérium je poněkud přísnější, ale zaručí, že rozptyl výsledků MPZ způsobený nehomogenitou vzorků je zanedbatelný.