UNIVERZITA KARLOVA
Přírodovědecká fakulta

Studijní program: Klinická a toxikologická analýza

Viktor Greguš

# STANOVENÍ OLOVA A ZINKU V KRVI SÝKOR KOŇADER

# Determination of lead and zinc in great tits blood

Bakalářská práce

Vedoucí bakalářské práce: RNDr. Jakub Hraníček, Ph.D.
Konzultant bakalářské práce: RNDr. Stanislav Musil, Ph.D.

Praha 2019

Tato práce vznikla v souvislosti s řešením projektu GAUK 1626218.

## Prohlášení

Prohlašuji, že jsem tuto závěrečnou práci zpracoval samostatně a že jsem uvedl všechny použité informační zdroje a literaturu. Tato práce ani její podstatná část nebyla předložena k získání jiného nebo stejného akademického titulu.

Jsem si vědom toho, že případné využití výsledků získaných v této práci mimo Univerzitu Karlovu je možné pouze po písemném souhlasu této univerzity.

V Praze dne 17. prosince 2019.

# Poděkování

Chtěl bych poděkovat RNDr. Jakubu Hraníčkovi, Ph.D. za vedení, dobré rady a čas, který mi věnoval při zpracovávání této práce. Také bych chtěl poděkovat RNDr. Stanislavu Musilovi, Ph.D. za poskytnutí odborných znalostí a praktických zkušeností během měření. Poděkování také patří mé rodině, která mě po dobu mého studia podporovala.

# Abstrakt CZ

Monitorování koncentrace těžkých prvků v organismech ptáků, žijících v blízkosti člověkem osídlených oblastí, se již prokázalo jako vhodná metoda pro sledování kontaminace životního prostředí člověka, jehož zdraví může být přítomností těchto prvků ovlivněno. Tato bakalářská práce se zabývá stanovením vybraných těžkých kovů (olovo, zinek) ve vzorcích sušené krve sýkor koňader (*Parus major*) technikou hmotnostní spektrometrie v kombinaci s indukčně vázaným plazmatem.

Vzorky sušené krve byly zváženy, převedeny do roztoku kyseliny dusičné a peroxidu vodíku a mikrovlnně rozloženy. Byla připravena kalibrační řada standardů pro stanovované prvky a byly stanoveny základní analytické charakteristiky měření. Interference vlivem matričního roztoku byla sledována měřením certifikovaného referenčního materiálu plné krve, podle které byla určena výtěžnost stanovení prvků, jako poměr směrnice závislosti koncentrace standardního přídavku prvku k referenčnímu materiálu a směrnice vodné kalibrace.



# Klíčová slova

Hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem, krev, těžké kovy, sýkora koňadra

## Abstract EN

Determination of heavy metals in urban living passerine birds organism has been considered as suitable method for monitoring pollution of human enviroment which these elements can cause. This study deals with determination of zinc and lead in dried great tits blood samples using inductively coupled plasma-mass spectrometry technique.

Dried blood samples were weighed, solubilized in nitric acid and hydrogen peroxide and microwavelly digested. Calibration standards for determined elements were prepared and basic analytical characteristics of the measurement were determined. Matrix interference was examined by measuring the recovery of element determination presented as a ratio of the slope of standard addition to the certified reference material of whole blood sample and the slope of external calibration.



## Keywords

Inductively coupled plasma mass spectrometry, blood, heavy metals, great tits

# Obsah práce


**1 Úvod** ..... - 8 -

1.1 **Cíl bakalářské práce** ..... - 8 -

**2 TEORETICKÁ ČÁST** ..... - 9 -

2.1 **Sledování kvality životního prostředí** ..... - 9 -

2.2 **Expozice těžkými prvky** ..... - 9 -

2.2.1 Důsledky expozice ..... - 9 -

2.3 **Hmotnostní spektrometrie** ..... - 10 -

2.3.1 Hmotnostní analyzátory ..... - 10 -

2.4 **Indukčně vázané plazma** ..... - 11 -

2.4.1 Princip výboje ..... - 11 -

2.4.2 Generátory ICP ..... - 11 -

2.5 **ICP-MS** ..... - 12 -

2.5.1 Instrumentace ICP-MS ..... - 12 -

2.5.2 Omezení ICP-MS ..... - 12 -

2.5.3 Interference u ICP-MS ..... - 13 -

2.6 **Stanovované prvky** ..... - 13 -

2.6.1 Olovo (Pb, lat. Plumbum) ..... - 13 -

2.6.2 Zinek (Zn, lat. Zincum) ..... - 14 -

**3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST** ..... - 16 -

3.1 **Používané chemikálie a materiál** ..... - 16 -

3.2 **Použité přístroje a zařízení** ..... - 16 -

3.3 **Charakteristika vzorků** ..... - 18 -

3.4 **Pracovní postup** ..... - 18 -

3.4.1 Příprava vzorků k analýze ..... - 18 -

3.4.2 Příprava kalibračních standardů ..... - 19 -

3.4.3 Optimalizace přístroje ICP-MS ..... - 22 -

3.4.4 Parametry přístroje ..... - 23 -

3.4.5 Statistické zpracování výsledků ..... - 24 -

**4 VÝSLEDKOVÁ ČÁST A DISKUZE** ..... - 26 -

4.1 **Kalibrace metody ICP-MS** ..... - 26 -

4.1.1 Stanovení LOD a LOQ ..... - 26 -

4.2 **Ověření správnosti** ..... - 26 -

4.2.1 Certifikovaný referenční materiál ..... - 26 -

4.2.2 Stanovení výtěžnosti ..... - 27 -

4.3 **Analýza vzorků ptačí krve** ..... - 28 -

**5 ZÁVĚR** ..... - 30 -

**6 Použitá literatura** ..... - 31 -

Příloha 1 ..... - 33 -

# Seznam uvedených zkratek a symbolů

| | |
|---|---|
| CPS | counts per second |
| CRM | certifikovaný referenční materiál |
| FTMS | Hmotnostní spektrometrie s Fourierovou transformací |
| ICP | indukčně vázané plazma |
| LIT | lineární kvadrupólová past |
| LOD | mez detekce |
| LOQ | mez stanovitelnosti |
| *Me* | medián |
| MS | hmotnostní spektrometrie |
| ppb | parts per billion |
| ppm | parts per million |
| QQQ | trojitý kvadrupól |
| PE | polyethylen |
| rps | otáčky za sekundu |
| *SD* | směrodatná odchylka |
| TEO | tetraethylolovo |
| TOF | průletový analyzátor (tzv. time of flight) |
| *vf* | vysokofrekvenční |
| $\bar{x}$ | aritmetický průměr |
| 3D QIT | 3D kvadrupólová past |

# 1 ÚVOD

Hmotnostní spektrometrie v kombinaci s indukčně vázaným plazmatem patří mezi přední metody v oblasti stopové a ultrastopové analýzy, která pro svou univerzálnost, vysokou citlivost a rychlost analýzy vzorků, nejen v kapalném, ale i v pevném a plynném skupenství, předčí ostatní běžně užívané metody, a to i přes své vyšší provozní náklady. Tato metoda umožňuje stanovení současně více prvků, zastoupení přírodních izotopů prvků, ale také pro stanovované prvky poskytuje, oproti jiným metodám, nejnižší meze detekce.

## 1.1 Cíl bakalářské práce

Tato bakalářské práce je součástí rozsáhlé studie o kvalitě životního prostředí. Studie je zaměřena na využití některých živočichů jako bioindikátorů čistoty prostředí pomocí monitorování obsahu širokého spektra těžkých prvků v jejich organismech.

Hlavním cílem této bakalářské práce bylo stanovení koncentrací olova a zinku v dodaných vzorcích sušené krve sýkor koňader. Vlastní analýze předcházela nezbytná příprava vzorků zahrnující vážení, převod vzorku do roztoku, mikrovlnný rozklad a ředění. Kontrola správnosti měření byla ověřena analýzou certifikovaného referenčního materiálu.

Získané výsledky byly poskytnuty pro další zpracování a vyhodnocení.

# 2 TEORETICKÁ ČÁST

## 2.1 Sledování kvality životního prostředí

Expozice organismu těžkými prvky je jedno z nejdiskutovanějších témat posledních let a navzdory všem nařízením a restrikcím se jedná o stále nevyřešený problém především kvůli velké perzistenci prvků v prostředí.[1–3] Existující studie již prokázaly rozdíly hodnot koncentrací prvků kumulujících se v tkáních pěvců hnízdících ve městech a mimo ně.[4] Prokázána byla i též zvýšená koncentrace v tkáních v závislosti na vzdálenosti od znečištěných lokalit.[5] Na základě těchto poznatků lze tyto živočichy považovat za vhodné ukazatele kvality životního prostředí.

## 2.2 Expozice těžkými prvky

Studování zastoupení těžkých kovů v organismu ptáků z rodu pěvců se osvědčilo jako vhodná metoda pro monitorování tohoto problému.[5] Mezi toxické prvky, které mají tendenci se kumulovat v organismech a které již byly předmětem výzkumu, patří především zinek, kadmium, chrom, olovo, měď a arsen, přičemž z výše jmenovaných má olovo tendenci největší.[6,7] Velká pozornost byla věnována také monitoringu rtuti a jejích sloučenin.[8–10]

K monitoringu lze využít rozbor složení biomateriálů, jako jsou krev, peří nebo výkaly.[11,12] Peří je vhodný materiál pro sledování dlouhodobé expozice,[13] zatímco krev lépe slouží k monitorování akutního stavu, a to především při stanovení olova.[14]

Ptáci jsou vystaveni přímému kontaktu s těžkými kovy ve vzduchu, prachu, vodě a nepřímo v potravě především díky industriální produkci.[15]

### 2.2.1 Důsledky expozice

Negativní důsledky spojené s expozicí mohou být např. reprodukční poruchy, porucha krvetvorby, nedostatek některých vitamínů, přetrvávající stres nebo také snížená doba dožití.[16–19] Otrava olovem patří také k jedné z hlavních příčin úmrtí volně žijících ptáků. Smrt je většinou způsobena poruchou imunitního systému vlivem působení tohoto kovu.[20] Potvrzen je také přímý vliv expozice na předčasné kladení vajec a následný zpomalený růst mláďat.[21]

## 2.3 Hmotnostní spektrometrie

Hmotnostní spektrometrie je mikroanalytická technika používána k identifikaci a stanovení množství daného analytu. Dále je také využívána k určení elementárního složení či molekulové struktury analytu. Těchto úkonů je dosaženo prostřednictvím experimentálního měření hmotnosti plynných iontů tvořený z molekul analytu. Před svým rozvojem v oblasti anorganické hmotnostní spektrometrie, nacházela své uplatnění taky v oblasti organické analýzy.[22,23]

### 2.3.1 Hmotnostní analyzátory

Hmotnostní analyzátor se používá k separaci iontů podle poměru jejich hmotnosti a náboje na základě jejich charakteristického chování v elektromagnetickém poli.

#### 2.3.1.1 Kvadrupólový filtr

Tento typ analyzátoru využívá oscilující elektrické pole, tvořené soustavou čtyř paralelně uspořádaných elektrod. Tvar tohoto pole je funkcí geometrického uspořádání elektrod a velikostí střídavého a stejnosměrného proudu (potenciálu). Změnou potenciálu těchto elektrod lze selektivně propouštět ionty na základě jejich poměru hmotnosti a náboje. Jiným způsobem uspořádání je např. trojnásobný kvadrupól. Trojnásobné kvadrupólové hmotnostní spektrometry jsou uspořádány jako tři po sobě jdoucí kvadrupóly. První se chová jako hmotnostní filtr, druhý působí jako kolizní cela, kde jsou vybrané ionty rozděleny do fragmentů, které jsou následně analyzovány třetím kvadrupólem.

#### 2.3.1.2 TOF analyzátor

Principem je separace iontů na základě času, který potřebují pro průlet z místa zdroje až po detektor. V počátku jejich vzniku nabývají ionty totožné hodnoty kinetické energie, rychlost průletu je poté úměrná poměru hmotnosti a náboje separovaných iontů. Výhodou této metody je, že poměr hmotnosti a náboje separovaných iontů není pro tuto metodu shora nijak omezen.

K dalším typům analyzátorů patří také např. 3D kvadrupólové pasti (3D QIT), lineární kvadrupólové pasti (LIT) nebo hmotnostní spektrometrie s Fourierovou transformací (FTMS). [24,25]

## 2.4 Indukčně vázané plazma

Indukčně vázané plazma je v chemické analýze známo již po několik desetiletí a zpočátku bylo využíváno pouze jako budicí zdroj či jako atomizátor. První užití plazmy jako ionizátoru bylo popsáno již v roce 1975.[26]

### 2.4.1 Princip výboje

V ICP výboji získávají volné elektrony energii z vnějšího zdroje, tj. z *vf* elektromagnetického pole indukční cívky. Výboj je iniciován ionizací jiskrovým výbojem z Teslova transformátoru. Uvolněné elektrony jsou urychlovány *vf* elektromagnetickým polem a způsobují další lavinovitou ionizaci pracovního plynu. Přednostně dochází k ionizaci do prvního stupně. Tento děj lze vyjádřit rovnicí:

$$vf \rightarrow e^- + Ar \rightarrow e^- + e^- + Ar^-$$

Ionizovaný plyn dále postupuje tzv. *plazmovou hlavicí* a v prostoru indukční cívky se třemi až šesti závity začne fungovat jako sekundární vinutí transformátoru. Vzniklý proud zahřeje proudící plyn a převede ho na vodivé plazma, které je tímto proudem dále udržováno. Vytvořené plazma má kapkovitý tvar. Při vhodné kombinací rozměrů plazmové hlavice lze poté jeho středem prorazit kanál o velikosti 3-4 mm, do nějž lze zavést aerosol a vznikne plazma prstencového tvaru. Středem prstence lze vést analytický kanál vytvořený proudem nosného plynu se vzorkem.[26]

### 2.4.2 Generátory ICP

Generátor dodává výboji energii potřebnou k vykonání ionizační práce. Skládá se ze zdroje stejnosměrného napětí, *vf* oscilátoru a obvodu impedančního přizpůsobení s indukční cívkou pro generování ICP.

Frekvence ICP generátoru určuje do značné míry vlastnosti výboje a současně i např. hodnoty mezí detekce.

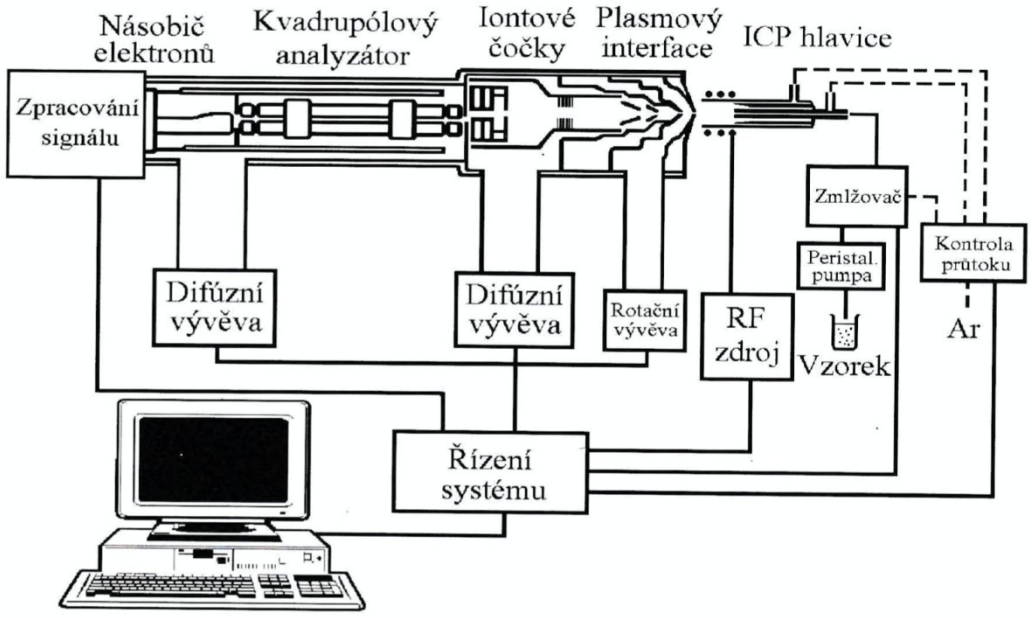
V počátcích byly používány výhradně generátory elektronkové, ale v poslední desetiletí převládají polovodičové.[26]

## 2.5 ICP-MS

Ve spojení s hmotnostním spektrometrem byla na svém počátku technika založena na kvadrupólových hmotnostních analyzátorech s nízkým hmotnostním rozlišením. Teprve až s příchodem pokročilejšího zařízení jako např. ICP v kombinaci se sektorovým analyzátorem v MS došlo k výraznému zlepšení rozlišení i mezí detekce.[27] Problém s interferencemi způsobenými vysokými koncentracemi solí, které mohou výrazně zkreslit výsledky stanovení, je v současné době největší otázkou v oblasti problematiky měření touto metodou.[28]

### 2.5.1 Instrumentace ICP-MS

Základní součásti tohoto typu spektrometru jsou: iontový zdroj, zařízení pro přívod vzorku, rozhraní (interface) mezi iontovým zdrojem a hmotnostním spektrometrem, iontová optika, (kolizní cela), analyzátor, detektor, vakuový systém a řídící jednotka.




**Obr. 2.1 – Schéma přístroje ICP-MS s kvadrupólovým analyzátorem**[26]

### 2.5.2 Omezení ICP-MS

Ve srovnání s ICP-OES je maximální možný obsah rozpuštěného vzorku ve zmlžovaném roztoku nižší, protože do detektoru nevstupují fotony, ale ionty.

V ICP-MS lze zmlžovat roztoky s obsahem solí pouze v rozmezí 0,1 – 0,3 % m/m. Tendence solí usazovat se v otvoru na vstupní cloně rozhraní ICP/hmotnostní spektrometr

vede ke změně jeho průměru, což se projevuje driftem signálu. Současně dochází k opotřebení částí v důsledku koroze.[26]

### 2.5.3 **Interference u ICP-MS**

Spektrální interference, které se vyskytují zejména u m/z 40-80, lze řešit použitím MS s dostatečným rozlišením, volbou jiného izotopu, kolizní/reakční celou, korekčními rovnicemi nebo uspořádáním QQQ.

Polyatomické interference jsou způsobeny kombinacemi dvou nebo více iontů. Souvisejí velmi často s použitým nosným plynem, kyslíkem či dusíkem rozpuštěných v roztocích vzorku a s použitím matričních kyselin (HCl, $HClO_4$, $H_2SO_4$, …). Polyatomické interference způsobené např. ionty $Cl^+$, $S^+$, $P^+$ spolu s $Ar^+$, $O^+$, $H^+$, lze u kvadrupólových ICP-MS řešit použitím kolizní nebo reakční cely, popř. použitím kyseliny dusičné pro přípravu vzorků.

Interference dvojnásobně nabitých iontů lze minimalizovat nastavením vhodných podmínek v plazmatu.

Interference vlivem matrice při zmlžování a průchodu mlžnou komorou jsou způsobeny rozdílnou viskozitou mezi vzorky a kalibračními standardy a vedou ke snížené efektivitě tvorby aerosolu. Řešením je použití vnitřních standardů nebo tzv. matrix-match kalibrace.

Ionizační vlivy jsou způsobeny vysokou koncentrací prvků IA a IIA skupiny. Řešením je vhodné ředění vzorků, použití matrix-match kalibrace nebo metoda přídavku standardů.[29]

## 2.6 **Stanovované prvky**

### 2.6.1 **Olovo (Pb, lat. Plumbum)**

Olovo a jeho sloučeniny mají široké průmyslové využití např. jako součást nátěrových hmot, baterií nebo stavebních materiálů. Mezi dobře známé nerozpustné sloučeniny olova, patří červené olovo ($Pb_3O_4$), bílé olovo ($PbCO_3.Pb(OH)_2$. Mezi nejdůležitější rozpustné soli olova řadíme octan olovnatý ($Pb(CH_3COO)_2$) nebo dusičnan olovnatý ($Pb(NO_3)_2$).[30]

Olovo je jeden ze dvou historicky nejstarších člověkem objevených prvků, společně s cínem. Dochované zmínky o používání olova pochází již ze starověkého Egypta (7000-

5000 p.ř.n.l), kdy bylo používáno při glazování skla, později v Římě např. jako vodovodní potrubí.

Olovo se řadí mezi těžké kovy s vysokou toxicitou vůči organismu. Díky své schopnosti vytvářet komplexy s oxo-skupinami ve strukturách enzymů přímo ovlivňuje proces syntézy hemu a metabolismu porfyrinu. Typické projevy otravy olovem jsou bolesti hlavy, nevolnost, poškození mozku a nervové soustavy.

Jeho koncentrace v zemské kůře je přibližně 13 ppm. Je to způsobeno i tím, že 3 ze 4 izotopů olova jsou finální stabilní produkty štěpných řetězových reakcí těžších prvků. Nejvýznamnější olověnou rudou je galenit (PbS). Základní charakteristiky olova jsou popsány v tabulce 2.1.[31]

**Tab. 2.1 - Základní fyzikálně-chemické vlastnosti olova**

| Vlastnost | Hodnota |
|---|---|
| atomové číslo | 82 |
| počet přírodních izotopů | 4 |
| atomová hmotnost [g/mol] | 207,21 |
| elektronová konfigurace | $[Xe]4f^{14}5d^{10}6s^{2}6p^{2}$ |
| oxidační čísla | II, IV |
| elektronegativita | 1,87 |
| teplota tání [°C] | 327 |
| teplota varu [°C] | 1751 |
| hustota (20 °C) [kg/dm$^3$] | 11,342 |
| měrný elektrický odpor [μΩ.cm] | 20 |

Stanovení olova je důležité především na ultrastopové úrovni. S velkou citlivostí a přibližně 5% přesností lze olovo stanovit některými polarografickými metodami např. *anodickou rozpouštěcí polarografií*. Mezi nejčastěji stanovované patří tetraethylolovo (TEO), využívané jako aditivum ke zvýšení oktanového čísla olova, přičemž valná většina olověných emisí vzniká spalováním takto upraveného benzínu. Velká pozornost je také věnována sledování koncentrace olova v potravinách nebo jeho obsahu ve vodě.[32]

### 2.6.2 **Zinek (Zn, lat. Zincum)**

Zinek patří k hojněji zastoupeným prvkům v zemské kůře (76 ppm). Mezi jeho hlavní formy výskytu patří rudy sfalerit (ZnS) a kalamín ($ZnCO_3$). Zinek velmi snadno reaguje s kyslíkem, sírou, fosforem a při zahřívání i s halogeny, ale je velmi inertní vůči

vodíku nebo dusíku. Je velmi silným redukčním činidlem, v neoxidujících kyselinách reaguje za vzniku plynného vodíku. V roztocích alkalických hydroxidů komplexuje za vzniku zinečnatanových iontů. Je součástí slitin s dalšími prvky např. mosaz (s Cu). Jeho sloučeniny jsou diamagnetické a bezbarvé. Upřednostňuje tetraedrické komplexy. Vyznačuje se nízkou teplotou varu a tání.

Zinek je jeden z nejdůležitějších a nezbytných prvků pro kteroukoliv formu života. Je součástí některých enzymů jako kofaktor, např. karboxypeptidasa A štěpící N-koncovou peptidickou vazbu. Základní charakteristiky zinku jsou popsány v Tab. 2.2.[31]

**Tab. 2.2 - Základní fyzikálně-chemické vlastnosti zinku**

| Vlastnost | Hodnota |
|---|---|
| atomové číslo | 30 |
| počet přírodních izotopů | 5 |
| atomová hmotnost [g/mol] | 65,38 |
| elektronová konfigurace | $[Ar]3d^{10}4s^2$ |
| oxidační čísla | 0, I, II |
| elektronegativita | 1,6 |
| teplota tání [°C] | 419,5 |
| teplota varu [°C] | 907 |
| hustota (20 °C) [kg/dm$^3$] | 7,14 |
| měrný elektrický odpor [μΩ.cm] | 5,8 |

Zinek je také využíván při výrobě farmaceutik nebo bílého pigmentu (zinková běloba). Hojně je využíván jako příměs pro výrobu mosazi nebo při galvanickém pokovování. Mimo jiné se také využívá jako příměs do skel, glazur, emailů či jiných nátěrů.

Chlorid zinečnatý ($ZnCl_2$) se používá jako tavidlo při pájení, při výrobě suchých článků nebo jako součást zubního cementu. Chlorid zinečnatý je silné emetikum, proto je téměř nemožné se otrávit požitím, ovšem jeho páry jsou velmi škodlivé. Mezi příznaky otravy patří horečka, malátnost, plicní edém.[30]

# 3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

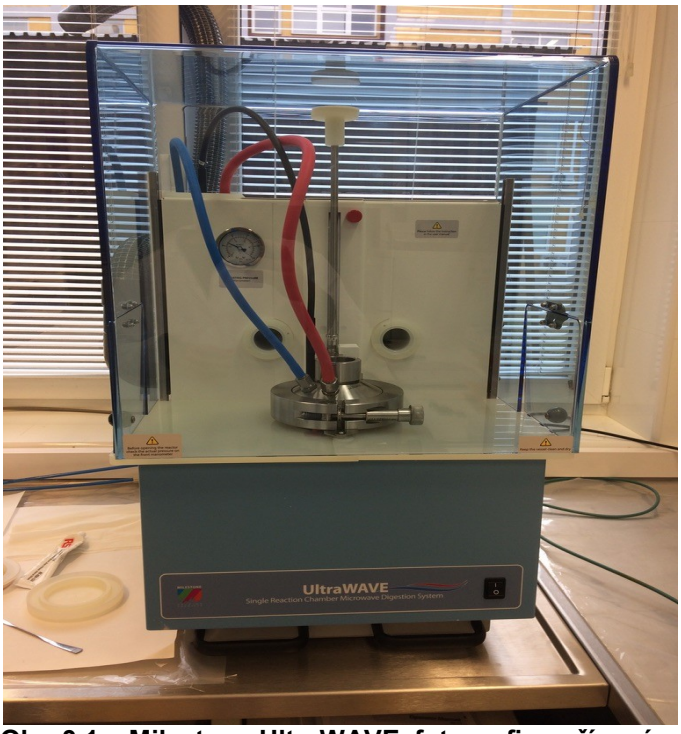
## 3.1 Používané chemikálie a materiál

- standardní roztok $Ca^{2+}$ o koncentraci 1 mg/ml v kyselině chlorovodíkové (BDH Chemicals Ltd., UAE)
- standardní roztok $As^{3+}$ o koncentraci 1 mg/ml v kyselině dusičné (Sigma-Aldrich, Germany)
- standardní roztok $Cd^{2+}$ o koncentraci 1 mg/ml v kyselině dusičné (Analytika, spol. s.r.o.)
- standardní roztok $Zn^{2+}$ o koncentraci 1 mg/ml v kyselině dusičné (Analytika, spol. s.r.o.)
- standardní roztok $Pb^{2+}$ o koncentraci 1 mg/ml v kyselině dusičné (Analytika, spol. s.r.o.)
- standardní roztok $Ni^{2+}$ o koncentraci 1 mg/ml v kyselině chlorovodíkové (Analytika, spol. s.r.o.)
- standardní roztok $Cu^{2+}$ o koncentraci 1 mg/ml v kyselině chlorovodíkové (Analytika, spol. s.r.o.)
- certifikovaný referenční materiál stopových prvků v plné krvi Seronorm 1406264 L-2 Trace Elements Whole Blood (Sero, Norsko)
- kyselina dusičná, semiconductor grade, (Honeywell, USA), 65%
- peroxid vodíku, p.a.+, (Analytika, spol. s.r.o.), 30 %
- deionizovaná voda připravená zařízením Watrex Ultrapur (Watrex, USA)
- křemenné zkumavky s teflonovým víčkem
- PE zkumavky (15 ml) s víčkem

## 3.2 Použité přístroje a zařízení

***UltraWAVE - single reaction chamber microwave digestion system (Milestone, Italy)***

Zařízení UltraWAVE (viz. Obr. 3.1) bylo použito pro rozklad vzorků sušené krve. Přístroj využívá mikrovlnné zahřívání za vysokého tlaku. [33]




**Obr. 3.1 – Milestone UltraWAVE, fotografie pořízená v laboratoři**

### *8900 Triple Quadrupole ICP-MS (Agilent, USA)*

Přístroj 8900 ICP-MS Triple Quad (Agilent Technologies, USA) s automatickým dávkovačem vzorků SPS 4 Autosampler a ISIS 3 dávkovacím zařízením (viz. Obr. 3.2) byl použit k ultrastopové analýze prvků. Dále byl tento sytém vybaven řídicím počítačem s přístrojovým software k vyhodnocení dat. Přístroj, kromě běžných nastavení, umí pracovat i v MS/MS módu, který účinně eliminuje vliv interferencí matrice. V současnosti jde o jeden z nejmodernější přístrojů umožňující multiprvkovou ultrastopovou analýzu.

**Obr. 3.2 - Agilent 8900 Triple Quadrupole ICP-MS**[34]

## 3.3 Charakteristika vzorků

V rámci této bakalářské proběhla analýza vybraných stopových prvků v krvi sýkor koňader. Vzorky byly uchovány v podobě sušiny uzavřené v plastových mikrozkumavkách, označeny sériovým číslem a datem odběru.

Limitujícím faktorem stanovení je množství vzorku krve dodaného k analýze, což souvisí s objemem krve, který lze zvířeti odebrat (<500 μl). Z toho důvodu je obtížné vzorek použít ke stanovení důležitých markerů zdravotního stavu a chemických reziduií.[35]

## 3.4 Pracovní postup

### 3.4.1 Příprava vzorků k analýze

Předložené vzorky sušiny krve v plastových mikrozkumavkách bylo potřeba nejprve zvážit s přesností na 0,01 mg. Celková hmotnost vzorku byla stanovena nepřímo.

Zvážené vzorky byly kvantitativně převedeny do křemenných zkumavek přidáním nejprve 1 ml koncentrované $HNO_3$ a poté 1 ml deionizované vody. Těsně před samotným rozkladem bylo přidáno 500 μl 30% $H_2O_2$. Zkumavky byly uzavřeny teflonovými víčky.

V každé sérii byly připraveny nejméně dva slepé vzorky (blanky) tvořené pouze rozpouštědly. Kontrolní vzorky byly připraveny pipetováním 950 ul Seronorm 1406264 L-2 a rozpuštěny stejným způsobem.

Připravené vzorky byly rozloženy v sériích po 15-ti a doba trvání jednoho rozkladu byla 45 minut včetně chladnutí reakční komory. Rozklad probíhal při limitní hodnotě výkonu 1500 W se vstupním tlakem 40 bar a maximální teplota byla nastavena na 240 °C. Příklad grafického průběhu rozkladu je na obrázku 3.3.

**Obr. 3.3 – Grafický průběh rozkladného procesu, fotografie pořízená v laboratoři**

Rozložené vzorky byly následně převedeny do PE zkumavek a zředěny deionizovanou vodou na konečný objem 10 ml.

### 3.4.2 Příprava kalibračních standardů

Výhodou techniky ICP-MS je možnost simultánního stanovení několika prvků. K vytvoření kalibrační řady byly použity zásobní standardní roztoky stanovovaných prvků, které byly použity k vytvoření směsného standardu č. 1 (viz. Tab. 3.1).

**Tab. 3.1 – Schéma přípravy směsného standardu č. 1**

| Prvek | Cílová koncentrace [mg/l] | Objem zásobního standardu [ml] | Navážka zásobního standardu [g] | Finální objem [ml] |
|---|---|---|---|---|
| Pb | 5,0 | 0,5 | 0,5108 | |
| As | 2,5 | 0,25 | 0,2579 | |
| Cd | 1,0 | 0,1 | 0,0972 | |
| Zn | 0 | 0 | 0 | 100 |
| Ca | 0 | 0 | 0 | |
| Ni | 2,5 | 0,25 | 0,2513 | |
| Cu | 25 | 2,5 | 2,4902 | |

- před zředěním bylo přidáno 1,1 ml konc. $HNO_3$

Z vytvořeného směsného standardu č. 1 byl dále vytvořen směsný standard č. 2 (viz. Tab. 3.2).

**Tab. 3.2 – Schéma přípravy směsného standardu č. 2**

| Prvek | Cílová koncentrace [µg/l] | Objem zásobního standardu [ml] | Navážka zásobního standardu [g] | Finální objem [ml] |
|---|---|---|---|---|
| Pb | 50 | 0,5 (ze st. č. 1) | 0,5016 | |
| As | 25 | 0,5 (ze st. č. 1) | 0,5016 | |
| Cd | 10 | 0,5 (ze st. č. 1) | 0,5016 | |
| Zn | 1500 | 0,075 | 0,0706 | 50 |
| Ca | 1500 | 0,075 | 0,0711 | |
| Ni | 25 | 0,5 (ze st. č. 1) | 0,5016 | |
| Cu | 250 | 0,5 (ze st. č. 1) | 0,5016 | |

- před zředěním bylo přidáno 5,0 ml konc. $HNO_3$

Konečná kalibrační řada pro jednotlivé prvky byla připravena ze směsného standardu č. 2. Připraveno bylo 5 kalibračních roztoků o známé koncentraci prvků (viz. Tab. 3.3–3.7). Směsný standard č. 2 byl použit jako 6. kalibrační roztok.

**Tab. 3.3 – Schéma přípravy kalibračního roztoku č. 1**

| Prvek | Cílová koncentrace [µg/l] | Objem zásobního standardu [ml] | Navážka zásobního standardu [g] | Finální objem [ml] |
|---|---|---|---|---|
| Zn | 0 | | | |
| Ca | 0 | | | |
| Cu | 0 | | | |
| Pb | 0 | - | - | 50 |
| As | 0 | | | |
| Ni | 0 | | | |
| Cd | 0 | | | |

- před zředěním přidáno 5,0 ml konc. $HNO_3$

**Tab. 3.4 – Schéma přípravy kalibračního roztoku č. 2**

| Prvek | Cílová koncentrace [µg/l] | Objem zásobního standardu [ml] | Navážka zásobního standardu [g] | Finální objem [ml] |
|---|---|---|---|---|
| Zn | 3,0 | | | |
| Ca | 3,0 | | | |
| Cu | 0,50 | | | |
| Pb | 0,10 | 0,10 | 0,1054 | 50 |
| As | 0,05 | | | |
| Ni | 0,05 | | | |
| Cd | 0,02 | | | |

- před zředěním přidáno 5,0 ml konc. $HNO_3$

**Tab. 3.5 – Schéma přípravy kalibračního roztoku č. 3**

| Prvek | Cílová koncentrace [µg/l] | Objem zásobního standardu [ml] | Navážka zásobního standardu [g] | Finální objem [ml] |
|---|---|---|---|---|
| Zn | 12 | | | |
| Ca | 12 | | | |
| Cu | 2,0 | | | |
| Pb | 0,40 | 0,40 | 0,4181 | 50 |
| As | 0,20 | | | |
| Ni | 0,20 | | | |
| Cd | 0,08 | | | |

- před zředěním přidáno 5,0 ml konc. $HNO_3$

**Tab. 3.6 – Schéma přípravy kalibračního roztoku č. 4**

| Prvek | Cílová koncentrace [µg/l] | Objem zásobního standardu [ml] | Navážka zásobního standardu [g] | Finální objem [ml] |
|---|---|---|---|---|
| Zn | 60 | | | |
| Ca | 60 | | | |
| Cu | 10 | | | |
| Pb | 2,0 | 2,0 | 2,1279 | 50 |
| As | 1,0 | | | |
| Ni | 1,0 | | | |
| Cd | 0,40 | | | |

- před zředěním přidáno 5,0 ml konc. $HNO_3$

**Tab. 3.7 – Schéma přípravy kalibračního roztoku č. 5**

| Prvek | Cílová koncentrace [µg/l] | Objem zásobního standardu [ml] | Navážka zásobního standardu [g] | Finální objem [ml] |
|---|---|---|---|---|
| Zn | 300 | | | |
| Ca | 300 | | | |
| Cu | 50 | | | |
| Pb | 10 | 10 | 10,5013 | 50 |
| As | 5,0 | | | |
| Ni | 5,0 | | | |
| Cd | 2,0 | | | |

- před zředěním přidáno 4,0 ml konc. $HNO_3$

### 3.4.3 **Optimalizace přístroje ICP-MS**

Před samotnou analýzou je potřeba zařízení vyčistit od nečistot z předchozích měření, zkontrolovat funkčnost jednotlivých částí přístroje a případně provést jejich výměnu podle návodu k obsluze. K běžnému chodu přístroje již byly k dispozici roztoky, jejichž příprava je popsána dále.

- **Čisticí roztoky pro ICP-MS**
    - **$HNO_3$ 2%** (11,1 ml $HNO_3$ (Honeywell, USA) 65% do 500 ml PE lahve)
    - **$HNO_3$ 0,2%** (1,1 ml $HNO_3$ (Honeywell, USA) 65% do 500 ml PE lahve)
    - **$HNO_3$ 2% + HCl 2%** (11,1 ml $HNO_3$ (Honeywell, USA) 65% + 29 ml HCl (Merck Suprapur 30%) do 500 ml PE lahve)

- **Ladicí roztok s As (1ppb Ce, Co, Li, Mg, Tl + 10 ppb As) v 2% $HNO_3$**
    - 0,1 ml koncentrovaného ladicího roztoku (tj. 1ppm **Ce, Co, Li, Mg, Tl** + 10 ppm **As**) Tuning solution concentrate (Analytika, spol. s.r.o.) ve 100 ml 2% **$HNO_3$** (Honeywell, USA)

- **Univerzální roztok interních standardů pro zmlžování ICP-MS (5 ppb Rh a 20 ppb Ge) ve 2% $HNO_3$**
    - připraven z 1000 ppm zásobních standardů **Rh** a **Ge** (Analytika, spol. s.r.o.) ve 100 ml 2% **$HNO_3$** (Honeywell, USA)

### 3.4.4 Parametry přístroje

**Tab. 3.8 - Nastavené parametry přístroje ICP-MS**

| | |
|---|---|
| Výkon | 1550 W |
| Hloubka vzorkování | 8 mm |
| Průtok Ar pro zmlžování | 0,6 l/min |
| Průtok ředicího plynu Ar | 0,53 l/min |
| Rychlost peristaltického čerpadla | 0,1 rps (0,35 ml/min nosič, 0,07 ml/min interní standard) |
| Teplota mlžné komory | 2 °C |
| Mód kolizní cely (průtok plynu) | no gas mód (0 ml/min); He mód (4,8 ml/min) |
| Měřené izotopy | $^{66}Zn$; $^{208}Pb$ (+$^{206}Pb$+$^{207}Pb$), $^{72}Ge$ (interní standard), $^{103}Rh$ (interní standard) |

Izotop olova $^{208}Pb$ byl měřen v módu bez přídavku plynu do kolizní cely i s celou (He 4,8 ml/min). Kvůli možnosti nestejného izotopového zastoupení pro Pb v reálných vzorcích byly také měřeny ještě izotopy $^{206}Pb$ a $^{207}Pb$ a výsledná intenzita pro Pb byla dána

součtem izotopů $^{206+207+208}$Pb. Zinek byl měřen jako $^{66}$Zn i $^{68}$Zn pro kontrolu v módu s He do kolizní cely (He 4,8 ml/min). Nebyl pozorován žádný rozdíl mezi výsledky pro $^{66}$Zn i $^{68}$Zn, a proto jsou prezentována jen data pro $^{66}$Zn. Rhodium (5 ng/ml) a germanium (20 ng/ml) v 1% $HNO_3$ byly použity jako interní standard pro korekci změn citlivosti. Rhodium (izotop $^{103}$Rh) bylo použito pro korekci měřených intenzit $^{208}$Pb a germanium ($^{72}$Ge) pro $^{66}$Zn.

### 3.4.5 Statistické zpracování výsledků

Součástí vyhodnocování a prezentace výsledků experimentální části je také jejich statistické zpracování. Cílem je pomocí statistických metod získat objektivní závěr o celku proměřením vybraných částí tohoto celku.

***Medián*** (označován ***Me*** nebo $\tilde{x}$) je hodnota, jež dělí řadu vzestupně seřazených výsledků na dvě stejně početné poloviny. K určení mediánu souboru hodnot stačí hodnoty seřadit podle velikosti a určit střední hodnotu.

***Aritmetický průměr*** (označován jako $\bar{x}$) je statistická veličina charakterizující typickou hodnotu souboru mnoha hodnot (obvykle ≥ 7). Definován je jako součet všech hodnot vydělený jejich počtem.

$$\bar{x} = \frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n} x_i$$

***Směrodatná odchylka (SD)*** definovaná jako odmocnina z rozptylu vydělená celkovým počtem měření bez jedné.

$$SD = \sqrt{\frac{1}{N-1}\sum_{i=1}^{N}(x_i - \tilde{x})^2}$$

kde je $N$ počet měření, $\sum$ je součet hodnot a $x_i$ je naměřený výsledek.

***Mez detekce (LOD)*** je definovaná jako nejnižší koncentrace analytu ve vzorku, která lze detekovat a odlišit od analytického šumu. Vypočítá se jako trojnásobek směrodatné odchylky šumu základní linie / citlivost analytické metody:

$$LOD = 3.s/\text{citlivost}$$

kde $s$, je směrodatná odchylka, která byla vypočtena pomoci velkého počtu rozkladných blanků.

***Mez stanovitelnosti (LOQ)*** definovaná jako nejnižší naměřená koncentrace analytu ve vzorku, při níž může být analyt stanoven. Vypočítá se jako desetinásobek směrodatné odchylky šumu základní linie / citlivost analytické metody:

$$LOQ = 10.s/\text{citlivost}$$

kde *s*, je směrodatná ochylka, která byla vypočtena pomoci velkého počtu rozkladných blanků.

***Opakovatelnost (O***, též známá jako variační koeficient, je definovaná jako rozptyl dat skupin měření stejné proměnné s různým průměrem. Je charakterizována relativní směrodatnou odchylkou velké počtu rozkladných blanků: [36]

$$O = \frac{S}{\tilde{x}} \times 100\%$$

***Výtěžnost*** (recovery) udává míru ovlivnění výsledku měření vlivem matrice. Vypočítá se jako poměr směrnice standardního přídavku a směrnice vodné kalibrace.

# 4 VÝSLEDKOVÁ ČÁST A DISKUZE

Celý projekt zahrnoval stanovení širokého spektra prvků v předložených vzorcích. Rozsah této bakalářské práce zahrnuje vyhodnocení pouze vybraných prvků, a to zinku a olova.

## 4.1 Kalibrace metody ICP-MS

Prvotním úkonem analýzy bylo měření připravených kalibračních roztoků standardů v daném koncentračním rozpětí a interních standardů. Všechny roztoky kalibračních standardů byly měřeny opakovaně po změření 5-ti sérií rozkladů vzorků. Kontinuální měření hodnot intenzit signálů interních standardů posloužilo ke korekcím na drift citlivosti přístroje či pro korekci případných nespektrálních interferencí daných vlivem matrice vzorku. Každý vzorek byl proměřen 5x a hodnoty byly zprůměrovány.

### 4.1.1 Stanovení LOD a LOQ

Z hodnot odezvy signálu rozkladných blanků byly vypočteny hodnoty mezí detekce a stanovitelnosti pro každý měřicí den (sérii měření), způsob výpočtu popsán v pododdíle *3.5.5*.

**Tab. 4.1 – Stanovené meze detekce a stanovitelnosti (ng/ml)**

| | Zn | Pb |
|---|---|---|
| LOD v kapalném vzorku (1. série měření) | 1,8 | 0,015 |
| LOQ v kapalném vzorku (1. série měření) | 6,1 | 0,05 |
| LOD v kapalném vzorku (2. série měření) | 2,1 | 0,009 |
| LOQ v kapalném vzorku (2. série měření) | 7,0 | 0,03 |

## 4.2 Ověření správnosti

### 4.2.1 Certifikovaný referenční materiál

K ověření správnosti analýzy byl v průběhu analýzy měřen i certifikovaný vzorek krve s certifikovanou hodnotou koncentrace stopových prvků. Vzorky CRM byly v obou sériích změřeny v triplikátech, každý 5x a výsledky byly statisticky zpracovány.

**Tab. 4.2 – Zastoupení stopových prvků v CRM**

| CRM | Seronorm 1406264 Trace Elements Whole Blood L-2 | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| Zn | Stanovená hodnota v 1. sérii | 7,29 | ± | 0,08 | mg/l |
| | Stanovená hodnota v 2. sérii | 7,14 | ± | 0,14 | mg/l |
| | **Certifikovaná hodnota** | **7,1** | **±** | **1,4** | **mg/l** |
| Pb | Stanovená hodnota v 1. sérii | 347 | ± | 7 | µg/l |
| | Stanovená hodnota v 2. sérii | 319 | ± | 1 | µg/l |
| | **Certifikovaná hodnota** | **337** | **±** | **68** | **µg/l** |

Z výsledků vyplývá, že zjištěné hodnoty pro oba prvky se nacházejí v doporučeném certifikovaném rozmezí.

### 4.2.2 Stanovení výtěžnosti

Míru ovlivnění citlivosti metody nespektrálními interferencemi od matrice rozloženého vzorku lze vyjádřit výtěžností, tedy poměrem směrnice závislosti měřené intenzity signálu na koncentraci standardního přídavku prvku k referenčnímu materiálu a směrnice vodného kalibrace.

#### 4.2.2.1 Výtěžnost stanovení zinku

**Tab. 4.3 – Vodná kalibrace pro Zn**

| Koncentrace (µg/l) | CPS | SD | RSD (%) |
|---|---|---|---|
| 0,00 | 3203 | 235 | 7 |
| 2,81 | 15664 | 762 | 5 |
| 11,15 | 52801 | 2738 | 5 |
| 56,83 | 253757 | 13036 | 5 |
| 280,61 | 1207895 | 55798 | 5 |
| 1392,44 | 5920174 | 269219 | 5 |

**Tab. 4.4 – Kalibrace pro Zn metodou standardního přídavku**

| Koncentrace (µg/l) | CPS | SD |
|---|---|---|
| 0 | 2886491 | 128943,3 |
| 631,3024 | 5636124 | 289452,9 |
| 1466,853 | 8947049 | 427789,5 |

**Tab. 4.5 – Výtěžnost stanovení Zn**

| | |
|---|---|
| Směrnice vodné kalibrace (CPS.l/µg) | 4251,33 |
| Směrnice kalibrace stand. příd. (CPS.l/µg) | 4166,65 |
| **Výtěžnost** | **98,0 % ± 2,6 %** |

#### 4.2.2.2 Výtěžnost stanovení olova

**Tab. 4.6 – Vodná kalibrace pro Pb**

| Koncentrace (µg/l) | CPS | SD | RSD (%) |
|---|---|---|---|
| 0,00 | 3427 | 272 | 8 |
| 0,10 | 69359 | 3057 | 4 |
| 0,40 | 173845 | 3798 | 2 |
| 2,06 | 855693 | 20031 | 2 |
| 10,15 | 4348175 | 107854 | 2 |
| 50,35 | 21319179 | 714911 | 3 |

**Tab. 4.7 – Kalibrace pro Pb metodou standardního přídavku**

| Koncentrace (µg/l) | CPS | SD |
|---|---|---|
| 0 | 12718445 | 313578 |
| 24,32747 | 22805232 | 1336447 |
| 46,77464 | 31025538 | 819659 |

**Tab. 4.8 – Výtěžnost stanovení Pb**

| | |
|---|---|
| Směrnice vodné kalibrace (CPS.l/µg) | 423517 |
| Směrnice kalibrace stand. příd. (CPS.l/µg) | 396337 |
| **Výtěžnost** | **93,6 % ± 3,3 %** |

Z vypočtených hodnot výtěžnosti pro jednotlivé prvky lze konstatovat, že ovlivnění výsledku vlivem matrice není závažné a k vyhodnocení lze bez obav použít externích vodných kalibrací.

## 4.3 Analýza vzorků ptačí krve

Celkem bylo rozloženo a připraveno k analýze 495 vzorků ptačí krve. Měření proběhlo ve dvou sériích, změřeno bylo 38 sad po 15ti vzorcích. Každý vzorek byl proměřen 5x a statisticky zpracován. V každé sérii byly také proměřeny minimálně 2 blanky. Výsledky měřených koncentrací byly korigovány na průměr koncentrací

v rozkladných blancích v každé sérii. Záporná hmotnost některých vzorků, vzhledem k jejich malému původnímu obsahu, znemožnila jejich stanovení a byly vyřazeny. Stejně tak bylo naloženo se vzorky, jež poskytly odezvy pod LOD.

Výsledky měření jsou zaznamenány v příloze (viz. Tab. 4.9). Hodnoty jsou vyjádřené v jednotkách μg/g (mikrogram/gram) suché krve pro Zn a ng/g pro Pb, tzn. po přepočtu koncentrace, která byla v ng/ml v kapalném vzorku po rozkladu, na navážku a objem kap. vzorku (10 ml).

# 5 ZÁVĚR

Cílem práce bylo stanovení olova a zinku v předložených vzorcích sušené krve sýkor koňader metodou hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem.

Pro splnění cíle bylo potřeba vzorky efektivně rozložit pomocí přístroje UltraWAVE a převést do roztoku. Před samotnou analýzou byla připravena řada kalibračních standardů pro stanovované prvky. Možnost ovlivnění správnosti výsledků složkami matrice jsme vyvrátili analýzou certifikovaného referenčního materiálu plné krve, podle níž jsme určili výtěžnost stanovení prvků. Potvrdili jsme tak správnost použití vodné kalibrace.

Pomocí přístroje Agilent 8900 Triple Quadrupole ICP-MS byla stanovena koncentrace vybraných prvků v předložených vzorcích. Výsledky prokázaly vhodnost této metody pro stanovení kovů ve vzorcích krve. Výsledky analýzy mohou být poskytnuty k dalšímu výzkumu v oblasti monitoringu kvality životního prostředí.

Lze konstatovat, že hlavní cíl bakalářské práce byl splněn.

# 6 POUŽITÁ LITERATURA


(1) Frantz, A.; Pottier, M.-A.; Karimi, B.; Corbel, H.; Aubry, E.; Haussy, C.; Gasparini, J.; Castrec-Rouelle, M. Contrasting Levels of Heavy Metals in the Feathers of Urban Pigeons from Close Habitats Suggest Limited Movements at a Restricted Scale. *Environmental Pollution* **2012**, *168*, 23–28. https://doi.org/10.1016/j.envpol.2012.04.003.

(2) Scheifler, R.; Cœurdassier, M.; Morilhat, C.; Bernard, N.; Faivre, B.; Flicoteaux, P.; Giraudoux, P.; Noël, M.; Piotte, P.; Rieffel, D.; et al. Lead Concentrations in Feathers and Blood of Common Blackbirds (Turdus Merula) and in Earthworms Inhabiting Unpolluted and Moderately Polluted Urban Areas. *Science of The Total Environment* **2006**, *371* (1), 197–205. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2006.09.011.

(3) Plaza, P. I.; Uhart, M.; Caselli, A.; Wiemeyer, G.; Lambertucci, S. A. A Review of Lead Contamination in South American Birds: The Need for More Research and Policy Changes. *Perspectives in Ecology and Conservation* **2018**, *16* (4), 201–207. https://doi.org/10.1016/j.pecon.2018.08.001.

(4) Abbasi, N. A.; Khan, M. U.; Jaspers, V. L. B.; Chaudhry, M. J. I.; Malik, R. N. Spatial and Interspecific Variation of Accumulated Trace Metals between Remote and Urbane Dwelling Birds of Pakistan. *Ecotoxicology and Environmental Safety* **2015**, *113*, 279–286. https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2014.11.034.

(5) Eens, M.; Pinxten, R.; Verheyen, R. F.; Blust, R.; Bervoets, L. Great and Blue Tits as Indicators of Heavy Metal Contamination in Terrestrial Ecosystems. *Ecotoxicology and Environmental Safety* **1999**, *44* (1), 81–85. https://doi.org/10.1006/eesa.1999.1828.

(6) Berglund, Å. M. M. Evaluating Blood and Excrement as Bioindicators for Metal Accumulation in Birds. *Environmental Pollution* **2018**, *233*, 1198–1206. https://doi.org/10.1016/j.envpol.2017.10.031.

(7) Ishii, C.; Nakayama, S. M. M.; Kataba, A.; Ikenaka, Y.; Saito, K.; Watanabe, Y.; Makino, Y.; Matsukawa, T.; Kubota, A.; Yokoyama, K.; et al. Characterization and Imaging of Lead Distribution in Bones of Lead-Exposed Birds by ICP-MS and LA-ICP-MS. *Chemosphere* **2018**, *212*, 994–1001. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.08.149.

(8) Picone, M.; Corami, F.; Gaetan, C.; Basso, M.; Battiston, A.; Panzarin, L.; Volpi Ghirardini, A. Accumulation of Trace Elements in Feathers of the Kentish Plover Charadrius Alexandrinus. *Ecotoxicology and Environmental Safety* **2019**, *179*, 62–70. https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2019.04.051.

(9) Fenstad, A. A.; Bustnes, J. O.; Lierhagen, S.; Gabrielsen, K. M.; Öst, M.; Jaatinen, K.; Hanssen, S. A.; Moe, B.; Jenssen, B. M.; Krøkje, Å. Blood and Feather Concentrations of Toxic Elements in a Baltic and an Arctic Seabird Population. *Marine Pollution Bulletin* **2017**, *114* (2), 1152–1158. https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2016.10.034.

(10) Kahle, S.; Becker, P. H. Bird Blood as Bioindicator for Mercury in the Environment. *Chemosphere* **1999**, *39* (14), 2451–2457. https://doi.org/10.1016/S0045-6535(99)00154-X.

(11) Costa, R. A.; Eeva, T.; Eira, C.; Vaqueiro, J.; Medina, P.; Vingada, J. V. Great Tits Breeding Performance and Mercury Contamination from the Paper and Pulp Industry in the West Coast of Portugal. *Chemistry and Ecology* **2014**, *30* (3), 206–215. https://doi.org/10.1080/02757540.2013.856891.

(12) Rutkowska, M.; Płotka-Wasylka, J.; Lubinska-Szczygeł, M.; Różańska, A.; Możejko-Ciesielska, J.; Namieśnik, J. Birds' Feathers – Suitable Samples for Determination of Environmental Pollutants. *TrAC Trends in Analytical Chemistry* **2018**, *109*, 97–115. https://doi.org/10.1016/j.trac.2018.09.022.

(13) Dauwe, T.; Bervoets, L.; Blust, R.; Eens, M. Tissue Levels of Lead in Experimentally Exposed Zebra Finches (Taeniopygia Guttata) with Particular Attention on the Use of Feathers as Biomonitors. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* **2002**, *42* (1), 88–92. https://doi.org/10.1007/s002440010295.

(14) Geens, A.; Dauwe, T.; Bervoets, L.; Blust, R.; Eens, M. Haematological Status of Wintering Great Tits (Parus Major) along a Metal Pollution Gradient. *Science of The Total Environment* **2010**, *408* (5), 1174–1179. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2009.11.029.

(15) Bianchi, N.; Ancora, S.; di Fazio, N.; Leonzio, C. Cadmium, Lead, and Mercury Levels in Feathers of Small Passerine Birds: Noninvasive Sampling Strategy. *Environmental Toxicology and Chemistry* **2008**, *27* (10), 2064–2070. https://doi.org/10.1897/07-403.1.

(16) Bailly, J.; Scheifler, R.; Belvalette, M.; Garnier, S.; Boissier, E.; Clément-Demange, V.-A.; Gète, M.; Leblond, M.; Pasteur, B.; Piget, Q.; et al. Negative Impact of Urban Habitat on Immunity in the Great Tit Parus Major. *Oecologia* **2016**, *182* (4), 1053–1062. https://doi.org/10.1007/s00442-016-3730-2.

(17) Bauerová, P.; Vinklerová, J.; Hraníček, J.; Čorba, V.; Vojtek, L.; Svobodová, J.; Vinkler, M.

Associations of Urban Environmental Pollution with Health-Related Physiological Traits in a Free-Living Bird Species. *Sci. Total Environ.* **2017**, *601–602*, 1556–1565. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.05.276.

(18) Ruiz, S. R.; Espín, S.; Sánchez-Virosta, P.; Salminen, J.-P.; Lilley, T. M.; Eeva, T. Vitamin Profiles in Two Free-Living Passerine Birds under a Metal Pollution Gradient – A Calcium Supplementation Experiment. *Ecotoxicology and Environmental Safety* **2017**, *138*, 242–252. https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2016.12.037.

(19) Tsipoura, N.; Burger, J.; Feltes, R.; Yacabucci, J.; Mizrahi, D.; Jeitner, C.; Gochfeld, M. Metal Concentrations in Three Species of Passerine Birds Breeding in the Hackensack Meadowlands of New Jersey. *Environmental Research* **2008**, *107* (2), 218–228. https://doi.org/10.1016/j.envres.2007.11.003.

(20) Vallverdú-Coll, N.; Mateo, R.; Mougeot, F.; Ortiz-Santaliestra, M. E. Immunotoxic Effects of Lead on Birds. *Science of The Total Environment* **2019**, *689*, 505–515. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.06.251.

(21) Eeva, T.; Ahola, M.; Lehikoinen, E. Breeding Performance of Blue Tits (Cyanistes Caeruleus) and Great Tits (Parus Major) in a Heavy Metal Polluted Area. *Environmental Pollution* **2009**, *157* (11), 3126–3131. https://doi.org/10.1016/j.envpol.2009.05.040.

(22) *Analytical Chemistry: A Modern Approach to Analytical Science*, 2nd ed.; Mermet, J.-M., Otto, M., Valcárcel Cases, M., Eds.; Wiley-VCH: Weinheim ; [Great Britain], 2004.

(23) *Handbook of Spectroscopy*; Vo-Dinh, T., Gauglitz, G., Eds.; Wiley-VCH: Weinheim ; [Cambridge], 2003.

(24) Watson, J. T.; Sparkman, O. D. *Introduction to Mass Spectrometry: Instrumentation, Applications and Strategies for Data Interpretation*, 4th ed.; John Wiley & Sons: Chichester, England ; Hoboken, NJ, 2007.

(25) March, R. E. Quadrupole Ion Trap Mass Spectrometry: A View at the Turn of the Century. *International Journal of Mass Spectrometry* **2000**, *200* (1), 285–312. https://doi.org/10.1016/S1387-3806(00)00345-6.

(26) Otruba, V.; Spektroskopická společnost Jana Marka Marci; Masarykova univerzita; Přírodovědecká fakulta. *6. kurz ICP spektrometrie: Brno 24.-26. května 2011*; Spektroskopická společnost Jana Marka Marci: Brno, 2011.

(27) Meermann, B.; Nischwitz, V. ICP-MS for the Analysis at the Nanoscale – a Tutorial Review. *J. Anal. At. Spectrom.* **2018**, *33* (9), 1432–1468. https://doi.org/10.1039/C8JA00037A.

(28) Shih, T.-T.; Hsieh, C.-C.; Luo, Y.-T.; Su, Y.-A.; Chen, P.-H.; Chuang, Y.-C.; Sun, Y.-C. A High-Throughput Solid-Phase Extraction Microchip Combined with Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry for Rapid Determination of Trace Heavy Metals in Natural Water. *Analytica Chimica Acta* **2016**, *916*, 24–32. https://doi.org/10.1016/j.aca.2016.02.027.

(29) Milde, D. Porovnání metod atomové spektrometrie. 8.

(30) *Basic Analytical Toxicology*; Flanagan, R. J., International Program on Chemical Safety, World Health Organization, Eds.; World Health Organization: Geneva, 1995.

(31) Greenwood, N. N.; Earnshaw, A. *Chemistry of the Elements*, 2nd ed.; Butterworth-Heinemann: Oxford ; Boston, 1997.

(32) *Comprehensive Inorganic Chemistry*, 1st ed.; Bailar, J. C., Trotman-Dickenson, A. F., Eds.; Pergamon Press; distributed by Compendium Publishers [Elmsford, N.Y: Oxford, 1973.

(33) UltraWAVE: the Game Changer in Microwave Sample Preparation - Milestone https://www.milestonesrl.com/products/microwave-digestion/ultrawave (accessed Dec 3, 2019).

(34) 8900 Triple Quadrupole ICP-MS | Agilent https://www.agilent.com/en/products/icp-ms/icp-ms-systems/8900-triple-quadrupole-icp-ms#features (accessed Dec 3, 2019).

(35) Coeurdassier, M.; Fritsch, C.; Faivre, B.; Crini, N.; Scheifler, R. Partitioning of Cd and Pb in the Blood of European Blackbirds (Turdus Merula) from a Smelter Contaminated Site and Use for Biomonitoring. *Chemosphere* **2012**, *87* (11), 1368–1373. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2012.02.031.

(36) Opekar, F. *Základní analytická chemie pro studenty, pro něž analytická chemie není hlavním studijním oborem*; Karolinum: Praha, 2002.

# PŘÍLOHA 1

**(Tab. 4.9 – Výsledky měření ptačích vzorků)**

| Pořadí vz. | Kód vz. | hmotnost (g) | ředicí faktor (DF) | koncentrace Zn (µg/g) | | | koncentrace Pb (ng/g) | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | průměr (n=5) | | SD (n=5) | průměr (n=5) | | SD (n=5) |
| **1/3** | 2018-CM-B10 | 0,01358 | 736 | 366 | ± | 11 | 4906 | ± | 209 |
| **1/4** | 2018-CM-B09 | 0,02013 | 497 | 301 | ± | 9 | 2120 | ± | 54 |
| **1/5** | 2018-CM-B08 | 0,01499 | 667 | 617 | ± | 22 | 2831 | ± | 77 |
| **1/6** | 2018-CM-B07 | 0,00447 | 2237 | 1074 | ± | 23 | 17987 | ± | 480 |
| **1/7** | 2018-CM-B06 | 0,00522 | 1916 | 739 | ± | 28 | 6102 | ± | 151 |
| **1/8** | 2018-CM-B05 | 0,02136 | 468 | 474 | ± | 19 | 1338 | ± | 49 |
| **1/9** | 2018-CM-B04 | 0,01157 | 864 | 518 | ± | 16 | 8250 | ± | 231 |
| **1/10** | 2018-CM-B03 | 0,03600 | 278 | 174 | ± | 4 | 1939 | ± | 71 |
| **1/11** | 2018-CM-B02 | 0,01586 | 631 | 391 | ± | 11 | 2374 | ± | 51 |
| **1/12** | 2018-CM-B01 | 0,01161 | 861 | 724 | ± | 26 | 3154 | ± | 147 |
| **1/13** | 2018-CL-B11 | 0,02813 | 355 | 269 | ± | 8 | 1678 | ± | 66 |
| **1/14** | 2018-CL-B10 | 0,01357 | 737 | 536 | ± | 10 | 4879 | ± | 119 |
| **2/3** | 2018-CL-B09 | 0,01433 | 698 | 563 | ± | 15 | 2542 | ± | 87 |
| **2/4** | 2018-CL-B08 | 0,00709 | 1410 | 1250 | ± | 51 | 2150 | ± | 88 |
| **2/5** | 2018-CL-B07 | 0,00764 | 1309 | 661 | ± | 21 | 2528 | ± | 96 |
| **2/6** | 2018-CL-B06 | 0,00799 | 1252 | 682 | ± | 14 | 3496 | ± | 147 |
| **2/7** | 2018-CL-B04 | 0,01334 | 750 | 730 | ± | 32 | 5076 | ± | 178 |
| **2/8** | 2018-CL-B03 | 0,02888 | 346 | 245 | ± | 5 | 5006 | ± | 247 |
| **2/9** | 2018-CL-B02 | 0,01175 | 851 | 370 | ± | 10 | 5208 | ± | 174 |
| **2/11** | 2018-CK-B14 | 0,01827 | 547 | 416 | ± | 14 | 6544 | ± | 159 |
| **2/12** | 2018-CK-B13 | 0,01359 | 736 | 325 | ± | 9 | 5884 | ± | 141 |
| **2/13** | 2018-CK-B12 | 0,02213 | 452 | 382 | ± | 17 | 3532 | ± | 129 |
| **2/14** | 2018-CK-B11 | 0,02319 | 431 | 269 | ± | 7 | 2695 | ± | 75 |
| **2/15** | 2018-CL-B05 | 0,03616 | 277 | 330 | ± | 10 | 2131 | ± | 57 |
| **3/3** | 2018-CK-B10 | 0,02921 | 342 | 331 | ± | 14 | 1871 | ± | 70 |
| **3/4** | 2018-CK-B03 | 0,01555 | 643 | 402 | ± | 18 | 7494 | ± | 183 |
| **3/5** | 2018-CK-B09 | 0,01194 | 838 | 337 | ± | 9 | 7550 | ± | 312 |
| **3/6** | 2018-CK-B08 | 0,01182 | 846 | 431 | ± | 12 | 3772 | ± | 76 |
| **3/8** | 2018-CK-B06 | 0,01876 | 533 | 266 | ± | 7 | 4723 | ± | 228 |
| **3/9** | 2018-CK-B05 | 0,01866 | 536 | 217 | ± | 6 | 4074 | ± | 158 |
| **3/10** | 2018-CK-B04 | 0,02775 | 360 | 421 | ± | 11 | 2674 | ± | 104 |
| **3/11** | 2018-CJ-B09 | 0,00451 | 2217 | 1367 | ± | 48 | 4088 | ± | 97 |
| **3/12** | 2018-CK-B02 | 0,01830 | 546 | 424 | ± | 14 | 4854 | ± | 121 |
| **3/13** | 2018-CK-B01 | 0,03699 | 270 | 259 | ± | 5 | 2227 | ± | 95 |
| **3/14** | 2018-CJ-B11 | 0,04995 | 200 | 51 | ± | 1 | 643 | ± | 15 |
| **3/15** | 2018-CJ-B10 | 0,01542 | 649 | 259 | ± | 7 | 2731 | ± | 87 |
| **4/1** | 2018-CJ-B08 | 0,01285 | 778 | 357 | ± | 14 | 6936 | ± | 199 |
| **4/2** | 2018-CJ-B07 | 0,01186 | 843 | 558 | ± | 15 | 1508 | ± | 91 |
| **4/3** | 2018-CJ-B06 | 0,01106 | 904 | 411 | ± | 9 | 2337 | ± | 147 |

| | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **4/4** | 2018-CJ-B05 | 0,01845 | 542 | 230 | ± 12 | 5312 | ± | 118 |
| **4/5** | 2018-CJ-B04 | 0,01466 | 682 | 401 | ± 15 | 1468 | ± | 61 |
| **4/6** | 2018-CJ-B03 | 0,05657 | 177 | 101 | ± 2 | 811 | ± | 29 |
| **4/7** | 2018-CJ-B02 | 0,05095 | 196 | 145 | ± 5 | 1032 | ± | 38 |
| **4/8** | 2018-CJ-B01 | 0,01328 | 753 | 257 | ± 9 | 7084 | ± | 246 |
| **4/9** | 2018-CI-B09 | 0,01283 | 779 | 927 | ± 37 | 2306 | ± | 104 |
| **4/10** | 2018-CI-B08 | 0,00812 | 1232 | 1220 | ± 31 | 1838 | ± | 105 |
| **4/11** | 2018-CI-B07 | 0,01580 | 633 | 675 | ± 18 | 1131 | ± | 72 |
| **4/12** | 2018-CI-B06 | 0,01521 | 657 | 504 | ± 19 | 1554 | ± | 71 |
| **4/13** | 2018-CI-B05 | 0,01141 | 876 | 782 | ± 25 | 901 | ± | 84 |
| **5/1** | 2018-CI-B04 | 0,01566 | 639 | 655 | ± 23 | 1798 | ± | 119 |
| **5/2** | 2018-CI-B03 | 0,01515 | 660 | 559 | ± 13 | 2843 | ± | 70 |
| **5/3** | 2018-EB-B16 | 0,01944 | 514 | 17 | ± 1 | 80 | ± | 3 |
| **5/5** | 2018-EB-B14 | 0,01645 | 608 | 17 | ± 0 | 117 | ± | 5 |
| **5/7** | 2018-EB-B12 | 0,00878 | 1139 | 30 | ± 1 | 58 | ± | 4 |
| **6/11** | 2018-EA-B09 | 0,00648 | 1543 | 16 | ± 1 | 109 | ± | 12 |
| **6/12** | 2018-EA-B08 | 0,00559 | 1789 | 16 | ± 1 | 126 | ± | 14 |
| **7/3** | 2018-EA-B04 | 0,00384 | 2604 | 32 | ± 1 | 169 | ± | 12 |
| **7/4** | 2018-EA-B03 | 0,00486 | 2058 | 23 | ± 2 | 454 | ± | 17 |
| **7/5** | 2018-EA-B02 | 0,00488 | 2049 | 21 | ± 1 | 71 | ± | 10 |
| **7/6** | 2018-EA-B01 | 0,00448 | 2232 | 23 | ± 1 | 150 | ± | 11 |
| **7/7** | 2018-HC-B22 | 0,00210 | 4762 | 113 | ± 4 | 644 | ± | 37 |
| **7/8** | 2018-HC-B21 | 0,00641 | 1560 | 24 | ± 1 | 100 | ± | 9 |
| **7/9** | 2018-HC-B20 | 0,00357 | 2801 | 34 | ± 1 | 555 | ± | 27 |
| **7/10** | 2018-HC-B19 | 0,00380 | 2632 | 33 | ± 2 | 135 | ± | 18 |
| **7/12** | 2018-HC-B17 | 0,00968 | 1033 | 21 | ± 1 | 176 | ± | 9 |
| **7/13** | 2018-HC-B16 | 0,00465 | 2151 | 27 | ± 1 | 116 | ± | 14 |
| **8/3** | 2018-HC-B13 | 0,03255 | 307 | 3 | ± 0 | 16 | ± | 3 |
| **8/4** | 2018-HC-B12 | 0,00423 | 2364 | 26 | ± 3 | 137 | ± | 23 |
| **8/5** | 2018-HC-B11 | 0,00454 | 2203 | 23 | ± 2 | 143 | ± | 22 |
| **8/6** | 2018-HC-B10 | 0,00265 | 3774 | 44 | ± 4 | 339 | ± | 38 |
| **8/8** | 2018-HC-B08 | 0,00511 | 1957 | 21 | ± 2 | 124 | ± | 19 |
| **8/9** | 2018-HC-B07 | 0,00610 | 1639 | 25 | ± 2 | 120 | ± | 16 |
| **8/10** | 2018-HC-B06 | 0,00485 | 2062 | 33 | ± 2 | 111 | ± | 20 |
| **8/13** | 2018-HC-B03 | 0,00392 | 2551 | 27 | ± 3 | 170 | ± | 25 |
| **9/1** | 2018-HC-B02 | 0,00387 | 2584 | 40 | ± 2 | 166 | ± | 11 |
| **9/2** | 2018-HC-B01 | 0,00262 | 3817 | 34 | ± 2 | 242 | ± | 19 |
| **9/3** | 2018-CI-B02 | 0,01118 | 894 | 459 | ± 17 | 2704 | ± | 58 |
| **9/4** | 2018-CI-B01 | 0,01542 | 649 | 593 | ± 17 | 4357 | ± | 175 |
| **9/5** | 2018-CH-B08 | 0,00952 | 1050 | 530 | ± 20 | 4662 | ± | 172 |
| **9/6** | 2018-CH-B07 | 0,00743 | 1346 | 428 | ± 16 | 5209 | ± | 204 |
| **9/7** | 2018-CH-B06 | 0,01207 | 829 | 185 | ± 7 | 4004 | ± | 198 |
| **9/8** | 2018-CH-B05 | 0,01053 | 950 | 362 | ± 6 | 3129 | ± | 100 |

| | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **9/9** | 2018-CH-B04 | 0,01207 | 829 | 279 | ± 7 | 4402 | ± | 123 |
| **9/10** | 2018-CH-B03 | 0,00813 | 1230 | 307 | ± 10 | 4823 | ± | 155 |
| **9/11** | 2018-CH-B02 | 0,00808 | 1238 | 586 | ± 16 | 4363 | ± | 141 |
| **9/12** | 2018-CH-B01 | 0,03212 | 311 | 70 | ± 2 | 1044 | ± | 26 |
| **9/13** | 2018-CG-B16 | 0,01231 | 812 | 221 | ± 8 | 2473 | ± | 78 |
| **10/1** | 2018-CG-B15 | 0,02228 | 449 | 246 | ± 8 | 2035 | ± | 88 |
| **10/2** | 2018-CG-B14 | 0,00992 | 1008 | 324 | ± 12 | 3835 | ± | 171 |
| **10/3** | 2018-CG-B13 | 0,01287 | 777 | 569 | ± 27 | 2123 | ± | 83 |
| **10/4** | 2018-CG-B12 | 0,03042 | 329 | 185 | ± 11 | 2742 | ± | 65 |
| **10/5** | 2018-CG-B11 | 0,00769 | 1300 | 740 | ± 29 | 5270 | ± | 124 |
| **10/6** | 2018-CG-B10 | 0,01231 | 812 | 613 | ± 18 | 5477 | ± | 215 |
| **10/7** | 2018-CG-B09 | 0,02908 | 344 | 197 | ± 8 | 3736 | ± | 91 |
| **10/8** | 2018-CG-B08 | 0,01671 | 598 | 372 | ± 13 | 2327 | ± | 66 |
| **10/9** | 2018-CG-B07 | 0,00722 | 1385 | 568 | ± 22 | 2014 | ± | 92 |
| **10/10** | 2018-CG-B06 | 0,01053 | 950 | 567 | ± 18 | 14703 | ± | 543 |
| **10/11** | 2018-CG-B05 | 0,01314 | 761 | 416 | ± 12 | 5590 | ± | 194 |
| **10/12** | 2018-CG-B04 | 0,01807 | 553 | 267 | ± 8 | 4535 | ± | 174 |
| **10/13** | 2018-CG-B03 | 0,02925 | 342 | 408 | ± 11 | 3204 | ± | 108 |
| **11/1** | 2018-CG-B02 | 0,02829 | 353 | 226 | ± 10 | 3312 | ± | 102 |
| **11/2** | 2018-CG-B01 | 0,00948 | 1055 | 477 | ± 13 | 4149 | ± | 202 |
| **11/3** | 2018-CF-B11 | 0,01714 | 583 | 232 | ± 11 | 3816 | ± | 226 |
| **11/4** | 2018-CF-B10 | 0,02153 | 464 | 98 | ± 3 | 2420 | ± | 71 |
| **11/5** | 2018-CF-B09 | 0,01155 | 866 | 215 | ± 8 | 2562 | ± | 99 |
| **11/6** | 2018-CF-B08 | 0,00760 | 1316 | 197 | ± 9 | 4349 | ± | 155 |
| **11/7** | 2018-CF-B07 | 0,00750 | 1333 | 884 | ± 31 | 1031 | ± | 36 |
| **11/8** | 2018-CF-B06 | 0,01278 | 782 | 167 | ± 5 | 3790 | ± | 110 |
| **11/9** | 2018-CF-B05 | 0,02297 | 435 | 334 | ± 9 | 3688 | ± | 130 |
| **11/10** | 2018-CF-B04 | 0,03871 | 258 | 69 | ± 2 | 1818 | ± | 86 |
| **11/11** | 2018-CF-B03 | 0,01099 | 910 | 402 | ± 14 | 3628 | ± | 126 |
| **11/12** | 2018-CF-B02 | 0,00547 | 1828 | 157 | ± 6 | 1261 | ± | 51 |
| **11/13** | 2018-CF-B01 | 0,00709 | 1410 | 306 | ± 11 | 4696 | ± | 292 |
| **12/1** | 2018-CE-B11 | 0,01890 | 529 | 266 | ± 10 | 3257 | ± | 127 |
| **12/2** | 2018-CE-B10 | 0,02600 | 385 | 165 | ± 4 | 3002 | ± | 59 |
| **12/3** | 2018-CE-B09 | 0,01617 | 618 | 425 | ± 12 | 4246 | ± | 142 |
| **12/4** | 2018-CE-B08 | 0,02196 | 455 | 192 | ± 8 | 4209 | ± | 120 |
| **12/5** | 2018-CE-B07 | 0,00537 | 1862 | 1058 | ± 46 | 678 | ± | 17 |
| **12/6** | 2018-CE-B06 | 0,00857 | 1167 | 353 | ± 16 | 3724 | ± | 154 |
| **12/7** | 2018-CE-B05 | 0,04231 | 236 | 136 | ± 4 | 2690 | ± | 88 |
| **12/8** | 2018-CE-B04 | 0,01322 | 756 | 371 | ± 10 | 4241 | ± | 239 |
| **12/9** | 2018-CE-B03 | 0,01926 | 519 | 255 | ± 8 | 4787 | ± | 149 |
| **12/10** | 2018-CE-B02 | 0,01234 | 810 | 295 | ± 8 | 4168 | ± | 228 |
| **12/11** | 2018-CE-B01 | 0,02376 | 421 | 270 | ± 14 | 2666 | ± | 149 |
| **12/12** | 2018-CD-B11 | 0,04597 | 218 | 136 | ± 4 | 1732 | ± | 67 |

| | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **12/13** | 2018-CD-B10 | 0,00945 | 1058 | 685 | ± | 13 | 1011 | ± | 34 |
| **21/1** | CRM | 0,9149 | 12 | 7,243 | ± | 0,199 | 337 | ± | 9 |
| **21/2** | CRM | 0,96692 | 11 | 7,220 | ± | 0,199 | 353 | ± | 12 |
| **21/3** | CRM | 0,96271 | 11 | 7,394 | ± | 0,236 | 351 | ± | 22 |
| **21/4** | 2018-FA-B08 | 0,00800 | 1250 | 36 | ± | 2 | 550 | ± | 15 |
| **21/5** | 2018-FA-B09 | 0,00822 | 1217 | 28 | ± | 1 | 95 | ± | 4 |
| **21/6** | 2018-FA-B10 | 0,00567 | 1764 | 50 | ± | 2 | 291 | ± | 16 |
| **21/7** | 2018-FA-B11 | 0,00289 | 3460 | 89 | ± | 2 | 769 | ± | 27 |
| **21/8** | 2018-FA-B12 | 0,00458 | 2183 | 46 | ± | 2 | 206 | ± | 13 |
| **21/9** | 2018-FA-B13 | 0,00328 | 3049 | 77 | ± | 2 | 2073 | ± | 89 |
| **21/10** | 2018-FA-B14 | 0,00346 | 2890 | 44 | ± | 2 | 493 | ± | 17 |
| **21/11** | 2018-FA-B15 | 0,00828 | 1256 | 35 | ± | 2 | 533 | ± | 20 |
| **21/12** | 2018-FE-B07 | 0,00290 | 3448 | 50 | ± | 2 | 102 | ± | 9 |
| **21/13** | 2018-FE-B08 | 0,00626 | 1597 | 38 | ± | 1 | 184 | ± | 10 |
| **13/1** | 2018-CD-B09 | 0,02487 | 402 | 291 | ± | 10 | 3038 | ± | 152 |
| **13/2** | 2018-CD-B08 | 0,01601 | 625 | 151 | ± | 5 | 4810 | ± | 212 |
| **13/3** | 2018-CD-B07 | 0,02212 | 452 | 264 | ± | 11 | 3758 | ± | 75 |
| **13/4** | 2018-CD-B06 | 0,02785 | 359 | 226 | ± | 8 | 2832 | ± | 73 |
| **13/5** | 2018-CD-B05 | 0,01182 | 846 | 224 | ± | 4 | 5263 | ± | 143 |
| **13/6** | 2018-CD-B04 | 0,01949 | 513 | 273 | ± | 5 | 3599 | ± | 111 |
| **13/7** | 2018-CD-B03 | 0,02553 | 392 | 255 | ± | 8 | 2326 | ± | 94 |
| **13/8** | 2018-CD-B02 | 0,02582 | 387 | 305 | ± | 11 | 3100 | ± | 99 |
| **13/9** | 2018-CD-B01 | 0,00963 | 1038 | 182 | ± | 8 | 7041 | ± | 308 |
| **13/10** | 2018-CC-B10 | 0,01448 | 691 | 357 | ± | 11 | 5091 | ± | 197 |
| **13/11** | 2018-CC-B09 | 0,01656 | 604 | 314 | ± | 8 | 4493 | ± | 212 |
| **13/12** | 2018-CC-B08 | 0,02623 | 381 | 245 | ± | 9 | 3387 | ± | 106 |
| **13/13** | 2018-CC-B07 | 0,02547 | 393 | 236 | ± | 6 | 3615 | ± | 136 |
| **14/1** | 2018-CC-B06 | 0,03467 | 288 | 115 | ± | 4 | 1687 | ± | 35 |
| **14/2** | 2018-CC-B05 | 0,03129 | 320 | 207 | ± | 5 | 2946 | ± | 67 |
| **14/3** | 2018-CC-B04 | 0,03551 | 282 | 168 | ± | 8 | 1921 | ± | 65 |
| **14/4** | 2018-CC-B03 | 0,02303 | 434 | 216 | ± | 3 | 2953 | ± | 91 |
| **14/5** | 2018-CC-B02 | 0,01842 | 543 | 256 | ± | 7 | 3641 | ± | 111 |
| **14/6** | 2018-CC-B01 | 0,02668 | 375 | 213 | ± | 6 | 3629 | ± | 102 |
| **14/7** | 2018-CB-B12 | 0,01839 | 544 | 210 | ± | 5 | 2915 | ± | 61 |
| **14/8** | 2018-CB-B11 | 0,04000 | 250 | 101 | ± | 3 | 1606 | ± | 52 |
| **14/9** | 2018-CB-B10 | 0,02745 | 364 | 165 | ± | 4 | 2153 | ± | 65 |
| **14/10** | 2018-CB-B09 | 0,02993 | 334 | 156 | ± | 4 | 3012 | ± | 83 |
| **14/11** | 2018-CB-B08 | 0,01267 | 789 | 455 | ± | 13 | 2985 | ± | 63 |
| **14/12** | 2018-CB-B07 | 0,03553 | 281 | 116 | ± | 4 | 1228 | ± | 55 |
| **14/13** | 2018-CB-B06 | 0,05548 | 180 | 118 | ± | 3 | 986 | ± | 27 |
| **15/1** | 2018-CB-B05 | 0,01929 | 518 | 228 | ± | 7 | 2785 | ± | 73 |
| **15/2** | 2018-CB-B04 | 0,04890 | 204 | 102 | ± | 4 | 1170 | ± | 33 |
| **15/3** | 2018-CB-B03 | 0,01209 | 827 | 610 | ± | 27 | 2064 | ± | 57 |

| | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **15/4** | 2018-CB-B02 | 0,01297 | 771 | 425 | ± | 14 | 2837 | ± | 92 |
| **15/5** | 2018-CB-B01 | 0,01632 | 613 | 344 | ± | 7 | 4142 | ± | 194 |
| **15/7** | 2018-PA-B02 | 0,00175 | 5714 | 126 | ± | 6 | 260 | ± | 23 |
| **15/8** | 2018-PA-B03 | 0,00689 | 1451 | 18 | ± | 1 | 113 | ± | 7 |
| **16/1** | 2018-PA-B09 | 0,00261 | 3831 | 57 | ± | 2 | 60 | ± | 6 |
| **16/2** | 2018-PA-B10 | 0,00388 | 2577 | 21 | ± | 1 | 100 | ± | 6 |
| **16/3** | 2018-PA-B11 | 0,00141 | 7092 | 157 | ± | 10 | 105 | ± | 13 |
| **16/4** | 2018-PA-B12 | 0,00245 | 4082 | 37 | ± | 1 | 56 | ± | 6 |
| **16/5** | 2018-PA-B13 | 0,00126 | 7937 | 72 | ± | 4 | 78 | ± | 11 |
| **16/6** | 2018-PA-B14 | 0,00455 | 2198 | 27 | ± | 1 | 55 | ± | 3 |
| **16/7** | 2018-PA-B15 | 0,00397 | 2519 | 58 | ± | 1 | 76 | ± | 5 |
| **16/8** | 2018-EK-B01 | 0,00212 | 4717 | 1870 | ± | 40 | 5719 | ± | 169 |
| **16/9** | 2018-EK-B02 | 0,00290 | 3448 | 606 | ± | 25 | 220 | ± | 9 |
| **16/10** | 2018-EK-B03 | 0,00441 | 2268 | 222 | ± | 5 | 247 | ± | 11 |
| **16/11** | 2018-EK-B04 | 0,00197 | 5076 | 452 | ± | 16 | 225 | ± | 14 |
| **16/12** | 2018-EK-B05 | 0,00392 | 2551 | 318 | ± | 13 | 63 | ± | 4 |
| **16/13** | 2018-EK-B06 | 0,00140 | 7143 | 973 | ± | 33 | 458 | ± | 18 |
| **17/1** | 2018-EK-B07 | 0,00473 | 2114 | 306 | ± | 11 | 150 | ± | 7 |
| **17/2** | 2018-EK-B08 | 0,00255 | 3922 | 886 | ± | 18 | 317 | ± | 16 |
| **17/3** | 2018-EK-B09 | 0,00565 | 1770 | 424 | ± | 15 | 173 | ± | 8 |
| **17/4** | 2018-EK-B10 | 0,00282 | 3546 | 465 | ± | 26 | 299 | ± | 10 |
| **17/5** | 2018-BA-B01 | 0,00217 | 4608 | 56 | ± | 3 | 425 | ± | 20 |
| **17/6** | 2018-BA-B02 | 0,00334 | 2994 | 37 | ± | 2 | 318 | ± | 14 |
| **17/7** | 2018-BA-B03 | 0,00297 | 3367 | 61 | ± | 2 | 214 | ± | 7 |
| **17/8** | 2018-BA-B04 | 0,00324 | 3086 | 30 | ± | 2 | 206 | ± | 7 |
| **17/9** | 2018-BA-B05 | 0,00910 | 1099 | 8 | ± | 1 | 148 | ± | 6 |
| **17/10** | 2018-BA-B06 | 0,00253 | 3953 | 76 | ± | 3 | 878 | ± | 28 |
| **17/11** | 2018-BA-B07 | 0,00351 | 2849 | 56 | ± | 2 | 365 | ± | 9 |
| **17/12** | 2018-BA-B08 | 0,00679 | 1473 | 28 | ± | 1 | 752 | ± | 23 |
| **17/13** | 2018-BA-B09 | 0,00197 | 5076 | 47 | ± | 3 | 513 | ± | 19 |
| **18/1** | 2018-BA-B10 | 0,00298 | 3355,70 | 27 | ± | 2 | 518 | ± | 24 |
| **18/2** | 2018-BA-B11 | 0,00400 | 2500,00 | 97 | ± | 5 | 271 | ± | 15 |
| **18/3** | 2018-BA-B12 | 0,00198 | 5050,51 | 85 | ± | 5 | 188 | ± | 26 |
| **18/4** | 2018-BA-B13 | 0,00427 | 2341,92 | 32 | ± | 2 | 164 | ± | 13 |
| **18/5** | 2018-BA-B14 | 0,01050 | 952,38 | 17 | ± | 1 | 42 | ± | 5 |
| **18/6** | 2018-BA-B15 | 0,00306 | 3267,97 | 42 | ± | 3 | 245 | ± | 20 |
| **18/7** | 2018-BA-B16 | 0,00423 | 2364,07 | 37 | ± | 2 | 1213 | ± | 29 |
| **18/8** | 2016-PA-B14 | 0,00532 | 1879,70 | 27 | ± | 2 | 107 | ± | 10 |
| **18/9** | 2016-PA-B15 | 0,00260 | 3846,15 | 43 | ± | 3 | 377 | ± | 22 |
| **19/2** | 2018-NB-B06 | 0,00146 | 6849,32 | 2608 | ± | 160 | 1272 | ± | 56 |
| **19/3** | 2018-NB-B07 | 0,00865 | 1156,07 | 316 | ± | 15 | 1226 | ± | 35 |
| **19/4** | 2018-NB-B08 | 0,00149 | 6711,41 | 2844 | ± | 143 | 1659 | ± | 53 |
| **19/5** | 2018-NB-B09 | 0,00105 | 9523,81 | 2486 | ± | 156 | 1114 | ± | 43 |

| | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **19/6** | 2018-NB-B10 | 0,00338 | 2958,58 | 980 | ± | 50 | 1459 | ± | 30 |
| **19/7** | 2018-NB-B11 | 0,00129 | 7751,94 | 1045 | ± | 50 | 3450 | ± | 74 |
| **19/8** | 2018-NB-B12 | 0,00309 | 3236,25 | 1363 | ± | 68 | 1098 | ± | 34 |
| **20/3** | 2018-BC-08 | 0,00393 | 2544,53 | 44 | ± | 2 | 1518 | ± | 39 |
| **20/5** | 2018-BC-10 | 0,00630 | 1587,30 | 33 | ± | 2 | 1673 | ± | 35 |
| **20/6** | 2018-BC-11 | 0,00183 | 5464,48 | 65 | ± | 4 | 793 | ± | 27 |
| **20/7** | 2018-FA-B01 | 0,00588 | 1700,68 | 43 | ± | 3 | 747 | ± | 20 |
| **20/8** | 2018-FA-B02 | 0,00557 | 1795,33 | 45 | ± | 3 | 427 | ± | 10 |
| **20/9** | 2018-FA-B03 | 0,00643 | 1555,21 | 43 | ± | 2 | 369 | ± | 9 |
| **20/10** | 2018-FA-B04 | 0,00226 | 4424,78 | 66 | ± | 4 | 563 | ± | 17 |
| **20/11** | 2018-FA-B05 | 0,00367 | 2724,80 | 73 | ± | 5 | 412 | ± | 18 |
| **20/12** | 2018-FA-B06 | 0,00682 | 1466,28 | 85 | ± | 5 | 711 | ± | 12 |
| **20/13** | 2018-FA-B07 | 0,00214 | 4672,90 | 79 | ± | 4 | 890 | ± | 31 |
| **22/1** | 2018-FE-B09 | 0,01120 | 892,86 | 27 | ± | 1 | 145 | ± | 4 |
| **22/2** | 2018-FE-B10 | 0,01501 | 666,22 | 12 | ± | 1 | 20 | ± | 1 |
| **22/3** | 2018-FE-B11 | 0,00659 | 1517,45 | 26 | ± | 2 | 94 | ± | 3 |
| **22/4** | 2018-FE-B12 | 0,00589 | 1697,79 | 39 | ± | 2 | 178 | ± | 4 |
| **22/6** | 2018-FE-B14 | 0,00420 | 2380,95 | 46 | ± | 2 | 439 | ± | 14 |
| **22/7** | 2018-FE-B15 | 0,00199 | 5025,13 | 154 | ± | 10 | 568 | ± | 18 |
| **21/1** | CRM | 0,9149 | 11,59 | 7,327 | ± | 0,341 | 317 | ± | 7 |
| **21/2** | CRM | 0,96692 | 10,96 | 7,114 | ± | 0,364 | 321 | ± | 8 |
| **21/3** | CRM | 0,96271 | 11,01 | 6,976 | ± | 0,405 | 318 | ± | 7 |
| **24/13** | 2016-PA-B02 | 0,00218 | 4587,16 | 33 | ± | 3 | 155 | ± | 10 |
| **25/2** | 2016-PA-B04 | 0,00195 | 5128,21 | 79 | ± | 5 | 158 | ± | 5 |
| **25/3** | 2016-PA-B05 | 0,00246 | 4065,04 | 29 | ± | 2 | 210 | ± | 7 |
| **25/4** | 2016-PA-B06 | 0,00372 | 2688,17 | 29 | ± | 2 | 74 | ± | 4 |
| **25/5** | 2016-PA-B07 | 0,00277 | 3610,11 | 31 | ± | 2 | 214 | ± | 13 |
| **25/6** | 2016-PA-B08 | 0,00457 | 2188,18 | 28 | ± | 2 | 77 | ± | 3 |
| **25/7** | 2016-PA-B09 | 0,00432 | 2314,81 | 27 | ± | 2 | 56 | ± | 3 |
| **25/9** | 2016-PA-B11 | 0,00368 | 2717,39 | 24 | ± | 1 | 107 | ± | 4 |
| **25/10** | 2016-PA-B12 | 0,00256 | 3906,25 | 27 | ± | 2 | 221 | ± | 7 |
| **25/11** | 2016-PA-B13 | 0,00417 | 2398,08 | 35 | ± | 2 | 76 | ± | 5 |
| **25/13** | 2018-SA-B16 | 0,00308 | 3246,75 | 37 | ± | 2 | 78 | ± | 3 |
| **26/2** | 2018-EE-B08 | 0,00599 | 1669,45 | 37 | ± | 3 | 1116 | ± | 23 |
| **26/3** | 2018-EE-B09 | 0,00555 | 1801,80 | 44 | ± | 3 | 569 | ± | 21 |
| **26/5** | 2018-EE-B11 | 0,00290 | 3448,28 | 68 | ± | 4 | 661 | ± | 18 |
| **26/7** | 2014-EI-B02 | 0,00136 | 7352,94 | 117 | ± | 8 | 597 | ± | 25 |
| **26/8** | 2015-EI-B01 | 0,00134 | 7462,69 | 118 | ± | 8 | 113 | ± | 16 |
| **26/10** | 2018-HA-B01 | 0,00571 | 1751,31 | 39 | ± | 2 | 102 | ± | 6 |
| **26/11** | 2018-HA-B02 | 0,00274 | 3649,64 | 69 | ± | 4 | 230 | ± | 10 |
| **26/12** | 2018-HA-B03 | 0,00254 | 3937,01 | 58 | ± | 4 | 73 | ± | 10 |
| **26/13** | 2018-HA-B04 | 0,00577 | 1733,10 | 54 | ± | 3 | 108 | ± | 4 |
| **27/1** | 2018-HA-B05 | 0,00253 | 3952,57 | 32 | ± | 2 | 119 | ± | 7 |

| | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **27/2** | 2018-HA-B06 | 0,00437 | 2288,33 | 31 | ± 2 | 107 | ± | 4 |
| **27/3** | 2018-HA-B07 | 0,00260 | 3846,15 | 44 | ± 3 | 110 | ± | 6 |
| **27/4** | 2018-HA-B08 | 0,00477 | 2096,44 | 44 | ± 2 | 97 | ± | 4 |
| **27/5** | 2018-HA-B09 | 0,02166 | 461,68 | 19 | ± 1 | 32 | ± | 1 |
| **27/6** | 2018-HA-B10 | 0,00728 | 1373,63 | 28 | ± 2 | 94 | ± | 5 |
| **27/7** | 2018-HA-B11 | 0,00346 | 2890,17 | 57 | ± 3 | 103 | ± | 5 |
| **27/8** | 2018-HA-B12 | 0,00484 | 2066,12 | 64 | ± 4 | 256 | ± | 8 |
| **27/9** | 2018-HA-B13 | 0,00345 | 2898,55 | 35 | ± 2 | 162 | ± | 8 |
| **27/13** | 2018-HA-B17 | 0,00338 | 2958,58 | 27 | ± 2 | 76 | ± | 5 |
| **28/1** | 2018-HA-B18 | 0,00393 | 2544,53 | 24 | ± 2 | 60 | ± | 4 |
| **28/3** | 2018-HA-B20 | 0,00463 | 2159,83 | 30 | ± 2 | 39 | ± | 4 |
| **28/4** | 2018-HA-B21 | 0,00165 | 6060,61 | 76 | ± 4 | 92 | ± | 9 |
| **28/5** | 2018-HA-B22 | 0,00432 | 2314,81 | 33 | ± 2 | 1337 | ± | 34 |
| **28/6** | 2018-HA-B23 | 0,00154 | 6493,51 | 102 | ± 8 | 216 | ± | 11 |
| **28/7** | 2018-HA-B24 | 0,00292 | 3424,66 | 32 | ± 2 | 181 | ± | 9 |
| **28/8** | 2018-HA-B25 | 0,00263 | 3802,28 | 39 | ± 3 | 232 | ± | 10 |
| **28/9** | 2018-HA-B26 | 0,00501 | 1996,01 | 29 | ± 2 | 109 | ± | 4 |
| **28/10** | 2018-HA-B27 | 0,00226 | 4424,78 | 53 | ± 4 | 155 | ± | 9 |
| **28/11** | 2018-HA-B28 | 0,00462 | 2164,50 | 29 | ± 2 | 71 | ± | 4 |
| **28/12** | 2018-HA-B29 | 0,00196 | 5102,04 | 41 | ± 3 | 242 | ± | 11 |
| **29/1** | 2018-EI-B02 | 0,00208 | 4807,69 | 15 | ± 2 | 186 | ± | 17 |
| **29/2** | 2018-EI-B03 | 0,00213 | 4694,84 | 28 | ± 3 | 166 | ± | 17 |
| **29/3** | 2018-EI-B04 | 0,00166 | 6024,10 | 43 | ± 4 | 176 | ± | 24 |
| **29/5** | 2018-EI-B06 | 0,00230 | 4347,83 | 35 | ± 3 | 145 | ± | 16 |
| **29/6** | 2018-EI-B07 | 0,00153 | 6535,95 | 133 | ± 9 | 259 | ± | 23 |
| **29/7** | 2018-EI-B08 | 0,00138 | 7246,38 | 55 | ± 5 | 471 | ± | 27 |
| **29/8** | 2018-SB-B01 | 0,00285 | 3508,77 | 29 | ± 2 | 216 | ± | 15 |
| **29/10** | 2018-SB-B03 | 0,00226 | 4424,78 | 17 | ± 2 | 206 | ± | 17 |
| **30/1** | 2018-SB-B07 | 0,00213 | 4694,84 | 37 | ± 3 | 40 | ± | 5 |
| **30/3** | 2018-SB-B09 | 0,00257 | 3891,05 | 27 | ± 2 | 60 | ± | 4 |
| **30/5** | 2018-EF-B01 | 0,00539 | 1855,29 | 29 | ± 2 | 127 | ± | 4 |
| **30/6** | 2018-EF-B02 | 0,00165 | 6060,61 | 44 | ± 3 | 91 | ± | 6 |
| **30/7** | 2018-EF-B03 | 0,00275 | 3636,36 | 37 | ± 2 | 146 | ± | 7 |
| **30/8** | 2018-EF-B04 | 0,00486 | 2057,61 | 29 | ± 2 | 74 | ± | 3 |
| **30/9** | 2018-EF-B05 | 0,01025 | 975,61 | 25 | ± 2 | 35 | ± | 2 |
| **30/10** | 2018-EF-B06 | 0,00431 | 2320,19 | 28 | ± 2 | 34 | ± | 3 |
| **30/11** | 2018-EF-B07 | 0,00122 | 8196,72 | 61 | ± 5 | 175 | ± | 8 |
| **30/12** | 2018-EF-B08 | 0,00519 | 1926,78 | 31 | ± 2 | 44 | ± | 3 |
| **30/13** | 2018-EF-B09 | 0,00201 | 4975,12 | 46 | ± 3 | 79 | ± | 7 |
| **31/1** | 2018-EF-B10 | 0,00178 | 5617,98 | 65 | ± 4 | 163 | ± | 12 |
| **31/2** | 2018-EF-B11 | 0,00494 | 2024,29 | 53 | ± 3 | 76 | ± | 5 |
| **31/3** | 2018-EF-B12 | 0,00428 | 2336,45 | 30 | ± 2 | 34 | ± | 5 |
| **31/4** | 2018-SA-B01 | 0,00194 | 5154,64 | 40 | ± 3 | 128 | ± | 10 |

| | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **31/5** | 2018-SA-B02 | 0,00495 | 2020,20 | 25 | ± 1 | 94 | ± | 8 |
| **31/6** | 2018-SA-B03 | 0,00370 | 2702,70 | 28 | ± 2 | 49 | ± | 6 |
| **31/7** | 2018-SA-B04 | 0,00201 | 5124,38 | 38 | ± 3 | 196 | ± | 14 |
| **31/8** | 2018-SA-B05 | 0,00249 | 4016,06 | 39 | ± 3 | 285 | ± | 11 |
| **31/9** | 2018-SA-B06 | 0,00197 | 5076,14 | 27 | ± 2 | 111 | ± | 12 |
| **31/13** | 2018-SA-B10 | 0,00203 | 4926,11 | 38 | ± 3 | 4094 | ± | 110 |
| **32/5** | 2018-FS-B01 | 0,00153 | 6535,95 | 59 | ± 4 | 997 | ± | 34 |
| **32/6** | 2018-FS-B02 | 0,00187 | 5347,59 | 89 | ± 6 | 2231 | ± | 61 |
| **32/7** | 2018-FS-B03 | 0,00247 | 4048,58 | 97 | ± 6 | 4437 | ± | 106 |
| **32/8** | 2018-FS-B04 | 0,00379 | 2638,52 | 46 | ± 3 | 162 | ± | 12 |
| **32/9** | 2018-FS-B05 | 0,00278 | 3597,12 | 58 | ± 3 | 764 | ± | 26 |
| **32/10** | 2018-FS-B06 | 0,00235 | 4255,32 | 176 | ± 9 | 792 | ± | 27 |
| **32/11** | 2018-FS-B07 | 0,00343 | 2915,45 | 103 | ± 7 | 4733 | ± | 96 |
| **32/12** | 2018-FS-B08 | 0,00381 | 2624,67 | 52 | ± 3 | 279 | ± | 17 |
| **32/13** | 2018-FS-B09 | 0,00403 | 2481,39 | 42 | ± 2 | 290 | ± | 14 |
| **33/1** | 2018-FS-B10 | 0,00126 | 7936,51 | 596 | ± 32 | 616 | ± | 24 |
| **33/4** | 2018-FS-B13 | 0,00792 | 1262,63 | 43 | ± 2 | 93 | ± | 3 |
| **33/5** | 2018-FS-B14 | 0,00330 | 3030,30 | 75 | ± 4 | 276 | ± | 12 |
| **33/6** | 2018-NA-B01 | 0,00427 | 2341,92 | 1547 | ± 87 | 606 | ± | 17 |
| **33/7** | 2018-NA-B02 | 0,00642 | 1557,63 | 1697 | ± 81 | 603 | ± | 17 |
| **33/8** | 2018-NA-B03 | 0,00455 | 2197,80 | 1080 | ± 49 | 2360 | ± | 58 |
| **33/9** | 2018-NA-B04 | 0,00480 | 2083,33 | 1334 | ± 80 | 408 | ± | 11 |
| **33/10** | 2018-NA-B05 | 0,00431 | 2320,19 | 1308 | ± 68 | 2061 | ± | 70 |
| **33/11** | 2018-NA-B06 | 0,00258 | 3875,97 | 3338 | ± 163 | 848 | ± | 31 |
| **33/12** | 2018-NA-B07 | 0,00420 | 2380,95 | 2074 | ± 97 | 467 | ± | 13 |
| **34/1** | 2018-NA-B08 | 0,00484 | 2066,12 | 1455 | ± 74 | 480 | ± | 11 |
| **34/2** | 2018-NA-B09 | 0,00319 | 3134,80 | 2415 | ± 121 | 621 | ± | 17 |
| **34/3** | 2018-NA-B10 | 0,00283 | 3533,57 | 1852 | ± 94 | 2931 | ± | 72 |
| **34/4** | 2018-NA-B11 | 0,00367 | 2724,80 | 1328 | ± 63 | 1291 | ± | 27 |
| **34/5** | 2018-NA-B12 | 0,00461 | 2212,58 | 2235 | ± 127 | 624 | ± | 15 |
| **34/6** | 2018-PB-B01 | 0,00436 | 2293,58 | 31 | ± 2 | 75 | ± | 8 |
| **34/7** | 2018-PB-B02 | 0,00337 | 2967,36 | 52 | ± 3 | 189 | ± | 12 |
| **34/8** | 2018-PB-B03 | 0,00340 | 2941,18 | 63 | ± 4 | 133 | ± | 11 |
| **34/9** | 2018-PB-B04 | 0,00166 | 6024,10 | 66 | ± 4 | 474 | ± | 28 |
| **34/10** | 2018-PB-B05 | 0,00352 | 2840,91 | 36 | ± 2 | 106 | ± | 11 |
| **34/11** | 2018-PB-B06 | 0,00415 | 2409,64 | 36 | ± 2 | 100 | ± | 9 |
| **34/12** | 2018-PB-B07 | 0,00360 | 2777,78 | 35 | ± 2 | 67 | ± | 10 |
| **35/1** | 2018-FL-B01 | 0,02279 | 438,79 | 7 | ± 1 | 14 | ± | 1 |
| **35/2** | 2018-FL-B02 | 0,03164 | 316,06 | 9 | ± 1 | 14 | ± | 1 |
| **35/3** | 2018-FL-B03 | 0,01445 | 692,04 | 25 | ± 1 | 23 | ± | 2 |
| **35/4** | 2018-FL-B04 | 0,01049 | 953,29 | 24 | ± 1 | 98 | ± | 5 |
| **35/5** | 2018-FL-B05 | 0,01517 | 659,20 | 18 | ± 1 | 22 | ± | 2 |
| **35/7** | 2018-FL-B07 | 0,00812 | 1231,53 | 26 | ± 2 | 22 | ± | 4 |

| | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **35/8** | 2018-FL-B08 | 0,01244 | 803,86 | 32 | ± 2 | 13 | ± | 2 |
| **35/9** | 2018-FL-B09 | 0,01134 | 881,83 | 21 | ± 1 | 63 | ± | 4 |
| **35/10** | 2018-FL-B10 | 0,01435 | 696,86 | 18 | ± 1 | 9 | ± | 2 |
| **35/11** | 2018-FL-B11 | 0,01878 | 532,48 | 15 | ± 1 | 34 | ± | 2 |
| **35/12** | 2018-FL-B12 | 0,01063 | 940,73 | 21 | ± 1 | 121 | ± | 4 |
| **36/1** | 2018-FL-B13 | 0,00852 | 1173,71 | 27 | ± 2 | 22 | ± | 2 |
| **36/2** | 2018-DE-B01 | 0,00372 | 2688,17 | 21 | ± 2 | 6567 | ± | 155 |
| **36/3** | 2018-DE-B02 | 0,00402 | 2487,56 | 23 | ± 1 | 7545 | ± | 111 |
| **36/4** | 2018-DE-B03 | 0,00429 | 2331,00 | 19 | ± 1 | 5704 | ± | 178 |
| **36/5** | 2018-DE-B04 | 0,00223 | 4484,30 | 38 | ± 3 | 7361 | ± | 129 |
| **36/6** | 2018-DE-B05 | 0,00286 | 3496,50 | 72 | ± 5 | 7169 | ± | 157 |
| **36/7** | 2018-DE-B06 | 0,00427 | 2341,92 | 22 | ± 1 | 4710 | ± | 129 |
| **36/8** | 2018-DE-B07 | 0,00556 | 1798,56 | 21 | ± 1 | 5470 | ± | 140 |
| **36/9** | 2018-DE-B08 | 0,00453 | 2207,51 | 21 | ± 1 | 3293 | ± | 94 |
| **36/10** | 2018-DE-B09 | 0,00266 | 3759,40 | 21 | ± 1 | 5311 | ± | 130 |
| **36/11** | 2018-DE-B10 | 0,00603 | 1658,37 | 27 | ± 2 | 3389 | ± | 120 |
| **36/12** | 2018-DE-B11 | 0,00552 | 1811,59 | 20 | ± 2 | 4130 | ± | 73 |
| **37/2** | 2018-FE-B01 | 0,00612 | 1633,99 | 26 | ± 1 | 129 | ± | 6 |
| **37/3** | 2018-FE-B02 | 0,00688 | 1453,49 | 26 | ± 2 | 180 | ± | 4 |
| **37/4** | 2018-FE-B03 | 0,00971 | 1029,87 | 27 | ± 2 | 132 | ± | 3 |
| **37/5** | 2018-FE-B04 | 0,01130 | 884,96 | 21 | ± 1 | 51 | ± | 2 |
| **37/6** | 2018-FE-B05 | 0,00577 | 1733,10 | 44 | ± 3 | 260 | ± | 7 |
| **37/7** | 2018-FE-B06 | 0,00914 | 1094,09 | 27 | ± 1 | 141 | ± | 4 |
| **37/8** | 2018-EC-B01 | 0,00995 | 1005,03 | 48 | ± 3 | 68 | ± | 2 |
| **37/9** | 2018-EC-B02 | 0,01066 | 938,09 | 17 | ± 1 | 27 | ± | 2 |
| **37/10** | 2018-EC-B03 | 0,00860 | 1162,79 | 18 | ± 1 | 13 | ± | 1 |
| **37/11** | 2018-EC-B04 | 0,01090 | 917,43 | 19 | ± 1 | 34 | ± | 1 |
| **37/12** | 2018-EC-B05 | 0,01120 | 892,86 | 19 | ± 1 | 23 | ± | 1 |
| **38/1** | 2018-EC-B06 | 0,01080 | 925,93 | 23 | ± 1 | 14 | ± | 1 |
| **38/2** | 2018-EC-B07 | 0,01367 | 731,53 | 21 | ± 1 | 17 | ± | 1 |
| **38/3** | 2018-EC-B08 | 0,01066 | 938,09 | 19 | ± 1 | 20 | ± | 2 |
| **38/4** | 2018-EC-B09 | 0,01446 | 691,56 | 18 | ± 1 | 14 | ± | 1 |
| **38/5** | 2018-EC-B10 | 0,01287 | 777,00 | 30 | ± 2 | 12 | ± | 1 |
| **38/6** | 2018-EE-B01 | 0,00403 | 2481,39 | 36 | ± 3 | 2295 | ± | 34 |
| **38/7** | 2018-EE-B02 | 0,00589 | 1697,79 | 34 | ± 3 | 2520 | ± | 63 |
| **38/8** | 2018-EE-B03 | 0,00637 | 1569,86 | 27 | ± 2 | 583 | ± | 25 |
| **38/9** | 2018-EE-B04 | 0,00605 | 1652,89 | 19 | ± 2 | 531 | ± | 14 |
| **38/10** | 2018-EE-B05 | 0,00478 | 2092,05 | 26 | ± 2 | 376 | ± | 25 |
| **38/11** | 2018-EE-B06 | 0,00640 | 1562,50 | 27 | ± 2 | 620 | ± | 17 |
| **38/12** | 2018-EE-B07 | 0,00209 | 4784,69 | 42 | ± 4 | 2632 | ± | 70 |