

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ
ÚSTAV CHEMIE A TECHNOLOGIE OCHRANY ŽIVOTNÍHO
PROSTŘEDÍ

FACULTY OF CHEMISTRY
INSTITUTE OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY OF ENVIRONMENTAL PROTECTION

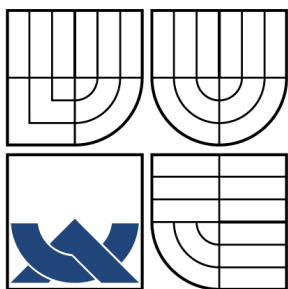
STUDIUM CHEMICKÉHO SLOŽENÍ ATMOSFÉRICKÝCH AEROSOLŮ

DIPLOMOVÁ PRÁCE
DIPLOMA THESIS

AUTOR PRÁCE
AUTHOR

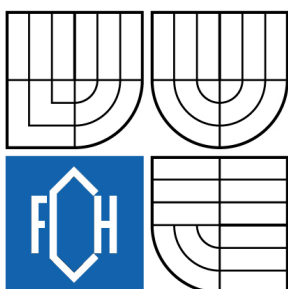
LUCIE GAZDOŠOVÁ

BRNO 2008



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA CHEMICKÁ

ÚSTAV CHEMIE A TECHNOLOGIE OCHRANY
ŽIVOTNÍHO PROSTŘEDÍ

FACULTY OF CHEMISTRY

INSTITUTE OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY OF
ENVIRONMENTAL PROTECTION

STUDIUM CHEMICKÉHO SLOŽENÍ ATMOSFÉRICKÝCH AEROSOLŮ

STUDY OF CHEMICAL COMPOSITION OF ATMOSPHERIC AEROSOLS

DIPLOMOVÁ PRÁCE

DIPLOMA THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

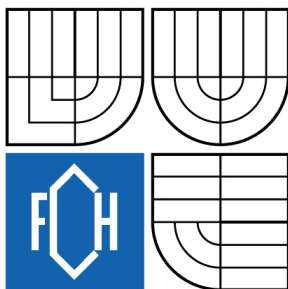
LUCIE GAZDOŠOVÁ

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

RNDR. P. MIKUŠKA, CSC.

BRNO 2008



Zadání diplomové práce

Číslo diplomové práce	FCH-DIP0260/2007	Akademický rok: 2007/2008
Ústav	Ústav chemie a technologie ochrany životního prostředí	
Student(ka)	Gazdošová Lucie	
Studijní program	Chemie a technologie ochrany životního prostředí (M2805)	
Studijní obor	Chemie a technologie ochrany životního prostředí (2805T002)	
Vedoucí diplomové práce		
Konzultanti diplomové práce		

Název diplomové práce:

Studium chemického složení atmosférických aerosolů

Zadání diplomové práce:

1. Provedení literární rešerše se zaměřením na analýzu PAHs a cukrů v aerosolech
2. Výběr a optimalizace analytické metody pro stanovení PAHs a cukrů pomocí standardů (GC nebo LC detekce)
3. Ověření metody při analýze PAHs a cukrů v aerosolech (záchyt na filtrech, extrakce, detekce)
4. Stanovení PAHs a cukrů v reálných vzorcích atmosférického aerosolu
5. Srovnání obsahu studovaných sloučenin v aerosolové frakci PM 10, PM 2,5 a PM 1

Termín odevzdání diplomové práce: 16.5.2008

Diplomová práce se odevzdává ve třech exemplářích na sekretariát ústavu a v elektronické formě vedoucímu diplomové práce. Toto zadání je přílohou diplomové práce.

Lucie Gazdošová
student(ka)

Vedoucí práce

Ředitel ústavu

V Brně, dne 1.9.2007

doc. Ing. Jaromír Havlica, CSc.
Děkan fakulty

ABSTRAKT

Předmětem této diplomové práce bylo studium složení organických sloučenin v atmosférických aerosolech se zaměřením na polyaromatické uhlovodíky a sacharidy, optimalizace extrakce PAHs metodou PSE a detekce sledovaných sloučenin. Atmosférické aerosoly byly vzorkovány na křemenné filtry a v extraktu filtrů byly analyzovány vybrané organické sloučeniny využitím GC-MS. Byla srovnána koncentrace polyaromatických uhlovodíků ve velikostních frakcích aerosolů PM₁₀, PM_{2,5} a PM₁ ve 24-hodinových vzorcích vzduchu odebíraných vysokoobjemovým vzorkovačem. Při optimalizaci metody PSE pro extrakci PAHs byla jako nejúčinnější stanovena směs rozpouštědel DCM – hexan (1:1). Účinnost extrakce PAHs z filtrů u reálných vzorků aerosolů je s PSE o 15 % nižší oproti Soxhletově metodě.

Suma koncentrací studovaných 16 PAHs byla stanovena v rozsahu od 7,1 ng.m⁻³ na jaře do 34,8 ng.m⁻³ v zimním období. Mezi PAHs s nejvyšší koncentrací ve vzorcích aerosolů patří phenanthren, benzo[b]fluoranthen a indeno[1,2,3-cd]pyren.

Sacharidy v reálných vzorcích aerosolů z důvodu poruchy GC-MS nebyly analyzovány. Byla provedena jen identifikace sacharidů při analýze standardů na GC-MS.

ABSTRACT

The objective of this diploma thesis was the study of chemical composition of organic compounds bound to atmospheric aerosols with focus on polyaromatic hydrocarbons and sacharides, optimization of extraction of PAHs with PSE method and detection of compounds of interest. Atmospheric aerosols were sampled on quartz filters and filter extracts were analysed for content of studied organic compounds by GC-MS. Concentrations of PAHs in aerosol size fractions PM₁₀, PM_{2,5} and PM₁ were compared in 24-hour air samples collected by high-volume sampler. During the optimization of PSE method the solvent mixture DCM – hexane (1:1) was determined as the most effective for PAHs extraction. Effectivity of extraction of PAHs from filters for real aerosol samples with PSE is by 15% lower compared to Soxhlet method.

The total sum of concentrations of 16 PAHs under study ranged from 7.1 ng.m³ at spring to 34.8 ng.m³ at winter season. Phenanthrene, benzo[b]fluoranthene and indeno[1,2,3-cd]pyrene are PAHs with the highest concentration in aerosol samples.

Sacharides in real aerosol samples were not analysed due to failure of GC-MS. Identification of sacharides during GC-MS analysis of standards was only performed.

KLÍČOVÁ SLOVA: atmosférické aerosoly, polyaromatické uhlovodíky, sacharidy, vzorkování

KEYWORDS: atmospheric aerosols, polyaromatic hydrocarbons, sacharides, sampling

GAZDOŠOVÁ, L. *Studium chemického složení atmosférických aerosolů*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2008. 73 s. Vedoucí diplomové práce RNDr. P. Mikuška, CSc..

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci vypracoval samostatně a že všechny použité literární zdroje jsem správně a úplně citoval. Diplomová práce je z hlediska obsahu majetkem Fakulty chemické VUT v Brně a může být využita ke komerčním účelům jen se souhlasem vedoucího diplomové práce a děkana FCH VUT .

.....
podpis studenta

Děkuji tímto panu RNDr. Pavlovi Mikuškovi, CSc. za odborné a trpělivé vedení při vypracování mé diplomové práce a také ing. Pavlovi Karáskovi, PhD. za cenné rady, ochotu a pomoc při optimalizaci metody PSE a analýze PAHs.

1.	Úvod.....	7
2.	Teoretická část.....	9
2.1.	Atmosférický aerosol.....	9
2.1.1.	Definice a formy atmosférického aerosolu.....	9
2.1.2.	Zdroje atmosférického aerosolu.....	9
2.1.3.	Velikost, ekvivalentní průměr, aerodynamický průměr, velikostní distribuce částic aerosolu.....	10
2.1.4.	Chemické složení atmosférického aerosolu.....	12
2.1.5.	Organický aerosol.....	13
2.1.6.	Zdroje organického aerosolu.....	13
2.1.7.	Expozice aerosolovým částicím a její zdravotní účinky.....	14
2.2.	Polycyklické aromatické uhlovodíky (PAHs).....	17
2.2.1.	PAHs ve volném ovzduší.....	17
2.2.2.	Fyzikální vlastnosti.....	19
2.2.3.	Osud PAHs v atmosféře.....	19
2.2.4.	Dopady PAHs na lidské zdraví.....	22
2.3.	Organické sloučeniny rozpustné ve vodě.....	24
2.4.	Hlavní metody chemické identifikace.....	27
2.4.1.	Vzorkování atmosférických částic.....	27
2.4.2.	Zařízení pro vzorkování a velikostní separaci částic, druhy filtrů.....	27
2.4.3.	Extrakční metody.....	30
2.4.4.	Metody analýzy.....	36
3.	Cíl práce.....	38
4.	Experimentální část.....	39
4.1.	Vzorkování reálných vzorků.....	39
4.2.	Příprava vzorku pro analýzu PAHs.....	42
4.2.1.	Chemikálie.....	42
4.2.2.	Postup extrakce PAHs metodou Soxhlet a PSE, zakoncentrování, čištění.....	42
4.2.3.	Analýza PAHs GC/MS metodou.....	43
4.3.	Příprava vzorku pro analýzu sacharidů.....	44
4.3.1.	Chemikálie.....	44
4.3.2.	Příprava standardů pro identifikaci sloučenin.....	44
4.3.3.	Identifikace jednotlivých sloučenin.....	45
4.3.4.	Analýza sacharidů metodou GC/MS.....	45
5.	Výsledky a diskuze.....	46
5.1.	Experimenty se standardy.....	46
5.1.1.	Stanovení optimální doby extrakce metodou PSE.....	47

5.1.2.	Srovnání účinnosti extrakce PAHs v PSE a Soxhletu.....	49
5.1.3.	Čištění vzorku, analýza jednotlivých frakcí, reprodukovatelnost.....	53
5.2.	Analýza reálných vzorků.....	53
5.2.1.	Účinnost extrakce pro reálné vzorky.....	54
5.2.2.	Hmotnostní koncentrace aerosolových částic.....	57
5.2.3.	Koncentrace PAHs na jednotlivých frakcích aerosolů.....	58
5.3.	Analýza sacharidů.....	62
6.	Závěr.....	63
7.	Seznam použitých zdrojů.....	65
8.	Seznam zkratk.....	66
9.	Přílohy.....	68

1. ÚVOD

Atmosférické aerosoly hrají významnou roli v mnoha atmosférických procesech (vliv na radiační rovnováhu atmosféry, pokles viditelnosti, produkce smogu, destrukce stratosférického ozonu, ...). Epidemiologické studie potvrdily korelaci mezi zvýšenou úmrtností a koncentrací aerosolů.

Aerosolové částice (PM) obsažené ve vzduchu lze rozdělit na primární a sekundární. Primární částice jsou emitovány přímo do atmosféry, ať již z přírodních nebo z antropogenních zdrojů. Sekundární částice vznikají oxidací a následnými reakcemi plynných sloučenin v atmosféře. Stejně jako v celé Evropě i v ČR většina emisí pochází z antropogenní činnosti. Mezi hlavní antropogenní zdroje lze řadit dopravu, elektrárny, spalovací zdroje (průmyslové i domácí), emise z průmyslu, báňskou činnost a stavební práce. Z důvodu různorodosti emisních zdrojů mají suspendované částice různé chemické složení a různou velikost.

Suspendované částice PM₁₀ (tj. částice, jejichž aerodynamický průměr je menší než 10 μm) vykazují významné zdravotní důsledky. Ještě významnější zdravotní účinky jsou však korelovány s jemnou frakcí PM_{2,5} a PM₁. Dlouhodobé vystavení vysokým koncentracím suspendovaných částic zvyšuje mortalitu vlivem onemocnění srdečními a plicními chorobami. Nezanedbatelné jsou i změny v imunitním systému člověka, vyvolané také přítomností PM v ovzduší. V důsledku toho může docházet jak ke změnám ve smyslu navození imunodeficitu, tak i rozvoje autoimunity či alergické reakce. Nebezpečnost PM nespočívá jen v jejich mechanických vlastnostech, ale i v obsahu řady rizikových organických, jako jsou polycyklické aromatické uhlovodíky, a anorganických polutantů, které se na ně vážou [1]. Vedle celkové koncentrace prachových částic (TSP), částic menších než 10 mikrometrů (PM₁₀) či sazí (black carbon), vzrostl ve světě zájem o zastoupení jednotlivých velikostních frakcí, zejména PM_{2,5}, PM₁ a stanovení jejich chemického složení.

Znečištění ovzduší suspendovanými částicemi frakce PM₁₀ zůstává jedním z hlavních problémů zajištění kvality ovzduší. Imisní limity 24-hodinové koncentrace PM₁₀ činí 50 μg/m³ a neměl by být překročen více jak 35x za rok, roční průměr koncentrace PM₁₀ je limitován hodnotou 40 μg/m³. V roce 2010 má být imisní limit 24-hodinové koncentrace snížen na 50 μg/m³, jeho překročení je povoleno maximálně 7x za rok a limit průměrné roční koncentrace PM₁₀ má být snížen na polovinu. Imisní limit pro roční průměr koncentrace velikostní frakce PM_{2,5} je stanoven na 25 μg/m³, US EPA limit činí 15 μg/m³.

V roce 2005 z celkového počtu 137 stanic, kde byla měřena frakce PM₁₀ suspendovaných částic, došlo na 93 stanicích k překročení 24-hodinového imisního limitu PM₁₀. Roční imisní limit PM₁₀ byl překročen na 31 stanicích. Oproti předcházejícímu roku došlo k nárůstu koncentrací PM₁₀ i na venkovských stanicích. V roce 2005 byla kvalita ovzduší v této oblasti ovlivněna zhoršenými meteorologickými a rozptylovými podmínkami začátkem února, kdy maximální 24hodinové koncentrace PM₁₀ přesahovaly na některých stanicích hodnotu 400 μg/m³. Sezónní průběh poměru frakce PM_{2,5}/PM₁₀ souvisí se sezónním charakterem některých emisních zdrojů. Emise ze spalovacích zdrojů vykazují vyšší zastoupení frakce PM_{2,5} než např. emise ze zemědělské činnosti a reemise při suchém a větrném počasí. Vytápění v zimním období roku může být tedy důvodem vyššího podílu frakce PM_{2,5} oproti frakci PM₁₀.

Jako indikátor obsahu polyaromatických uhlovodíků na atmosférickém aerosolu je uváděn benzo[a]pyren. Příčinou vnosu benzo[a]pyrenu do ovzduší, stejně jako ostatních polyaromatických uhlovodíků (PAH), je jednak nedokonalé spalování fosilních paliv jak ve

stacionárních, tak i mobilních zdrojích, ale také některé technologie jako výroba koksu a železa. Ze stacionárních zdrojů jsou to především domácí topeniště. Z mobilních zdrojů jsou to zejména vznětové motory spalující naftu. Přírodní hladina pozadí benzo[a]pyrenu může být s výjimkou výskytu lesních požárů téměř nulová. U benzo[a]pyrenu stejně jako u některých dalších polyaromatických uhlovodíků jsou prokázány karcinogenní účinky na lidský organismus. Roční průměr imisního limitu pro benzo[a]pyren je 1 ng.m^{-3} . V roce 2005 byl tento imisní limit překročen na 22 z 26 lokalit. Oproti předchozím dvěma letům došlo k nárůstu jak absolutního, tak i relativního počtu lokalit s překročením. Nařízení vlády č. 429/2005 Sb., kterým se mění nařízení vlády č. 350/2002 Sb., zrušilo pro benzo[a]pyren mez tolerance a jako termín splnění cílového imisního limitu zavedlo datum 31.12.2012.

Aerosolové částice jako složitá směs chemických sloučenin mají vliv nejen na lidskou populaci v podobě ohrožení zdraví, ale ovlivňuje také významně globální klima, dálkový transport škodlivin, způsobuje acidifikaci prostředí, podílí se významně na atmosférických dějích jako je produkce smogu, vznik srážek a teplotní bilance Země.

2. TEORETICKÁ ČÁST

2.1. Atmosférický aerosol

2.1.1. Definice a formy atmosférického aerosolu

Atmosférický aerosol je obecně definován jako soubor tuhých, kapalných nebo směsných částic v rozsahu velikostí 1 nm – 100 μm, suspendovaných ve vzduchu a je všudypřítomnou složkou atmosféry Země.

Jedním z nejdůležitějších faktorů ovlivňující chování aerosolu v atmosféře je velikost jeho částic. Částice s největší hustotou pravděpodobnosti výskytu v atmosféře mají velikost asi 0,3 μm, jsou tedy prostým okem nerozlišitelné. Soubory takových částic jsou v atmosféře známé a dobře viditelné jevy. Vzroste – li koncentrace částic v souboru tak, že hustota vzniklého aerosolu je větší než 1% hustoty vzduchu ($\rho_{\text{vzduchu}} = 1,205 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$), pak se soubor jeví jako mrak nebo oblak, má zřetelně definované hranice a jeho objemové vlastnosti se velmi liší od zředěnějšího aerosolu.

Pokud vznikne kapalný aerosol kondenzací vodních par nebo atomizací kapaliny, jehož částice mají kulovitý tvar a velikost v rozsahu desetin mikrometru do 100 μm, hovoříme o mlze, podobný aerosol jež má vliv na viditelnost v atmosféře označujeme jako opar. Dým je aerosol z pevných částic obvykle menších než 0,05 μm, které mají tvar shluků nebo řetězců tvořených aglomerací částic primárně vzniklých kondenzací par generovaných zejména při vysokoteplotních procesech, kouř navíc obsahuje kapalně částice a je výsledkem nedokonalého spalování. Soubor částic, větších jak 0,5 μm, vzniklých působením sil (větrná eroze apod.) na mateřskou pevnou hmotu označujeme jako prach. Viditelné znečištění atmosféry, zvláště v městských částech, obecně nazýváme jako smog – tento termín vznikl složením anglických slov smoke - kouř a fog - mlha. Aerosol fotochemického smogu tvoří kapalně nebo pevně částice obvykle menší než 2 μm.

Aerosol rozlišujeme na primární a sekundární. U primárního aerosolu jsou jeho částice emitovány do atmosféry přímo ze zdroje, sekundární aerosol vzniká chemickou reakcí plynných složek atmosféry, tento děj se označuje jako konverze plyn – částice (gas – to – particle conversion). Samostatnou kategorií aerosolu je bioaerosol, zahrnující organismy jako jsou viry, bakterie, houby, živočišné a rostlinné produkty jako jsou spory a pyl [2].

2.1.2. Zdroje atmosférického aerosolu

Atmosférický aerosol je přirozeného i antropogenního původu. Hlavním přirozeným zdrojem jsou výbuchy sopek, lesní požáry a větrná eroze a významný je také tzv. mořský aerosol - kapičky mořské vody, které se poměrně brzy vrací zpět do oceánu. Tyto částice mají velikost přibližně 10 μm.

Nejvýznamnějším antropogenním zdrojem jsou spalovací procesy, hlavně v automobilových motorech a elektrárnách a další vysokoteplotní procesy, jako je tavení rud a kovů nebo svařování. Tyto procesy produkují částice o velikosti kolem 20 nm. V poslední době je díky rostoucím cenám elektřiny a plynu, opět významným zdrojem aerosolových částic spalování pevných paliv (uhlí, dřevo...) v rámci vytápění domácností. Aerosol může také vznikat odnosem částic větrem ze stavebních ploch nebo v důsledku odstranění vegetačního pokryvu z půdy. Dalším zdrojem mohou být zemědělské operace, nezpevněné cesty, těžební činnost a jakékoliv procesy, při kterých se vyskytují částice o dané velikosti (např. výroba a použití cementu a vápna). Atmosférický aerosol může také vznikat chemickou reakcí plynných

prekursorů (např. kyseliny sírové s amoniakem: $\text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{NH}_3 \rightarrow (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$) za vzniku částic o velikosti průměrně 10 nm.

2.1.3. Velikost, ekvivalentní průměr, aerodynamický průměr, velikostní distribuce částic aerosolu

Chování aerosolu v atmosféře ovlivňují především velikost, tvar a měrná hustota částic aerosolu. Velikost částic je rozhodující vlastností pro výběr fyzikálních zákonů k popisu jejich chování. Například částice o velikosti blízké se velikosti molekuly vzduchu (0,37 nm) se budou v ovzduší pohybovat především Brownovým pohybem daným zejména difúzí, zatímco pohyb prostým okem viditelných částic se bude řídit zákony gravitace a setrvačnosti. Popis částice je pak omezen na měřenou fyzikální veličinu, jejímž měřitelným nebo spočítatelným indexem je ekvivalentní průměr částice [2].

Ekvivalentní průměry:

Mírou velikosti částic, je lineární rozměr čili délka (SI jednotka [m]). Velikost v tomto smyslu je jednoznačně definována pouze pro kulovité částice, o kterých lze říci, že jejich velikost odpovídá průměru resp. poloměru. Pro všechny jiné tvary se musí velikost částic definovat s ohledem na metodu měření. Tzv. odvozené průměry jsou určeny měřením vybrané vlastnosti závislé na velikosti částic a vztažením této vlastnosti na vybranou lineární dimenzi. Nejrozšířenější z nich jsou tzv. ekvivalentní průměry, čímž jsou míněny v prvé řadě průměry ekvivalentních koulí. Důležité ekvivalentní průměry jsou:

Aerodynamický průměr částice D_a - průměr koule o hustotě 1 g cm^{-3} se stejnou ustálenou rychlostí sedimentace způsobenou gravitační silou v klidném ovzduší, jako má částice za obvyklých podmínek týkajících se teploty, tlaku a relativní vlhkosti.

Objemově-ekvivalentní průměr D_{volume} = průměr koule stejného objemu jako vybraná nepravidelná částice V_{particle} , tj.

$$D_{\text{volume}} = \left(\frac{6}{\pi} \cdot V_{\text{particle}} \right)^{\frac{1}{3}}$$

Povrchově-ekvivalentní průměr D_{surface} = průměr koule stejného povrchu jako vybraná nepravidelná částice S_{particle} , tj.

$$D_{\text{surface}} = \left(\frac{6}{\pi} S_{\text{particle}} \right)^{\frac{1}{2}}$$

Stokesův průměr D_S = ekvivalentní průměr odpovídající průměru koule se stejnou konečnou rychlostí sedimentace jako vybraná nepravidelná částice při laminárním toku v tekutině stejné hustoty a viskozity), definován Stokesovou rovnicí

$$D_S = \sqrt{\frac{18\eta v}{(\rho_s - \rho_L)g}}$$

kde η je viskozita (čisté tekutiny bez částic), ρ_s je hustota pevných částic, ρ_L je hustota čisté tekutiny, g je gravitační zrychlení a v je konečná rychlost sedimentace [4].

Atmosférický aerosol je souborem značného počtu částic o různých velikostech (rozsah až 5 řádů). Takový soubor nepopisujeme výpisem charakteristik jednotlivých částic, ale určuje se počet nebo povrch či hmotnost částic ve vybraných velikostních skupinách tzv. velikostní

distribuce částic aerosolu [2]. Rovnice (2.1) a (2.2) popisují velikostní a hmotnostní distribuci částic.

$$\frac{dN}{d(d_p)} = f(d_p) \quad \text{nebo} \quad \frac{dM}{d(d_p)} = F(d_p), \quad (2.1)$$

kde dN je počet a dM hmotnost částic aerosolu ve velikostním intervalu d_p a $d_p + d(d_p)$ a $f(d_p)$ a $F(d_p)$ jsou diferenciální funkce velikostní distribuce. Z této rovnice plyne, že integrace funkce velikostní (hmotnostní) distribuce se rovná celkovému počtu/hmotnosti částic.

$$N = \int_0^{\infty} f(d_p) d(d_p) \quad \text{nebo} \quad M = \int_0^{\infty} F(d_p) d(d_p) \quad (2.2)$$

Rovnice (2.1) a (2.2) jsou zaměnitelné a tak jestliže známe součet velikostní distribuce a předpokládáme, že částice jsou sférické se známou hustotou (ρ_p), může být rovnice převedena na hmotnostní distribuci [6] :

$$F(d_p) = f(d_p) \frac{\pi}{6} d_p^3 \rho_p \quad (2.3)$$

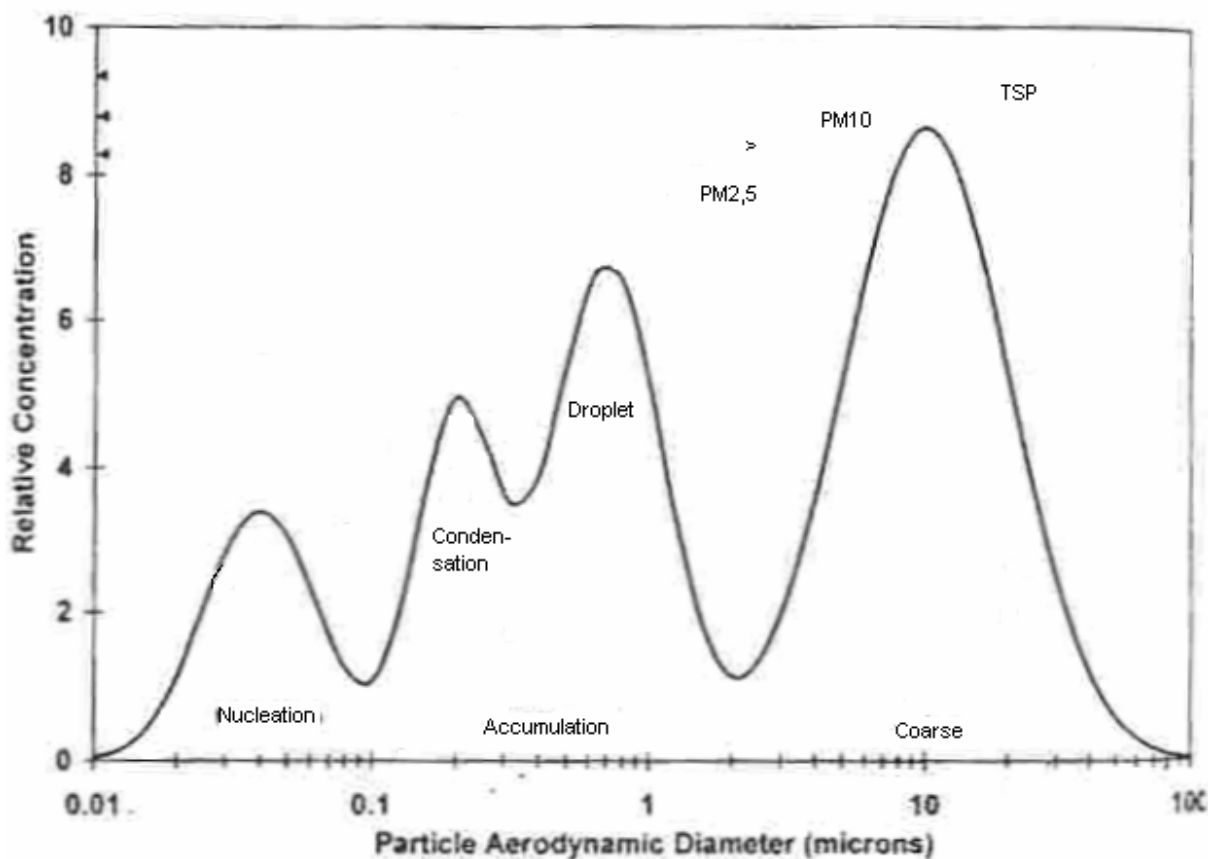
Celková koncentrace pevných částic v ovzduší byla definována jako veškeré suspendované částice – TSP (total suspended particulate matter).

Z hlediska zdravotního působení aerosolu na člověka byly definovány velikostní skupiny aerosolu označované jako PM_x (Particulate Matter), kde x je většinou 10; 2,5; 1 μm . Vzorek PM_x představuje takový soubor, kdy částice o aerodynamickém průměru x μm jsou předřazeným separačním zařízením (impaktor, cyklon) separovány s účinností právě 50%, přičemž částice menší jsou ve vzorku obsaženy téměř se 100% účinností a částice větší nežli x jsou obsaženy s pravděpodobností blízkou 0. Částice menší než 2,5 μm se označují jako částice jemné a částice větší jak 2,5 μm jako částice hrubé [2].

Obr. 2.1.1 ukazuje hlavní charakteristiku hmotnostní distribuce velikostních frakcí částic. *Nukleační mód*, nazývaný také jako „ultrajemné částice“, obsahuje částice o velikosti menší než 0,08 μm , které jsou přímo emitovány ze spalovacích procesů nebo vznikají kondenzací ochlazených par brzy po emisi. Poločas života částic nukleační oblasti je obvykle menší než jedna hodina, protože dochází velmi rychle ke koagulaci s většími částicemi nebo slouží jako jádra pro vznik mraků nebo kapének mlhy. Tato velikost částic je detekována pouze u uzavřeného zdroje nových emisí, nebo u nově vzniklých částic formovaných v atmosféře.

Akumulační mód zahrnuje částice o rozměru mezi 0,8 a ~ 2 μm . Tyto částice jsou výsledkem koagulace menších částic emitovaných ze spalovacích procesů, kondenzace těkavých látek, konverze plyn – částice. Nukleační a akumulční mód tvoří frakci jemných částic a jsou zde nacházeny především kyseliny síry, amonné sloučeniny síry a dusíku, organický uhlík a elementární uhlík. Akumulační mód obsahuje dvě podskupiny. Kondenzační mód obsahující částice, které jsou produktem reakcí v plynné fázi s velikostí $\sim 0,2$ μm , kapénkový mód, s částicemi o velikosti $\sim 0,7$ μm , které vznikají koagulací menších částic a reakcí ve vodních kapičkách [3].

Částice větší jak 2-3 μm jsou nazývány hrubé částice, jsou výsledkem obrušování hornin a dominantním materiál je geologického původu. Pyl a spory jsou taktéž součástí hrubých částic, stejně jako částice z otěru pneumatik. Nejmenší hrubé částice se také podílí na formaci mraků a kapének mlhy [2].



Obr. 2.1.1 – Idealizovaná velikostní distribuce částic

2.1.4. Chemické složení atmosférického aerosolu

Atmosférický aerosol obsahuje složky anorganického (částice obsahující soli, kovy apod.) a organického původu - elementární uhlík (EC) a organický uhlík (OC), sem patří částice obsahující organické sloučeniny (alkany, PAHs, kyseliny, sacharidy, proteiny, PCBs apod.) Většinu hmotnosti atmosférického aerosolu tvoří sulfáty, nitráty, amonné ionty, organický materiál, materiál zemské kůry (částice půd, zvětraných hornin a minerálů, suspendovaný prach), mořská sůl a voda.

Jemné částice jsou obvykle identifikovány jako oddělené složky z celkového aerosolu, jelikož jejich chemické složení je odlišné od hrubých částic, mají odlišné zdroje, delší životnost v atmosféře a rozdílné efekty. Jsou tvořeny převážně sulfáty, amonnými ionty, organickým a elementárním uhlíkem a některými přechodnými kovy. Ve vodě rozpustnou anorganickou frakci jemného aerosolu tvoří převážně směsi různých síranových sloučenin. Tyto frakce byly velmi rozsáhle studovány. Organické sloučeniny zahrnují velmi široký rozsah molekulárních forem, odlišných rozpustností, reaktivit a fyzikálních vlastností, které charakterizaci činí velmi náročnou. Důsledkem je, že stále neexistuje přehled sloučenin na jemném aerosolu z žádného místa na světě a jsou známy stále jen omezené znalosti o zdrojích, transportu a transformačních procesech těchto částic a jejich efektech.

Materiál zemské kůry, včetně křemíku, vápníku, hořčíku, hliníku, železa a bioaerosol (pyl, spory, části rostlin) tvoří naopak většinu hmotnosti hrubého aerosolu.

Nejkomplikovanější složení má aerosol městský, důvodem je široká škála různých zdrojů. Prakticky 100% celkové hmotnosti sulfátů a amonných iontů je obsaženo na částicích

jemného aerosolu. Nitráty, sodík a chloridové ionty jsou rovnoměrně distribuovány mezi hrubý a jemný aerosol. Koncentrační rozsahy jsou značné, což indikuje důležitost lokálních zdrojů. Obecně platí, že nejvyšších koncentrací dosahují železo, olovo, měď a nižších koncentrací nabývají kobalt, rtuť, antimon. Prvky, jež jsou do atmosféry emitovány ze zdrojů spalování, jsou v aerosolu obvykle obsaženy ve formě oxidů (Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , Al_2O_3), ale obecně je jejich molekulární forma nejistá. V oblastech blízko moře odráží složení aerosolu složení mořské vody obohacené organickými sloučeninami, které se vyskytují v její povrchové vrstvě [2].

2.1.5. Organický aerosol

Je známé, že aerosolové částice obsahují materiál obsahující organické sloučeniny a elementární uhlík (EC), v různém množství v závislosti na místě výskytu a vzniku. V některých částech světa (např. Amazonie) tvoří organický aerosol majoritní podíl hmoty veškerých suspendovaných částic (TSP). Tyto částice způsobují řadu problémů jak v geofyzikálním poli, tak působí negativně na životní prostředí od lokálních důsledků jako např. toxicita, až po globální problémy jako je např. změna klimatu. Organické částice ve spodní atmosféře jsou složeny z látek ve vodě vysoce rozpustných až po nerozpustné a také elementárního uhlíku (EC). Velká rozmanitost molekulových forem, fyzikálních vlastností a reaktivit organických sloučenin, tvoří charakterizaci organického aerosolu velmi náročnou.

Reaktivní organické látky emitované do ovzduší z antropogenních zdrojů jsou především alkany, alkeny, aromatické uhlovodíky a karbonyly, zatímco z přírodních zdrojů jsou nejvýznamnější isopren, terpeny, seskviterpeny, methanol a některé vyšší alkoholy a jsou na základě svých fyzikálně chemických vlastností separovány mezi plynnou a partikulární fázi. Ve které fázi se sloučenina vyskytuje významně ovlivňuje její reaktivitu (a tím i její dobu života v atmosféře) a způsob odstranění vlivem suché resp. mokré depozice [2].

Stanovená průměrná koncentrace částic o velikosti méně než $1 \mu\text{m}$ se pro východní Spojené státy americké pohybují kolem $1\text{--}2 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$, $0,5\text{--}1 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ pro jihozápadní území USA a nejvíce $10\text{--}12 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ pro střední Evropu, Amazonii, západní Afriku, východní Čínu a severní Austrálii. Pro mořské oblasti se koncentrace pohybují okolo $0,1\text{--}0,2 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ [3].

2.1.6. Zdroje organického aerosolu

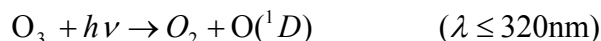
Ačkoliv zdroje organických částic a elementárního uhlíku jsou nestálé, byly stanoveny průměrné roční emise uhlíkatých částic. Data jsou uvedeny v tabulce 2.1. Spalování biomasy zahrnuje požáry deštných pralesů (ačkoliv nemusí vždy vzniknout lidskou činností), stepní požáry, zemědělské vypalování a domácí spalování dřeva a uhlí. Stanovení emisí a množství spálené biomasy je extrémně náročné a stanovené hodnoty se v budoucnu budou měnit. Zdroje fosilních paliv jsou definovatelné snadněji, protože je registrováno množství prodaného paliva a probíhá mnoho studií různých zdrojů emisí. Za velmi významný zdroj organického aerosolu je považována fotochemická oxidace terpenů a isoprénu (reakce s ozonem za vzniku radikálů) emitovaných vegetací. Přímé emise částic z rostlin nebyly do studie zahrnuty.

Tabulka 2.1: Průměrné roční emise uhlíkatých částic o velikosti menších než 1 μm

Zdroj	Organické uhlík (Tg .rok ⁻¹)	Elementární uhlík (Tg .rok ⁻¹)
Spalování biomasy	44,6	5,63
Spalování fosilních paliv	28,6	6,64
Přírodní zdroje	7,8	0
Celkem	81	12,3

Spalování biomasy a fosilních paliv jsou globálně dva nejvýznamnější zdroje primárních organických částic a spalovací procesy jsou obecně základním zdrojem elementárního uhlíku v atmosféře. Poměr množství organického a elementárního uhlíku produkovaného při spalovacím procesu závisí na druhu spalovaného materiálu a teplotě spalování.

Organický aerosol vznikající v atmosféře reakcí plynných prekursorů je považován za výsledek oxidace jedním ze třech elektrofilních reagentů, hydroxylovým radikálem ($\bullet\text{OH}$), ozonem (O_3) nebo radikálem dusičnanu ($\bullet\text{NO}_3$). Tato oxidovadla jsou reaktivní po omezenou denní dobu. Hydroxylové radikály a ozon vznikají fotochemicky. Ozón je reaktivní v denních i nočních hodinách, ale $\bullet\text{OH}$ je ve velkém množství produkován pouze za denního světla fotolýzou HONO a CH_2O nebo fotolýzou O_3 , kdy vzniká kyslík a singlet – ^1D kyslík (excitovaný stav kyslíku), který reaguje s vodní párou.



$\bullet\text{NO}_3$ existuje a je reaktivní pouze v noci, protože velmi ochotně za slunečního záření fotolyzuje. Oxidované formy organických sloučenin mají obecně hodnotu tenze par mnohem nižší než redukované formy, tato hodnota je závislá na počtu uhlíkatých atomů v molekule a na počtu a polaritě funkčních skupin.

Aby byla možná kondenzace produktů oxidace na již existující částice nebo nukleace na kondenzovanou formu, je potřeba jejich vysoká koncentrace. Obecně řečeno, produkce částic neproběhne, pokud oxidace je pomalá nebo tenze par produktů je vyšší než tenze par redukované formy.

2.1.7. Expozice aerosolovým částicím a její zdravotní účinky

Expozice aerosolovým částicím a její zdravotní účinky mohou mít různou formu. Styk pokožky s některými aerosoly jako je většina organických aerosolů a některé anorganické a vláknité aerosolové částice může způsobovat podráždění nebo alergické odezvy, zvláště u citlivých osob.

Hlavní a nejčastější cestou vstupu aerosolových částic do lidského organismu jsou dýchací cesty. Hrubé aerosolové částice (PM_{10}) jsou zadržovány v horních cestách dýchacích. Pohybem řasinkového epitelu, kterým je vystlána nosní dutina, se dostávají s hlenem do nosohltanu a jsou spolknuty, vykašlány nebo vykýchány. Hrubé částice v závislosti na své velikosti postupně v dýchacích cestách sedimentují (horní cesty dýchací zachytí většinu částic větších než 5 μm), menší částice pronikají hlouběji. Se zmenšující se velikostí částic pravděpodobnost průchodu do plicních sklípků stoupá, pro částice velikosti 3 μm je tato

pravděpodobnost vyšší než 50 %. Frakce aerosolů tvořená malými částicemi vdechovatelná až do plic je z hlediska zdravotního rizika nejnebezpečnější, obr. 2.1.2.

Vdechování aerosolových částic způsobuje různé nepříznivé biologické reakce lidského organismu.

Vysoké koncentrace aerosolu v ovzduší způsobují usazování částic v očích, nosu a ústech a s tím spojené nepříjemné pocity. Dlouhodobá expozice těmito koncentracím i u částic bez specifických účinků (někdy nazývanému „inertní“) přetěžuje samočisticí mechanismy plic, snižuje celkovou obranyschopnost člověka a může přispívat ke vzniku chronického zánětu průdušek. Kromě toho mechanické působení těchto částic i jejich odstraňování může způsobovat poranění pokožky nebo sliznic.

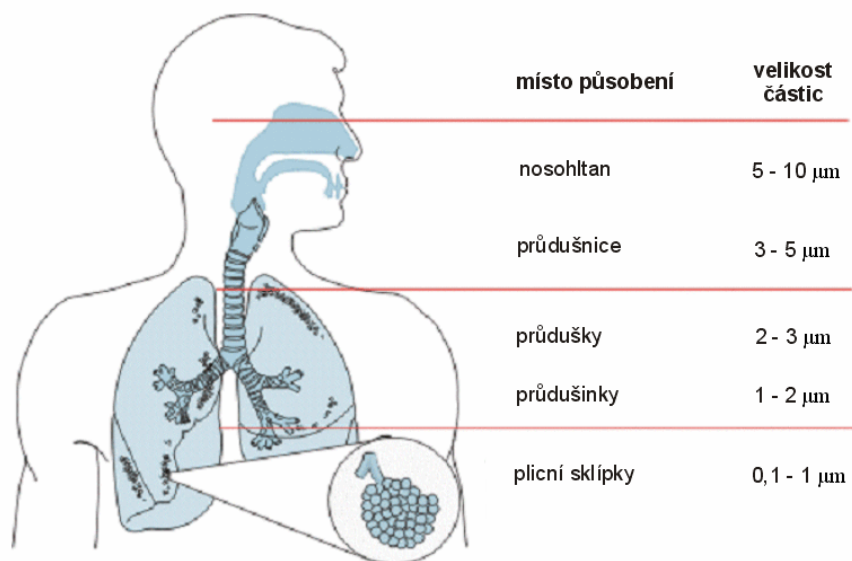
Účinek dráždivých aerosolů se nejčastěji projevuje mechanickým drážděním sliznic dýchacích cest, spojivek očí a pokožky, u citlivějších osob i alergickými reakcemi. Některé aerosoly, zvláště organického původu, mohou vyvolávat přecitlivělost, projevující se např. jako průduškové astma.

Infekční aerosol, který obsahuje choroboplodné zárodky zachycené na částicích, může způsobit vážná onemocnění, mezi ně patří i bakteriální a plísňové infekce způsobené bioaerosem.

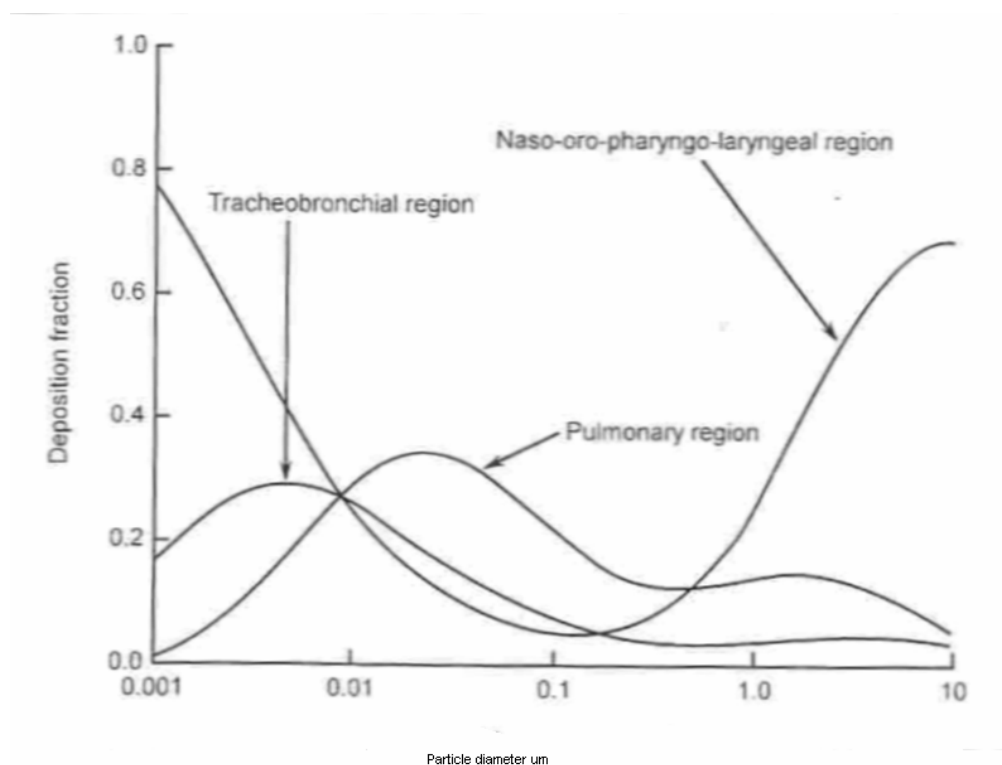
Toxické aerosolové částice mohou způsobit kromě místního účinku na dýchací ústrojí i systematickou intoxikaci, kdy obsažené toxické látky pronikají do krve, což pak vede k nepříznivému vlivu na tkáň, orgány i místa vzdálené od vstupu škodliviny.

Aerosoly obsahující karcinogenní sloučeniny mohou při vdechování vyvolat nádorová onemocnění [6].

Hlavními mechanismy odstranění částic z respiračního traktu jsou difúze, sedimentace a vnitřní impakce. Malé částice se pohybují rychlým Brownovým pohybem, který je unáší k povrchu plic, kde mohou být zachyceny, což je důvodem velké depozice částic o velikosti okolo 0,5 μm v plicní oblasti obr. 2.1.3. Gravitační usazování je také důležitý mechanismus depozice v plicní a tracheobronchiální oblasti. V obou případech je dráha letu relativně krátká a tak částice nepřekonávají velké vzdálenosti k dosažení povrchu. Třetí mechanismus, impakce, nastává v případě, že proud vzduchu ve kterém jsou částice suspendovány mění směr díky rozvětvení v plicích, ale setrvačnost pohybu částic vede k dopadům na povrch plic. Poslední dobou se projevuje zájem o výsledky epidemiologických studií ukazujících korelaci mezi vzrůstající úmrtností a koncentrací aerosolových částic. Swartz *et al.* (1996) uvedl 1,5% nárůst celkové denní úmrtnosti se vzrůstem koncentrace částic $\text{PM}_{2,5}$ o 10 $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$. Úmrtnost kvůli chronickým obstrukčním plicním onemocněním vzrostla o 3,3% a kvůli ischemickým srdečním nemocím o 2,1%. To závisí na ovšem na místě a typu polutantů, které převažují v jednotlivých oblastech. Dopady na zdraví závisí také na chemickém složení částic nebo převládající chemické složce [7].



Obr. 2.1.2 – Depozice aerosolových částic v dýchacím traktu



Obr. 2.1.3 - Depozice polydisperzního aerosolu v různých oblastech dýchacího ústrojí
 Tracheobronchial region –průdušnice, průdušky, Pulmonary region – plíce,
 naso-oropharyngo-laryngeal region – nosohltan

2.2. Polycyklické aromatické uhlovodíky (PAHs)

Polycyklické aromatické uhlovodíky (PAHs) je skupina látek, do které patří více než 100 sloučenin. Jsou tvořeny uhlíkem a vodíkem ze dvou a více spojených benzenových jader, existuje proto velké množství molekulárních forem těchto sloučenin, celkem bylo spočítáno, že může existovat 1896 potenciálních izomerů nesubstituovaných polycyklických aromatických sloučenin s počtem benzenových jader 2 – 8, počet se zvyšuje, pokud jsou obsaženy například pětiuhlíkaté cykly [8].

Tabulka 2.2.1 - Počet možných izomerů pro 2 – 8 uhlíkatých cyklů

Počet kruhů	Počet izomerů	Celkem
2	1	1
3	3	4
4	7	11
5	22	33
6	82	115
7	333	448
8	1448	1896

Díky svým malým přírodním emisím jsou dobrými indikátory antropogenních vstupů do vzdálených, relativně čistých oblastí. Pomocí specifických markerů z řad PAHs je možné charakterizovat jednotlivé typy emisních zdrojů. Stejně tak poměry mezi některými reaktivními PAHs a celkovým množstvím PAHs mohou být vhodným indikátorem transitních časů spojených s pohybem vzdušných mas mezi oblastmi zdroje a vzorkovanou lokalitou [2].

PAHs pochází především ze spalování fosilních paliv. Typicky se tyto látky uvolňují při nedokonalém spalovacím procesu. Do prostředí se tedy dostávají zejména při výrobě energie, spalování odpadů, ze silniční dopravy, při krakování ropy, při výrobě hliníku, z metalurgických procesů, při výrobě koksu, asfaltu, při výrobě cementu, z rafinerií, krematorií, z požárů a v neposlední řadě také při kouření. Ve všech případech, kdy pozorujeme vznik sazí a tmavého kouře, vznikají velká množství PAHs. Výsledkem je všudypřítomnost PAHs v pracovním a domácím prostředí.

2.2.1. PAHs ve volném ovzduší

Pro svou schopnost dlouhodobě přetrvávat v životním prostředí a zdravotní závažnost (projevují toxické, karcinogenní a mutagenní vlastnosti) jsou považovány za typické představitele perzistentních organických polutantů (POPs). Mají výraznou schopnost vázat se na pevných sorbentech nebo částicích (prach) i v živých organismech (schopnost bioakumulace). Významnou vlastností PAHs je schopnost tvořit další sloučeniny, jako jsou nitro - PAH, oxy - PAH, peroxy - PAH, které mohou mít ještě vážnější dopady na zdraví a životní prostředí.

PAHs se vyskytují také v plynné fázi, ale většina studií atmosférických dějů se soustřeďuje na PAHs vázané na tuhé částice, to je dáno jednak problémy se vzorkováním plynné fáze a

jednak předpokladem, že PAHs vázané na atmosférické částice jsou pro lidské zdraví nebezpečnější než PAHs v plynné fázi [2]. Ve vzorcích PAHs z atmosféry se molekulová hmotnost pohybuje od 152 g.mol^{-1} pro acenaphthylen po 302 g.mol^{-1} pro dibenzopyren. Patří sem základních 15 – 16 sloučenin, obr. 2.2.1 a pro svou všudypřítomnost byly zavedeny U.S. Environmental Protection Agency jako „16 Priority Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Pollutants.“

Koncentrace PAH ve vzduchu se nad kontinenty řádově pohybují okolo $1 - 100 \text{ ng.m}^{-3}$, vyšší koncentrace se samozřejmě nachází ve více znečištěných oblastech než ve venkovských oblastech. Ve střední Evropě suma koncentrací 16 PAH byla zjištěna řádově 10 ng.m^{-3} , zatímco například na Aljašce hodnoty klesají k $0,5 \text{ ng.m}^{-3}$, vzorkování nad Středozemním mořem ukázalo hodnoty mezi $0,2 - 0,5 \text{ ng.m}^{-3}$ a nad Atlantickým oceánem v oblasti rovníku byly zjištěny hodnoty v rozmezí $0,1 - 0,2 \text{ ng.m}^{-3}$. Bylo zjištěno, že v blízkosti zdrojů jsou koncentrace PAHs v plynné fázi vyšší než v aerosolu.

Sloučeniny PAHs se v závislosti na distribuční konstantě vyskytují v plynné fázi nebo na částicích jemného aerosolu o velikosti podobné částicím z elementárního uhlíku $0,01 - 0,08 \mu\text{m}$, některé úvahy tvrdí, že příčinou je vazba PAHs na elementární uhlík. Zimní hodnoty koncentrací a středního průměru (μm) jsou větší než letní hodnoty, to znamená, že částice obsahující PAHs se chovají jako hydroskopické částice obsahující anorganické ionty síranů [6].

Osud toxických polutantů závisí na mnoha chemických a fyzikálních faktorech, tyto faktory navíc ovlivňují konečné rozdělení molekul v atmosféře. Např. tenze par (jako funkce teploty) u PAHs a okolní teplota mají výrazný efekt na distribuci polycyklických aromatických uhlovodíků mezi fází pevnou a plynnou (koeficient distribuce pára/kapalina), zatímco rozpustnost ve vodě má výrazný vliv na vymývání z atmosféry [8].

Pokud jde o vztah k velikosti částic, některé publikace uvádějí, že až 75% PAHs je vázaných na povrch částic respirabilní frakce ($<1\mu\text{m}$). Častá je charakterizace distribuce částic na dvě frakce. Relativně málo těkavé PAHs jsou převážně vázány na povrch aerosolových částic $<1\mu\text{m}$, tato skupina vzniká během procesu adsorpce. Těkavější PAHs, s výjimkou fluoranthenu, jsou vázány na částice $>1\mu\text{m}$ [2].

Chemická reaktivita hraje hlavní roli při stanovení množství ztraceného kontaminantu při fotodegradaci na cestě mezi zdrojem a receptorem (např. vzorkovač). Nefotochemický rozklad je důležitý, během probíhajícího vzorkování molekuly na aerosolu nepřestanou s atmosférickými oxidanty reagovat ani ve chvíli záchytu na filtr a probíhají po celou dobu vzorkování, stejně jako stále probíhající redistribuce PAHs z částic do plynné fáze. Výsledkem mnoha zároveň probíhajících procesů jsou komplikace při vzorkování a analýze PAHs.

Ani analytické stanovení PAHs v atmosféře, ani interpretace získaných výsledků není jednoduchým úkolem. Koncentrace, které jsou stanovovány závisí na :

- Chemických a fyzikálních vlastnostech jednotlivých molekul PAHs
- Vlastnosti povrchu částic na které jsou PAHs adsorbovány (např. suspendované pevné částice)
- Chemických a fyzikálních procesech ovlivňujících PAHs během jejich migrace od zdroje ke vzorkovači
- Druhu filtru a vzorkovače
- Druhu extrakční a analytické metody

2.2.2. Fyzikální vlastnosti

Jak již bylo zmíněno výše hlavními fyzikálními vlastnostmi a procesy, které ovlivňují osud vázaných PAHs během procesu transportu od zdroje k receptoru, je hodnota tenze par a teplota (ty determinují rozdělení PAHs plyn – částice), suchá a mokrá depozice, ta je dána rozpustností ve vodě.

- *Rozpustnost a tlak par*

PAHs mají díky svému nepolárnímu charakteru velmi nízkou rozpustnost ve vodě, ta se dramaticky snižuje s přechodem od 2 ke 3 jaderným sloučeninám (např. naftalen má rozpustnost 31 mg. l⁻¹) přes 3 – 4 jaderné semivolatilní látky (např. fluoranthen s rozpustností 0,026 mg. l⁻¹) k 5 jadernému BaP s rozpustností pouze 0,0038 mg. l⁻¹.

Reakce PAHs ve vzduchu vedou ke vzniku více derivátů více rozpustných ve vodě (jako nitro- a oxo- PAH, ketonů, chinonů, laktonů a dikarboxylových kyselin). Vyšší hodnoty rozpustnosti polycyklických aromatických sloučenin má nejen dopady na chemii životního prostředí, ale také zdraví populace a ekosystém [8].

Tenze par u PAHs se pohybuje od 10⁻⁵ kPa pro naftalen po 2.10⁻¹³ kPa pro koronen, pro většinu izomerů PAHs se hodnoty v literatuře liší .

- *Teplota*

Okolní teplota má na tenzi par podstatný vliv, proto musí být brána v úvahu. Studie ukázaly, že hodnoty tenze par sloučenin jako benzo[a]pyren a koronen se řádově mění při změně teploty o 20°C. Při experimentech v regionech, kde se zimní a letní teploty liší o 50°C a více byl zjištěn rozdíl tenze par až o dva řády. Výsledkem toho je posun distribuce PAH z plynu na částice. Teplota také ovlivňuje míru chemických reakcí PAHs. Pokud se teplota pohybuje od 20 do -7°C míra rozkladu šesti PAHs adsorbovaných na částicích pocházejících ze spalování dřeva a vystavených nízkým koncentracím NO_x klesá z faktoru 4 na 10. Vyšší hodnoty PAH nacházející se prakticky v každém zimním vzorkovacím programu jsou obvykle přisuzovány větší spotřebě tepelných paliv, přestup u PAHs z plynné fáze na pevnou, ale také pokles u chemické degradace, za chladného počasí.

2.2.3. Osud PAHs v atmosféře

O PAHs, jejich zdrojích a jejich velikosti, o koncentraci v ovzduší, o mutagenních a karcinogenních vlastnostech těchto sloučenin vázaných na pevné částice je již mnoho známo, nicméně pro obrovskou chemickou a fyzikální složitost aerosolových povrchů, na kterých probíhají fotoxidace, fotolýzy a interakce, je mnohem méně známo o struktuře, absolutním množství a probíhajících mechanismech. Proto v této oblasti existují rozpory [8].

Jakmile PAHs vstoupí do atmosféry, jsou vystaveny různým atmosférickým procesům, jako je jejich distribuce, transport, odstranění a degradace. Mezi atmosférické jevy zjištěné u přeměny PAHs patří: 1. fyzické odstranění mokrým nebo suchým spadem, 2. atmosférický transport a disperze pohybem vzdušných mas, turbulencí a prouděním, 3. atmosférická degradace nebo přeměna chemickými nebo fotochemickými reakcemi, 4. distribucí mezi plynnou a pevnou fází na mezifázovém rozhraní.

- *Chemické reakce v atmosféře*

Atmosférické reakce PAHs se dělí na dvě rozsáhlé kategorie:

1. *heterogenní reakce* zahrnující sloučeniny asociované na částice (semivolatilní čtyř, pěti a šesti jaderné PAHs), např. fotolýza, fotooxidace a interakce mezi plynnou a pevnou fází (gas – particle interactions).

2. *homogenní reakce* těkavých dvou a tří jaderných PAHs, nebo čtyř jaderných semivolatilních PAHs iniciovaných radikály OH (v denní dobu) nebo $\bullet\text{NO}_3$ (v noční dobu) a ozonem (24 h) [8].

Fotochemické přeměny jsou obecně považovány za nejdůležitější atmosférické reakce PAHs, jak na částicích tak v plynné fázi a to ze dvou důvodů: chemické reakce jsou hlavním způsobem odstranění molekul PAHs z atmosféry a produkty rozkladu PAHs jsou nebezpečné pro lidské zdraví. Jednou z nejběžnějších fotooxidačních reakcí je vznik endoperoxidů, ze kterých řadou reakcí mohou vznikat chinony. Chemické a fotochemické reakce PAHs v atmosféře mohou ovlivňovat různé faktory, např. intenzita světla, teplota, koncentrace plynných polutantů (O_3 , NO_x a SO_x) a fyzikálně-chemické charakteristiky částic nebo substrátů, na které jsou PAHs sorbovány. V závislosti na těchto faktorech může atmosférická doba života například BaP kolísat od 10 minut do 72 dnů.

Souhrn faktorů popisujících možné ztráty PAHs důležité pro poznání atmosférického osudu PAHs a pro jejich stanovení v ovzduší:

atmosférické reakce, hlavně fotochemické a oxidační, díky přítomnosti intenzivního slunečního záření a řady oxidačních činidel a dále termické reakce důležité především za tmy a řízené množství polutantu a teplotou;

posuny rovnováhy mezi plynnou a tuhou fází, které závisí na teplotě a molekulové hmotnosti a tenzi par pro všechny PAHs;

pokles koncentrace vzrůstem výšky směsné vrstvy, což závisí na meteorologických podmínkách, ale je identické pro všechny PAHs;

procesy přenosu, které jsou funkcemi rychlosti větru a dalších fyzikálních procesů, např. suchá atmosférická depozice

vznik rozkladných produktů reakcemi během vzorkování a těkáním z částic zachycených na filtrech.

Pokud jde o reaktivitu PAHs v atmosféře, existuje poměrně málo studií věnovaných reálnému stavu atmosféry. Většinou se jedná o laboratorní simulace ve speciálních reaktorech, které mají značný význam pro poznání atmosférických dějů, ale nezachycují komplexnost reálné situace v atmosféře. Obtížné je například vysvětlení vymizení PAHs z atmosféry pouze pomocí fotooxidace, i když je jedním z hlavních dějů. Vznik nitroderivátů, chinonů, nitrochinonů a dalších sloučenin hraje důležitou roli v atmosférickém osudu PAHs.

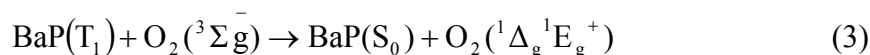
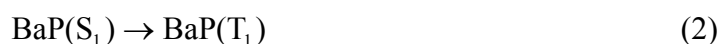
- *Nitrace PAHs*

Nitro-deriváty PAHs (NO_2 -PAHs) jsou do atmosféry emitovány primárně z řady zdrojů a navíc v ní vznikají sekundárně reakcemi mezi PAHs a oxidy dusíky nebo kyselinou dusičnou, přítomnými ve znečištěném ovzduší v poměrně velkých koncentracích. Kyselina dusičná i oxidy dusíku mohou PAHs substituovat nebo oxidovat za vzniku mono- a dinitroderivátů, přičemž NO_2 působí samotnou nitrací a kyselina (např. HNO_3) vystupuje pouze jako katalyzátor. Rychlost těchto reakcí závisí na chemické struktuře jednotlivých PAHs a na charakteru substrátu, na němž jsou PAHs sorbovány. Reakce mohou být usnadněny kyselostí

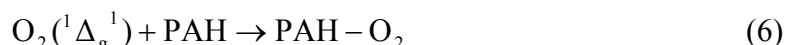
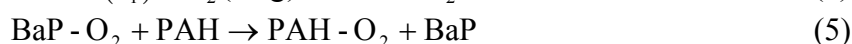
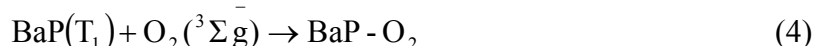
povrchu, zvláště přítomností kyseliny. Nitro – deriváty PAHs mohou vznikat již zmíněnými reakcemi během spalovacích procesů, ale i fotochemickými reakcemi PAHs nebo amino – PAHs s $\bullet\text{OH}$ radikálem. Hydroxylový radikál reaguje s PAHs v plynné fázi za vzniku reaktivního meziprojektu s nepárovým elektronem. Následuje adičně – eliminační reakce s plynným oxidem dusičitým za vzniku nitro – derivátu PAH a vody. Tato reakce probíhá pouze za denního světla. Dalším nitrujícím agentem, navíc reaktivnějším než NO_2 , je N_2O_5 vzniklý z radikálů $\bullet\text{NO}_3$ a $\bullet\text{NO}_2$. Tato nitrace probíhá především za tmy.

- *Fotooxidace PAHs singletovým molekulárním kyslíkem*

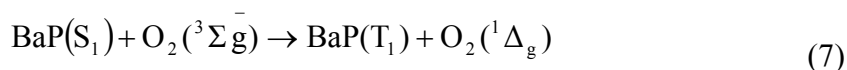
Základním elektronovým stavem PAHs je singlet a základním stavem kyslíku je triplet. Reakce mezi základními stavy kyslíku a PAHs je spinově nemožná, reakce PAHs však probíhá se singletovým molekulárním kyslíkem, na který jsou PAHs citlivé. Při sledu reakcí je potřebná energie přenesená z fotosensitivních molekul PAHs na kyslík v základním stavu. Reakce jsou popsány pro benzo[a]pyren jako představitele PAHs:



Kde S_0 a S_1 značí základní singletový elektronový stav a první excitovaný stav a T_1 označuje první elektronový excitovaný triplexový stav. Foot (1968) dále stanovil, že triplet syntetizovaný v reakci 2 může reagovat s kyslíkem v základním stavu (triplet) za vzniku komplexu (reakce 4), který následně může reagovat s podobnou molekulou, jako je např. další molekula PAH, za vzniku peroxidu tohoto PAHu – reakce 5, singlet generovaný v reakci 3 může přímo reagovat s PAH v singletovém stavu za vzniku peroxidu – reakce 6.



Později bylo ukázáno (Inomata a Nagata, 1972), že energie excitovaného singletového stavu BaP (reakce 1) postačuje na excitaci základního stavu molekulárního kyslíku na jeho nižší singletový stav [9].



- *Depozice a transport*

Doba setrvání PAHs v atmosféře je úzce spojena s částicemi, na kterých jsou tyto sloučeniny zachyceny. Depozice, koagulace nebo transport atmosférického aerosolu je funkcí velikosti částic a meteorologických podmínek. Bylo stanoveno, že doba setrvání v atmosféře a tudíž i jejich dopady jsou podobné jak pro hrubé částice, tak částice nukleárního módu (menší než $0,1 \mu\text{m}$), i když mechanismy odstranění se liší. Hrubé částice mají sklon k sedimentaci, stejně tak k mokré nebo suché depozici, zatímco jemné částice jsou odstraňovány především koagulací s ostatními jemnými částicemi, nebo s většími částicemi.

Částice o velikosti mezi 0,1 – 3 μm , se kterými PAHs převážně asociují, difundují pomalu a mají malou setrvačnost, zůstávají v atmosféře několik dní a déle. Částice takové velikosti nejsou efektivně odstraněny deštěm a mohou být vzduchem, v závislosti na atmosférických podmínkách, přeneseny na dlouhé vzdálenosti [9].

PAHs přítomné v atmosféře se dostávají do srážek jako výsledek vnitro- a podoblačného vymývání. Tyto předpoklady potvrzují koncentrace PAHs naměřené ve srážkových vodách z různých regionů. Srážky jsou základem v atmosférickém cyklu PAHs. Tyto sloučeniny mají ve srážkách charakteristickou distribuci (nukleární, akumulární a hrubé částice). Rozsah koncentrací je přímo závislý na meteorologických podmínkách. Sezónní variace vykazují maximum v zimním období a minimum v letním. Za vyšších teplot jsou účinnějšími ději reakce atmosférickými stopovými plyny (NO , SO_2 , O_3), takže jejich degradace v létě probíhá rychleji než v zimě. Jejich regionální distribuce je závislá na lokálních zdrojích, přičemž hlavními zdroji jsou procesy spalování fosilních paliv, domácí vytápění a automobilová doprava. Průměrný obsah PAHs ve srážkách se pohybuje v jednotkách až stovkách ng.l^{-1} .

Obsah PAHs ve srážkách, závisí na rozpustnosti ve vodě – polyaromáty s nízkou molekulovou hmotností jsou rozpustné v rozmezí $\mu\text{g.l}^{-1}$, vyšší v rozmezí ng.l^{-1} . Za atmosférických podmínek jsou PAHs s nižší molekulovou hmotností nacházeny na tuhých částicích i v plynné fázi, s rostoucí molekulovou hmotností dochází k posunu rovnováhy na tuhé částice a pouze malá část je v rozpustné frakci. Například pro benzo[a]pyren (BaP) je suchá depozice 3-5 krát významnější děj než depozice mokrá.

2.2.4. Dopady PAHs na lidské zdraví

Závažnost dopadů působení PAHs na lidské zdraví byla zjištěna roku 1942 při výzkumu, kdy byly z ovzduší nasbírány vzorky a pokusná zvířata byla vystavena jejich organickým extraktům, které u zvířat vyvolaly rakovinu [10].

PAHs charakteristicky zapáchají, páry mají dráždivé účinky na oči a kůži, působí fotosensibilizaci a byly prokázány i negativní účinky na ledviny a játra. Studie na zvířatech prokázaly vliv na snížení plodnosti a vývojové vady potomků.

Karcinogenita patří nejzávažnějším vlivům PAHs. Rakovinnotvornost PAHs na člověka byla prokázána u cigaretového kouře či sazí. U nejznámějšího z karcinogenních PAHs benzo[a]pyrenu, byl také objasněn i mechanismus, kterým přímo poškozují genetickou informaci buněk. Benzo[a]pyren je spolu s ostatními PAHs přítomen v kouři ze spalování uhlí, dřeva, ve výfukových plynech a v cigaretovém kouři. PAHs jsou zde přítomny ve formě velmi jemných částic, které pronikají při vdechnutí až do plicních sklípků, kde se zachycují. Přítomnost PAHs je hlavní příčinou vzniku rakoviny plic. PAHs přijaté s potravou působí rakovinu zažívacího traktu a v případě kožního kontaktu rakovinu kůže.

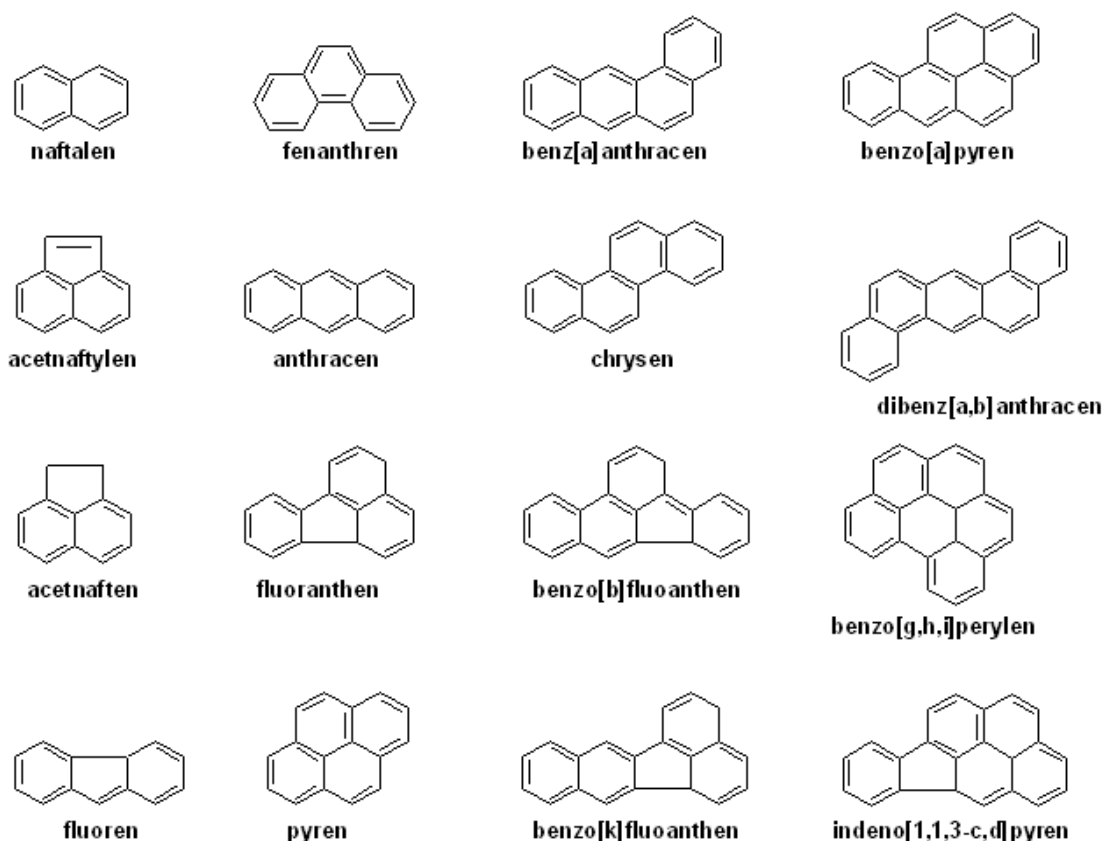
PAHs jsou všudypřítomné a lidé jsou vystaveni jejich působení každý den života. Potenciální dávky jsou stanoveny jako množství PAHs přijaté potravou, vodou a vzduchem nebo kontaktem s kůží. Karcinogenní síla PAHs se může lišit v závislosti na druhu expozice organismu. Ačkoliv důležitost média a cesty vstupu do organismu je známá, je náročné kvantifikovat závislost mezi možnou působící a absorbovanou dávkou každodenní expozice. Bezpečná denní dávka byla stanovena výpočtem exponované populace mužů ve věkové skupině 19 - 50 let [11].

Protože karcinogenita jednotlivých látek je různá, byl pro jednotlivé látky vyvinut systém toxických ekvivalentních faktorů (TEFs). Tyto hodnoty ukazují karcinogenní potenciál látky

vztažený k benzo[a]pyrenu. Podle závěrů Vědeckého výboru pro potraviny (SCF) však tento systém vede k podcenění rizika.

Karcinogenita PAHs stoupá se vzrůstajícím počtem jader, až dosáhne maxima pro uhlovodíky s pěti kondenzovanými benzenovými jádry, pak opět klesá. IARC (International Agency for Research on Cancer) hodnotí 12 sloučenin PAHs jako karcinogenních:

- pravděpodobně karcinogenní pro lidi (benz(*a*)antracen, benzo[a]pyren, dibenz(*a,h*)antracen)
- možná karcinogenní pro lidi (benzo(*b*)fluoranten, benzo(*j*)fluoranten, benzo(*k*)fluoranten, dibenzo(*a,e*)pyren, dibenzo(*a,h*)pyren, dibenzo(*a,i*)pyren, dibenzo(*a,l*)pyren, indeno(1,2,3-*cd*), pyren, 5-methylchrysen)
- neklasifikovatelné jako lidský karcinogen (v této skupině uvádí IARC dalších 20 sloučenin) [12].



Obr. 2.2.1 – Struktury 16 US EPA PAH

Tabulka 2.2.2 – Přehled 16 PAH dle US EPA definice, hodnoty 0 u rozpustnosti v H₂O znamenají, že látka je ve vodě nerozpustná. K_{oc} - rozdělovací koeficient organická složka sedimentu/voda, K_{ow} – rozdělovací koeficient oktanol/voda

PAHs	Zkratka	Sumární vzorec	Mol. hmotnost MW [g.mol ⁻¹]	Rozp v H ₂ O [g.m ⁻³]	log K _{oc}	log K _{ow}	Bod varu [°C]	Bod tání [°C]	Tenze par (25°C) [Pa]
Naftalen	NAP	C ₈ H ₁₀	128,17	30		30	218	80	6,56
Acenaftylen	ACL	C ₁₂ H ₈	152,2	3,93	3,4-3,8	3,47	265	92	3,87
Acenaften	ACE	C ₁₂ H ₁₀	154,21	3,47	3,6-5,4	3,93	279	96	2,67
Fluoren	FLR	C ₁₃ H ₁₀	166,22	1,98		4,18	293	116	1,73
Fenantren	PHE	C ₁₄ H ₁₀	178,23	1,29	3,9-4,6	4,46	340	101	9,1.10 ⁻²
Antracen	ANT	C ₁₄ H ₁₀	178,23	0,07	3-5,8	4,45	340	216	2,6.10 ⁻²
Fluoranten	FLU	C ₁₆ H ₁₀	202,26	0,26	4-6,4	5,33	375	111	8,0.10 ⁻⁴
Pyren	PYR	C ₁₆ H ₁₀	202,26	0,14	3,1-6,5	5,32	360	150	9,1.10 ⁻⁵
Benzo[a]antracen	BaA	C ₁₈ H ₁₂	228,3	0,01	4-7,3	5,61	400	158	6,7.10 ⁻⁷
Chrysen	CHR	C ₁₈ H ₁₂	228,3	0	3,7-6,9	5,61	438	255	8,4.10 ⁻⁵
Benzo[b]fluoranten	BbF	C ₂₀ H ₁₂	252,32	0	5,7-5,7	6,57	496	179	6,7.10 ⁻⁵
Benzo[k]fluoranten	BkF	C ₂₀ H ₁₂	252,32	0	4-7	6,84	480	217	6,7.10 ⁻⁵
Benzo[a]pyren	BaP	C ₂₀ H ₁₂	252,32	0	4-8,3	6,04	496	179	6,7.10 ⁻⁵
Dibenz[a,h]antracen	DBA	C ₂₂ H ₁₄	278,35	0	5,2-6,5	5,97	524	262	1,3.10 ⁻⁸
Indeno[1,2,3-cd]pyren	INP	C ₂₂ H ₁₂	276,34	0,01		7,66		163	1,3.10 ⁻⁸
Benzo[ghi]perylen	BPE	C ₂₂ H ₁₂	276,34	0	6,2-6,3	7,23		222	1,3.10 ⁻⁸

2.3. Organické sloučeniny rozpustné ve vodě

Organické sloučeniny rozpustné ve vodě (WSOC – water soluble organic carbon) tvoří hlavní frakci atmosférického aerosolu v znečištěných oblastech i v místech vzdálených od zdrojů znečištění. Znalosti o složení WSOC jsou nedostatečné k hodnocení možných efektů na klimatické podmínky a lidské zdraví.

Bylo dokázáno, že frakce WSOC sloučenin na atmosférickém aerosolu obsahují tři hlavní skupiny sloučenin:

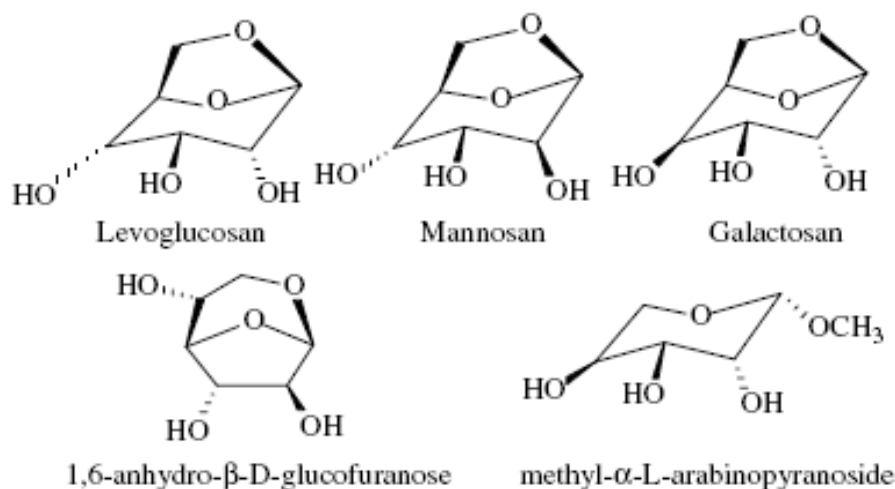
1. neutrální/základní sloučeniny
2. mono- a dikarboxylové sloučeniny
3. polykyseliny

Charakterizace H NMR spektroskopii ukázala, že neutrální frakce je hlavně složená z polysacharidů, levoglucosan byl stanoven jako hlavní představitel této frakce.

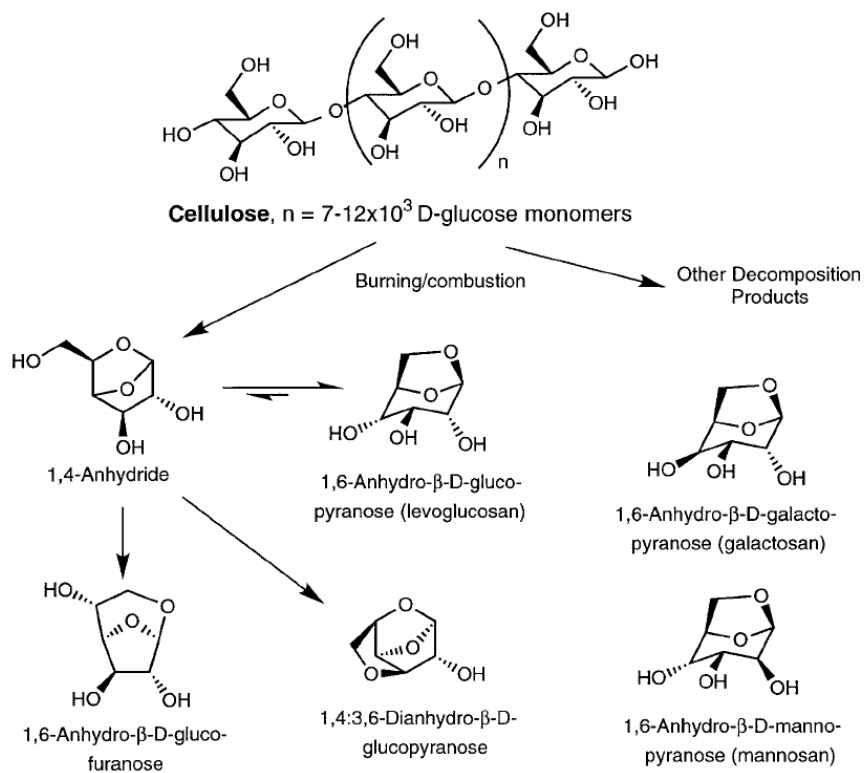
Levoglucosan vzniká při pyrolýze celulosy, hlavní stavební složky dřeva, při teplotách vyšších jak 300°C a je doprovázen vznikem menšího množství izomerů. Jmenovitě 1,6 – anhydro – β – D - glucofuranosy, mannosanem (1,6 – anhydro – β – D - mannopyranosa) a galaktosanem (1,6 – anhydro – β – D-galactopyranosa) obr. 2.3.1, obr. 2.3.2. Kde 1,6 – anhydro – β – D – glucofuranosa vzniká taktéž při pyrolýze celulosy, mannosan a galactosan jsou hlavními výsledky pyrolýzy hemicelulosy. Na rozdíl od dalších molekulárních markerů spalování biomasy (jako jsou diterpeny, triterpeny, triterpedieny, methoxy-fenoly) levoglucosan je emitován ve velkých dostatečně stabilních množstvích, je typickou látkou pro

celulosu a tak splňuje důležitá kritéria pro to, aby byl ideálním molekulárním markrem spalování biomasy [14].

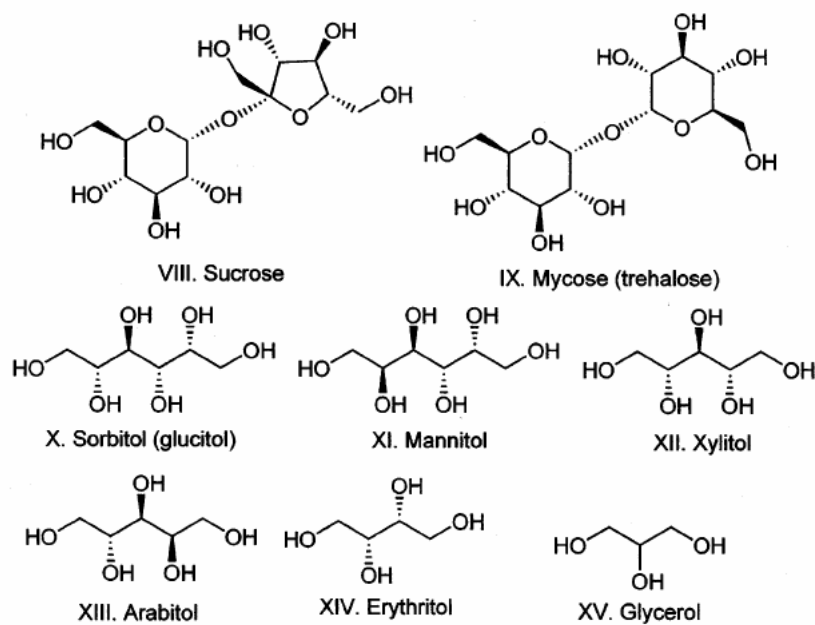
Přítomnost sacharidů byla nalezena u aerosolů ve městských, venkovských i mořských oblastech. V největší míře byly nalezeny primární sacharidy jako α a β – glukosa, α a β – fruktosa, sacharosa a trehalosa, s menším množstvím dalších monosacharidů. Jsou taktéž nacházeny sacharidické polyoly a jsou to hlavně sorbitol, xylitol, mannitol, arabitol, erythritol a glycerol, obr. 2.3.3. Všechny tyto sacharidy jsou emitovány přímo ze zdroje, ačkoliv mohou být uvolňovány i během hoření. V oblastech s mírným podnebím, rostou koncentrace těchto sloučenin od zanedbatelných v zimě, po maxima v období pozdního jara a léta, následované opět zimním poklesem. Podle složení sacharidických směsí je předpokládáným zdrojem půda a asociovaná mikrobiota. Sacharidy stejně jako deriváty anhydrosacharidů kompletně rozpustné ve vodě a to významně přispívá k celkovému množství zcela rozpustných látek na aerosolech [15].



Obr. 2.3.1 Struktury studovaných sloučenin



Obr. 2.3.2 – Hlavní produkty spalování celulosy. Levoglucosan je dominantní sloučenina a mannosan a galactosan vznikají také při pyrolýze hemicelulosy [15].



Obr. 2.3.3 – Chemické struktury sacharidických sloučenin převažujících v teplém období roku

2.4. Hlavní metody chemické identifikace

2.4.1. Vzorkování atmosférických částic

Stanovení chemického složení aerosolových částic se skládá ze dvou základních kroků. První krok zahrnuje odběr částic na vhodný substrát (např. filtr), ve druhém kroku probíhá chemická analýza navzorkovaných částic.

Odběr vzorku atmosférického aerosolu je rozhodující krok pro poznání složení organického aerosolu. Hlavními problémy vzorkování, které komplikují stanovení složení organického aerosolu, je doba vzorkování, např. v oblastech s nízkou koncentrací částic může být pro získání analyzovatelného vzorku používané analytické metody zapotřebí delší doba vzorkování. Příliš krátká doba vzorkování může být nedostačující, ovšem při prodlužování doby vzorkování narůstají vzorkovací pozitivní a negativní artefakty. Hlavním důvodem je skutečnost, že při vzorkování uhlíkatých aerosolů, které obsahují organicky vázaný uhlík (OC) a elementární uhlík (EC), se často mění poměr semi-těkavých sloučenin vyskytujících se současně jak v plynné fázi, tak ve formě aerosolu, což vede ke kladným a záporným artefaktům během vzorkování. Pozitivní artefakty jsou důsledkem adsorpce organických sloučenin přítomných ve vzduchu na materiál filtru nebo na aerosoly již zachycené na filtru, zatímco záporné artefakty jsou způsobeny odpařováním organických sloučenin z aerosolů již zachycených na filtru [6].

2.4.2. Zařízení pro vzorkování a velikostní separaci částic, druhy filtrů

Z důvodu již zmiňovaného odlišného složení hrubých a jemných částic, je pro analýzu organického aerosolu důležité znát velikost vzorkovaných částic.

Vzorkování částic lze provádět na filtry (TSP nebo jednotlivé frakce PM_{10} , $PM_{2,5}$, PM_{10}) nebo tzv. impaktory (např. kaskádové a virtuální), které umožňují vzorkování několika velikostních frakcí aerosolů současně.

K odběru aerosolových částic existuje řada systémů, dělíme je na velkoobjemové (High-Volume ~500-1000 l/min), středně objemové (Medium-Volume ~100 l/min) a nízkoobjemové (Low-Volume ~20 l/min).

Během vzorkování zajišťuje výběr požadované velikostní frakce částic, vstupní část tzv. inlet, která separuje částice podle jejich velikosti průměru. Vzduch je nasáván do vzorkovače přes tyto inlets, které odstraňují částice, jež mají větší aerodynamický průměr než je požadován. Inlety na principu impakce jsou složeny ze sady kruhových nebo obdélníkových trysek umístěných nad impakčním talířem. Principem impaktoru je, že menší vzorkované částice jsou nesené proudem vzduchu na filtr, zatímco větší částice mající větší setrvačnost z proudu vzduchu vylétávají a naráží na impakční talíř, kde jsou zadrženy na olejové nebo tukové vrstvě, která musí být pravidelně obnovována.

Na principu impakce je založen kaskádový impaktor (např. Bernerův impaktor, impaktor MOUDI, Andersenův impaktor), u kterého je několik pater umístěno za sebou, každé patro zabezpečuje zachyt částic v přesně definovaném velikostním intervalu, to umožňuje získání přesnější separace velikostních frakcí obr. 2.4.1.

Virtuální impaktor se používá pro separaci aerosolů do dvou velikostních frakcí, většinou PM_{10} a $PM_{2,5}$, a pracuje na podobném principu jako kaskádový impaktor, s výjimkou toho, že impakční plocha je nahrazena otvorem, který vede větší částice (a malou část menších částic) na jeden vzorkovací substrát, zatímco menší částice díky své menší hybnosti zabočí s hlavním proudem vzduchu a usazují se na jiný substrát obr. 2.4.2.

U cyklónového inletu (Cyclon flow inlet) díky tangenciálnímu pohybu vzduchu cylindrickou trubicí dochází k dodání dostředivých sil částicím, což je příčinou pohybu částic směrem ke stěnám trubice. Ty částice, jež dosáhnou stěny trubice buď na ní ulpí, často za pomoci olejové nebo tukové vrstvy, nebo padají do rezervoáru na dně sběrací trubice. Rezervoár a vnitřní stěny musí být pravidelně čištěny. Cyklóny mají všeobecně mnohem větší nosnou kapacitu než impaktorové povrchy z důvodu větší sběrné plochy a sběrnému rezervoáru [2].

Mezi často používané systémy pro odběr aerosolu patří například velkoobjemový vzorkovač Digitel a Sierra-Anderson, využívající impakční typ zařízení k selekci částic, vzorkovač Critical Flow High Volume využívá jako selektor částic cyklon, u obou těchto systémů se využívají obdélníkové filtry o rozměrech 20,3 cm x 25,4 cm, dále např. Medium-Volume Sequential Filter Sampler, který využívá kruhové, teflonové membránové a křemenné mikrovláknité filtry o průměru 47 mm za současného vzorkování aerosolů na oba filtry.

Filtry pro vzorkování aerosolu se dělí na vláknité (skleněné, křemenné), membránové (teflonové, nitrát-, acetát celulozové), Nuclepore a nylonové.

Vzorkování aerosolu se provádí na filtry s průměrem několik centimetrů (2-15 cm). Obvyklým průměrným množstvím nasátého vzduchu u HV vzorkovačů jsou stovky metrů krychlových za den. Pro stanovení hmotnostních koncentrací některými chemickými technikami, je zapotřebí velké množství vzorku, pro tyto účely se používá velkoobjemové vzorkování, převážně $60 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$. Pro tyto účely se používají velké filtry s průměrem 15 - 25 cm s nízkým odporem. Takové požadavky splňují např. filtry ze skelných vláken. Jako substráty pro chemické studie aerosolů slouží rovněž teflonové, křemenné mikrovláknité a Nuclepore filtry. Teflonové a Nuclepore filtry se používají pro anorganické látky. Křemenné filtry jsou obvykle používány pro látky organické. Nevýhodou křemenných filtrů je jejich schopnost sorbovat páry organických látek, a proto je nutné před vzorkováním filtry vystavit vysokým teplotám pro odstranění organických látek z filtru. Přehled nejpoužívanějších filtrů je uveden v tabulce 2.4.1 [6].

Důležité charakteristiky pro výběr vhodného filtru jsou efektivita záchytu částic, mechanická, chemická a tepelná stabilita, čistota, odpor proudu vzduchu, kapacita, cena a dostupnost.

Efektivita záchytu – u selektivní filtrace, by měly filtry zachytit 99% suspendovaných částic, bez ohledu na velikosti částic nebo rychlost proudu vzduchu.

Mechanická stabilita – filtr má být ve vzorkovači položen rovně, v jednom kuse, tak aby se ve vzorkovací systému nebyly netěsnosti a veškerý vzduch procházel skrz filtr. Filtr z křehkého materiálu

Chemická stabilita – filtry by neměly reagovat s nánosem a ani při vystavení silným extrakčním rozpouštědlům. Nežádoucí je také absorpce plynů.

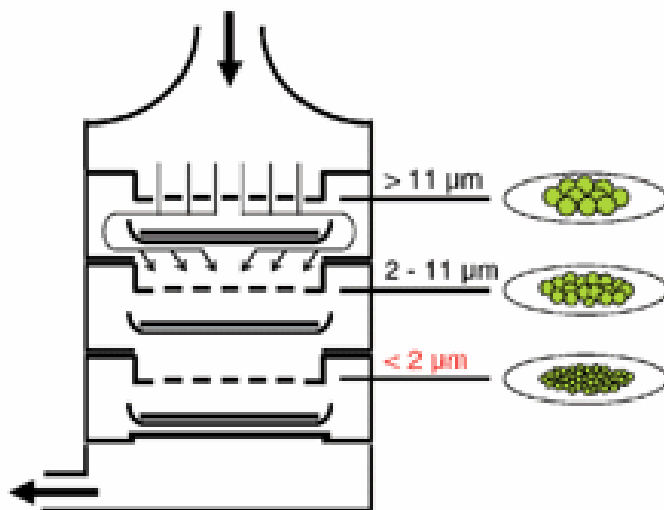
Tepelná stabilita – filtry mají udržet porositu a strukturu za teplot typických pro vzorkování ovzduší a analytické metody.

Čistota – filtry nemají obsahovat významné koncentrace látek, které jsou při analýze stanovovány. Každá sada neexponovaných filtrů by měla být podrobena slepému stanovení.

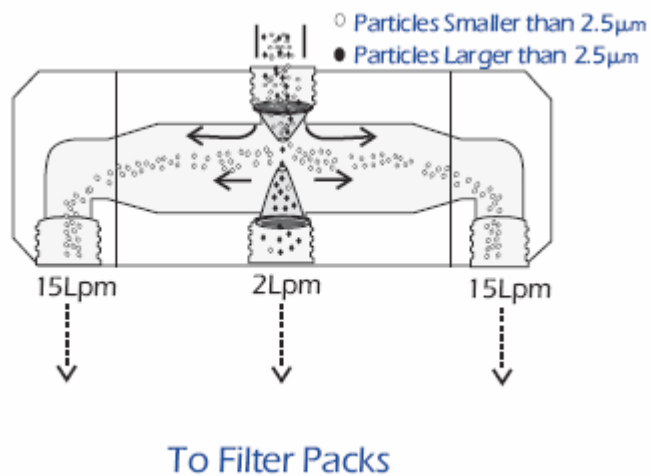
Odpor proudu vzduchu, kapacita – množství prošlého vzduchu se splněními požadavky na rychlost toku a nároky inletu, musí být dostačující pro získání odpovídajícího množství vzorku. Částice nesmí filtr ucpávat, aby nedošlo ke snížení rychlosti toku během vzorkování. Membránové filtry mají všeobecně větší odpor proudu vzduchu a nižší kapacitu, než vláknité filtry a proto jsou používány při nízkoobjemovém a středněobjemovém vzorkování. Nižších odporů a vyšších kapacit lze dosáhnout zvýšením velikosti filtru, velikosti pórů, počtu pórů

(na membránových filtrech) a snížením síly filtru. Často na úkor efektivity vzorkování je odpor filtru snižován.

Cena a dostupnost – v současné době je na trhu dostupná celá škála filtrů. Cena filtru je závislá na materiálu, druhu, velikosti a čistotě [3].



Obr. 2.4.1 – 3-stupňový Andersonův impaktor



Obr. 2.4.2 – Virtuální impaktor

Tabulka 2.4.1 – Vlastnosti filtrů používaných pro vzorkování částic. Hodnoty efektivity zachytu udány pro částice s průměrem 0,3 μm

Složení	Hustota ($\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}$)	Povrch	Efektivita zachytu [%]
polytetrafluoretylen	0,5	neutrální	99
celulózová vlákna	8,7	neutrální	58
skleněná vlákna	5,2	zásaditý (pH=9)	99
křemenná vlákna	6,5	neutrální	98
polykarbonát	0,8	neutrální	93
acetyl-/nitro-celulóza	5,0	neutrální	99

2.4.3. Extrakční metody

Extrakce je separační (dělicí) proces, při kterém jsou v kontaktu dvě vzájemně nemísitelné fáze. Látky (analyty) se rozdělují mezi tyto fáze na základě různé rozpustnosti (rozdílných rozdělovacích koeficientů) v použitých rozpouštědlech. Čím větší je rozdíl mezi rozdělovacími koeficienty látek, tím dokonalejší je jejich oddělení.

Organické látky lze přímo extrahovat vhodně zvoleným organickým rozpouštědlem. Polarita rozpouštědla musí přibližně odpovídat polaritě extrahované látky. Polarita je kvantitativně popsána relativní permitivitou rozpouštědla. Nepochopitelně rozpouštědla mají nízkou permitivitu (např. benzen $\epsilon = 2,30$), polární rozpouštědla se blíží svou permitivitou vodě ($\epsilon = 80,4$). Rozpouštědla seřazená podle rostoucí polaritativy tvoří tzv. eluotropní řadu (tabulka 2.4.2). Rozpouštědla umístěná v eluotropní řadě blízko sebe jsou dobře mísitelná, rozpouštědla z protilehlých konců jsou nemísitelná.

Extrakce environmentálních matric představuje typický kritický krok ve správném stanovení organických kontaminantů. Různé extrakční metody používají organická rozpouštědla, jako aceton, methanol, chloroform, dichlormethan, hexan a cyklohexan, které se také používají pro extrakci PAHs z matric. Techniky pro izolaci PAHs zahrnující extrakci typu Soxhlet či extrakce podporovaná ultrazvukem jsou běžně používané metody. Dnes se již používají i alternativní metody jako zrychlená extrakce rozpouštědlem (PLE - Pressured Liquid Extraction, PSE – Pressured Solvent Extraction, ASE – Accelerated Solvent Extraction) a mikrovlnná extrakce – MAE a superkritická fluidní extrakce – SFE.

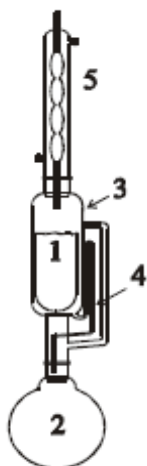
- *Extrakce typu Soxhlet*

Metoda kontinuální extrakce, zejména k dělení organických látek. Obr. 2.4.1, do střední části (3) přístroje se vkládá papírová extrakční patrona, která má válcový tvar a kulaté dno a která se naplní vzorkem. Baňka (2) se naplní vhodným rozpouštědlem, v němž se dobře rozpouští složka, kterou chceme oddělit. Baňka se zahřívá k varu rozpouštědla a jeho páry stoupají postranní trubičkou kolem střední části extraktoru do chladiče (5), kde kondenzují. Zkondenzované rozpouštědlo kape na vzorek obsažený v papírové patroně. Střední část extraktoru se postupně plní zkondenzovaným rozpouštědlem, jehož hladina stoupá i v tenké přepadové trubičce (4). Stoupne-li hladina rozpouštědla ve střední části extraktoru k nejvyšší části přepadové trubičky, přeteče roztok do destilační baňky, z níž se těkavé rozpouštědlo znovu destiluje. Nakonec se získá roztok jedné nebo více složek v destilační baňce, z níž po ukončené extrakci rozpouštědlo vydestilujeme. V baňce tak zůstane jen izolovaná složka, popř. složky.

Tato tradiční metoda je efektivní pro extrakci sloučenin z řady matric, avšak pro časovou náročnost, velkou spotřebu rozpouštědel a s tím spojenou ekonomickou náročnost a negativní dopady na životní prostředí se postupně od této metody upouští a přechází k alternativním metodám jako je PSE, SFE apod.

Tabulka 2.4.2 – Elutropní řada rozpouštědel

Elutropní řada		
Rozpouštědlo	Relativní permitivita ϵ	Rozpustnost ve vodě (g/l)
Pentan	1,84	0,04
Hexan	1,9	0,14
Cyklohexan	2	0,1
Tetrachlormethan	2,2	0,8
Benzen	2,3	1,8
Toluen	2,4	0,47
Sirouhlík	2,6	2,2
Diethylether	4,3	74,2
Chloroform	4,8	10
Ethylacetát	6	86
1-Pentanol	13,9	21,9
1-Butanol	17,1	79
Dioxan	2,21	neomezeně mísitelný
Diethylamin	3,58	neomezeně mísitelný
Kyselina octová	6,15	neomezeně mísitelný
Tetrahydrofuran	7,6	neomezeně mísitelný
Pyridin	12,4	neomezeně mísitelný
Isopropylalkohol	19,9	neomezeně mísitelný
Aceton	20,7	neomezeně mísitelný
Ethanol	24,3	neomezeně mísitelný
Methanol	32,6	neomezeně mísitelný
Acetonitril	37,5	neomezeně mísitelný
Ethylenglykol	37,7	neomezeně mísitelný



Obr. 2.4.1 – Soxhletův extraktor

- *Tlaková extrakce rozpouštědlem*

Společností Dionex patentovaná zrychlená extrakce rozpouštědlem - Accelerated Solvent Extraction (ASE), jinak Pressurized Fluid Extraction – PFE či tlaková extrakce rozpouštědlem - Pressurized Solvent Extraction (PSE) je v podstatě extrakční proces tuhá látka-kapalina, prováděný za zvýšené teploty (50-200°C) a tlaku (cca 10-15 MPa) po krátký časový interval (5-20 min), používaný pro tuhé a polotuhé vzorky.

Výtěžnost extrakcí prováděných metodou PFE (tedy za zvýšené teploty a tlaku) je vyšší oproti výtěžnosti extrakcí prováděných za normálních podmínek obr.2.4.4 (laboratorní teploty a atmosférického tlaku) a to vlivem především dvou faktorů. Jsou to :

- rozpuštěnost a vliv přenosu hmoty* - zvýšením teploty se zvyšuje množství rozpuštěného analytu v rozpouštědlech. Vyšší teplota usnadňuje mísitelnost vody v organickém rozpouštědle, což zlepšuje přístupnost vodou uzavřených pórů a analytů v nich obsažených. Zvyšuje se také rychlost difúze, pro ilustraci je to zhruba 2-10x při zvýšení teploty z 25 na 150°C. Přiváděním čerstvého rozpouštědla se zvýší koncentrační gradient mezi roztokem v extrakční cele a povrchem matrice, čímž dojde k rychlejšímu přenosu hmoty
- přechod přes fázové rozhraní*

Vliv teploty:

Zvýšením teploty lze překonat silné interakce analyt-matrice způsobené van der Waalsovými silami, vodíkovými můstky a dipólovými interakcemi a snížit tak energii nutnou pro desorpční procesy. Také se díky vyšší teplotě snižuje viskozita rozpouštědel, což způsobuje rychlejší rozpouštění snazší proniknutí rozpouštědel do částec matrice

Vliv tlaku:

Za zvýšených teplot musí být pro udržení rozpouštědla v kapalném stavu použito zvýšených tlaků (obr.2.4.3). Použití vyšších tlaků také usnadňuje extrakci ze vzorků, u kterých jsou analyty uzavřeny v pórech matrice, usnadněním průniku rozpouštědla do pórů, čímž dojde ke kontaktu s analyty.

- *Postup extrakce*

Vlastní postup extrakce je určen především možnostmi daného přístroje. Přístroje od různých firem se v konkrétním provedení liší např. obr. 2.4.2.

Vzorky jsou vkládány do extrakční patrony. Volný objem v patroně lze vyplnit inertním materiálem, např. křemennou vatou, skleněnými kuličkami, čistým pískem apod. Existují extrakční patrony různých velikostí (o objemu cca 10 – 30 ml) k extrakci různých množství vzorků. Poté, co je patrona vložena do přístroje a utěsněna, je možno začít s extrakcí buď předeříváním patrony před plněním rozpouštědlem (předeřívací „preheat“ metoda) nebo plněním patrony rozpouštědlem před ohřátím (předplňovací „prefill“ metoda). U přístrojů ve kterých se vkládá extrakční patrona přímo do termostatovaného bloku je možné pracovat předplňovací (prefill) metodou pouze za předpokladu, že tento blok není temperován na extrakční teplotu resp. má teplotu laboratorní.

Vlastní extrakce se provádí v tzv. statickém módu, ale některé přístroje umožňují i práci v módu semidynamickém.

a) *statický mód*: Pokud je extrakční patrona naplněna rozpouštědlem a temperována na požadovanou teplotu, začíná tzv. statická perioda. Po zvolenou dobu (obvykle 5 – 20 min) je výstupní ventil uzavřen a rozpouštědlo je v kontaktu se vzorkem. Po celou tuto dobu je udržována nastavená extrakční teplota a tlak (pokud by v průběhu statické periody došlo k překročení zvolené hodnoty tlaku o více než je nastavená tolerance, výstupní ventil se na krátký okamžik otevře a tlak klesne; čerpáním čerstvého rozpouštědla je tlak vyrovnán na požadovanou hodnotu). Po skončení statické periody je extrakt vypuštěn do sběrné nádoby. Statickou periodu je možné několikrát opakovat. Výsledný objem extraktu (a tím i koncentrace analytu v extraktu) je dán především objemem použité extrakční cely a počtem opakování statické periody.

b) *semidynamický mód*: Jako v předchozím případě, po naplnění cely a temperování na požadovanou teplotu jsou všechny ventily uzavřeny a začíná doba, po kterou je rozpouštědlo v kontaktu se vzorkem. V případě semidynamického módu se ovšem délka této „statické“ části pohybuje v řádu jednotek až desítek sekund. Po skončení tohoto intervalu je otevřením výstupního ventilu odpuštěna malá část extraktu (nastavením délky otevření lze volit objem vypouštěné části extraktu). Poté je ventil opět uzavřen a čerpáním čerstvého rozpouštědla je doplněn chybějící objem v extrakční cele. Toto lze několikrát (obvykle 10 – 20x) opakovat.

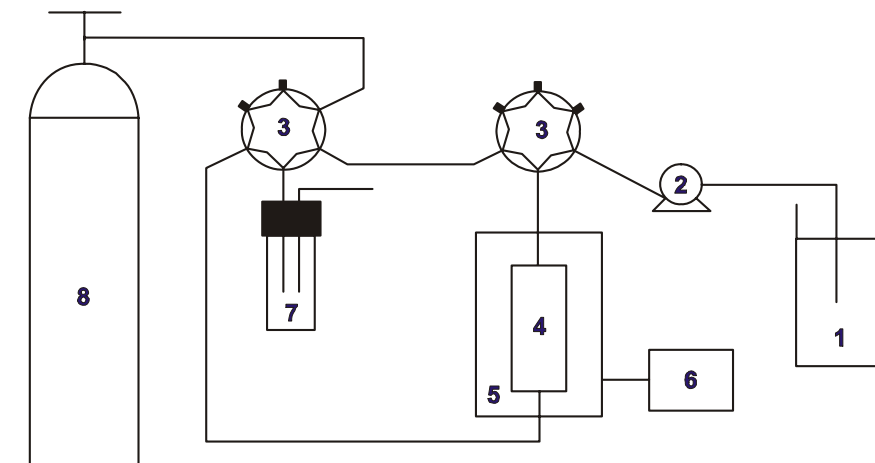
V tomto případě je výsledný objem extraktu dán objemem použité extrakční cely, délkou jednoho otevření ventilu při vypouštění extraktu a počtem otevření ventilu.

V obou případech lze po vypouštění extraktu propláchnout celý systém čistým rozpouštědlem a inertním plynem (obvykle dusíkem). Pořadí a délku proplachu lze nastavit.

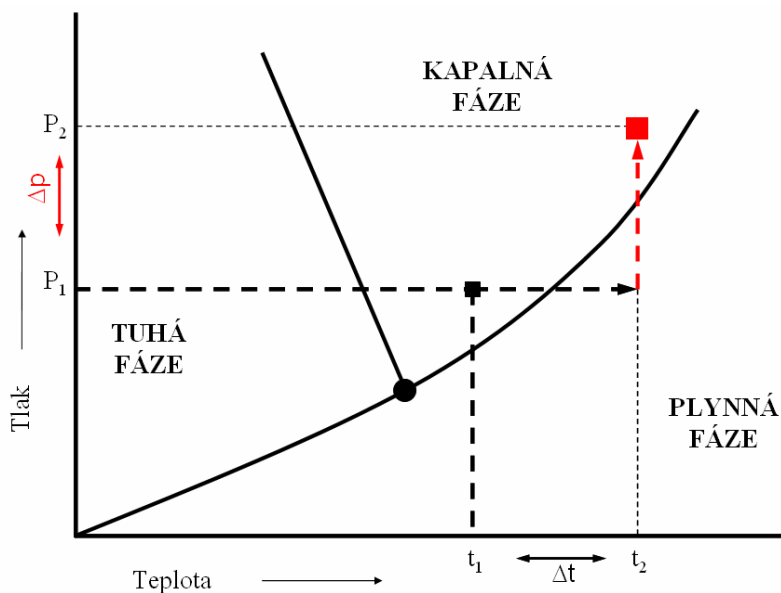
- *Uplatnění a výhody metody PSE*

Metoda PSE je použitelná pro extrakci tuhých vzorků a je velmi efektivní pro suché materiály s malými částicemi. Je možno extrahovat polotěkavé bazické, neutrální i kyselé sloučeniny, organofosforové a organochlorované pesticidy, chlorované herbicidy, polycyklické aromatické uhlovodíky a polychlorované bifenyly z půd, jílu, usazenin a kalů. Další možné aplikace jsou např. aditiva výbušnin a polymerních materiálů, tuky v potravinách, účinné látky v léčivech nebo ropné znečištění půd apod. Vzorek může být ještě před vložením do patrony upraven. Vzorky je možno upravit sušením vzduchem, rozemletím nebo proséváním. V případě, že je vzorku méně, může být smíchán s bezvodým síranem sodným.

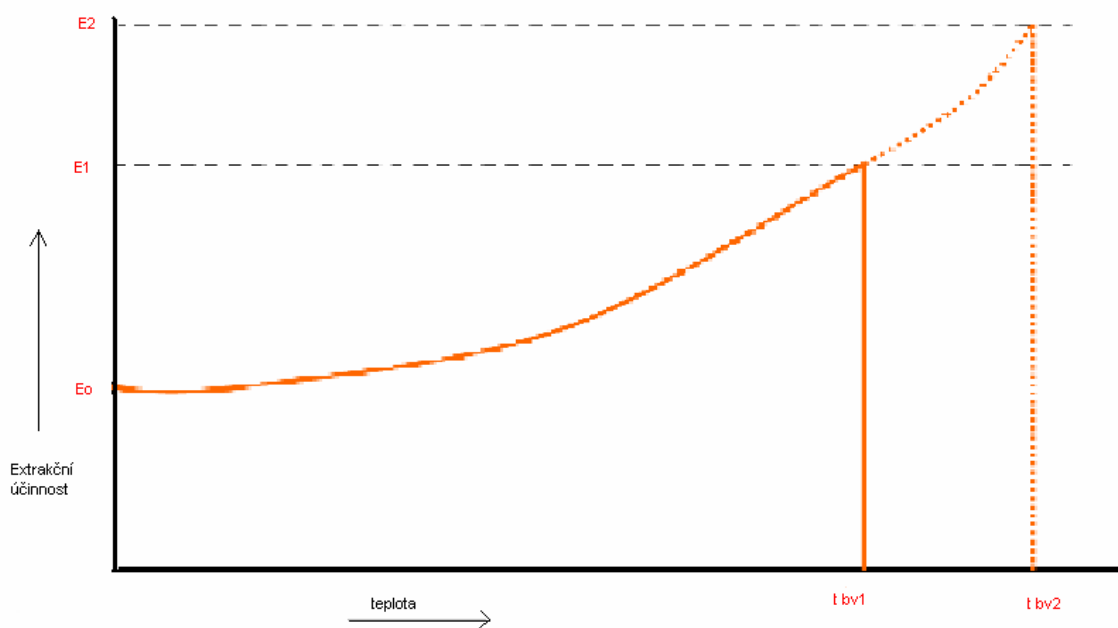
Výhody metody PSE proti metodě Soxhlet jsou značné. Lepší kontrola složení v případě použití smíšeného rozpouštědla (na rozdíl od Soxhletovy extrakce nezahrnuje PSE žádnou rovnováhu kapalina-pára, a tedy ani žádné kompoziční změny vyplývající z této rovnováhy. Výrazně klesá doba extrakce a spotřeba rozpouštědel, tím i ekonomická náročnost na jejich pořízení a likvidaci. Dochází ke snížení zátěže životního prostředí těkavými organickými rozpouštědly [17].



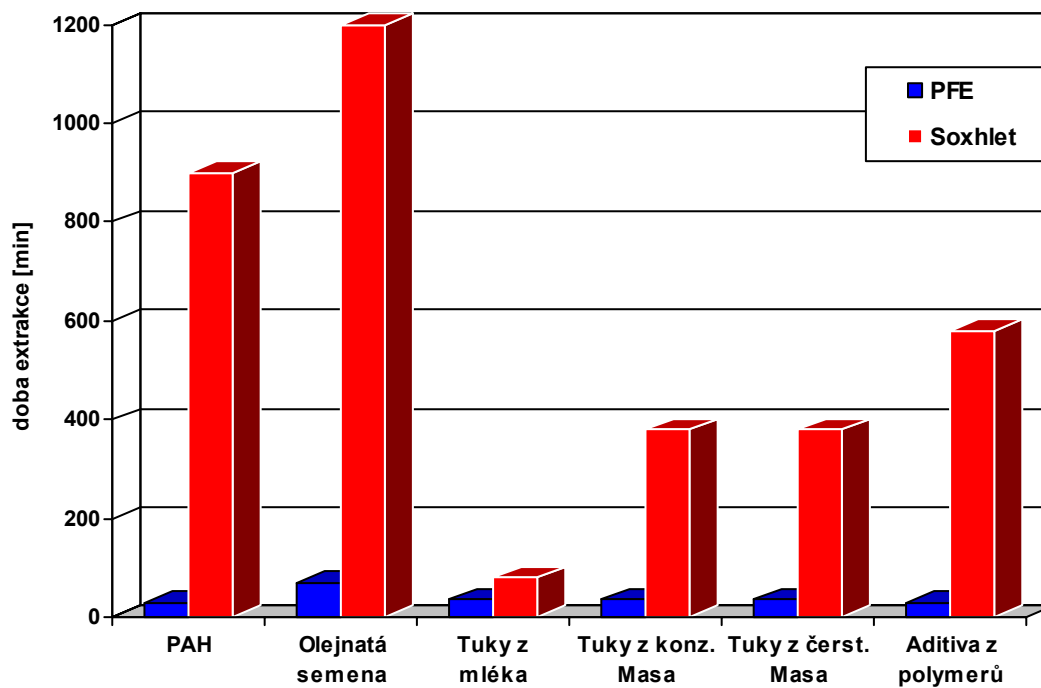
Obrázek 2.4.2 : Schéma PFE – přístroj se dvěma šesticestnými ventily : 1 – zásobník na rozpouštědlo, 2 – vysokotlaké čerpadlo rozpouštědla, 3 – šesticestné ventily, 4 – extrakční cela, 5 – termostatovaný blok, 6 – regulátor teploty, 7 – sběrná nádoba, 8 – tlaková láhev s inertním plynem



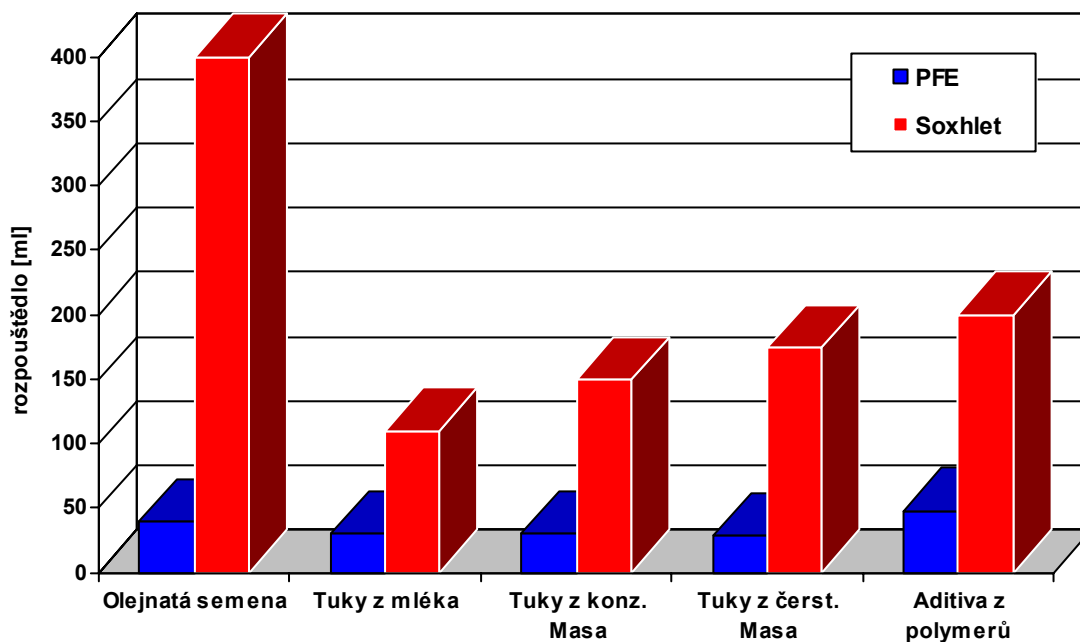
Obr.2.4.3 – Změna stavu rozpouštědla při zvýšení teploty za normálního tlaku a stav rozpouštědla za zvýšené teploty a tlaku



Obr.2.4.4 - Zvýšení extrakční účinnosti při zvýšení teploty



Obr. 2.4.5 – Porovnání extrakční doby extrakce typu PFE a Soxhlet



Obr.2.4.6 – Porovnání spotřeby rozpouštědla u extrakce typu PFE a Soxhlet

2.4.4. Metody analýzy

Důsledkem velkého množství jednotlivých sloučenin a jejich velmi nízkých koncentrací na aerosolových částicích není chemická identifikace a kvantifikace látek jednoduchou záležitostí. K tomuto účelu se většinou používají různé chromatografické techniky, které umožňují separaci sloučenin a tím i jejich identifikaci.

Plynová chromatografie (GC) je nejběžnějším způsobem stanovení organických sloučenin vázaných na atmosférickém aerosolu. Vzorek je po nástřiku na kolonu zplyněn a jednotlivé sloučeniny jsou separovány a detekovány plamenově ionizačním detektorem (FID) nebo vysoce citlivým detektorem elektronového záchytu (ECD – electron capture detector).

Více informací o struktuře látek mohou poskytnout tzv. tandemové techniky jako je plynová chromatografie spojená s hmotnostním spektrometrem (GC/MS), která se stala nejpoužívanějším prostředkem identifikace organických sloučenin na atmosférickém aerosolu. Díky možnosti separace velmi širokého rozsahu sloučenin na jedné koloně, ve spojení s hmotnostním spektrometrem je identifikace relativně jednoduchá. Ovšem i tato metoda má svá omezení, která zabraňují charakterizaci organických frakcí. Problémem plynové chromatografie jsou polární rozpouštědla, speciálně vodné roztoky, která nelze nastříkat na GC kolonu, což brání ve stanovení polárních složek ve vzorku. Takové sloučeniny musí být nejprve derivatizovány, za vzniku méně polárních forem. K tomu se používá například diazomethan, ale ten nemusí reagovat efektivně, pokud je přítomno mnoho polárních látek ve vzorku [6].

Vedle plynové chromatografie mohou být použity i další techniky analýzy organických sloučenin na atmosférickém aerosolu.

Pro analýzu organického aerosolu je možné využít i kapalinovou chromatografii (LC), velmi časté je využití kapalinové chromatografie (LC) ve spojení s fluorimetrickou detekcí pro

analýzu PAHs. LC metoda má dvě výrazné výhody, hlavně při analýze polárních sloučenin, na kolonu lze nastříkovat i vodné roztoky a tím pádem není nutná derivatizace, to usnadňuje analýzu a zkracuje dobu přípravy vzorku a redukuje ztráty [5].

Další možné metody analýzy atmosférického aerosolu, nemohou rozlišit jednotlivé druhy sloučenin. Lze zmínit infračervenou spektroskopii. V konvenční verzi této metody je vzorek obvykle smíchán s bromidem draselným a malé tabletky jsou porovnávány s blankem. Výsledné spektrum poskytuje informaci o funkčních skupinách sloučenin přítomných ve vzorku. V poslední době se více používá modernější infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací (FTIR), která poskytuje vyšší citlivost a rozlišení. Další možnou metodou analýzy je aplikace fluorescenční spektroskopie, která dává vysoce specifické informace o vybraných organických sloučeninách.

Množství celkového organického uhlíku (TOC) může být stanoveno analýzou vyvíjeného CO₂. Tato metoda je používána k odhadu celkového množství organických sloučenin přítomných ve vzorku, ale takový typ měření neodhalí nic o povaze sloučenin.

Navzdory použití popsaných metod neznáme hlavní část jednotlivých sloučenin, které tvoří organickou frakci atmosférického aerosolu. Proto je nutné dále vyvíjet úsilí ke zlepšení možností identifikace organických látek ve vzduchu.

3. CÍL PRÁCE

Předmětem diplomové práce je studium chemického složení atmosférických aerosolů se zaměřením na obsah polyaromatických uhlovodíků (PAHs) a sacharidů v aerosolech a srovnání jejich koncentrace ve velikostní frakci PM₁₀, PM_{2,5} a PM₁.

Cíle, kterých má být dosaženo:

- Provedení literární rešerše se zaměřením na analýzu PAHs a sacharidů v aerosolech.
- Výběr a optimalizace analytické metody pro stanovení PAHs a sacharidů pomocí standardů (detekce GC nebo LC metodou).
- Ověření metody při analýze PAHs a sacharidů v aerosolech (záchyt na filtrech, extrakce, detekce).
- Stanovení PAHs a sacharidů v reálných vzorcích atmosférického aerosolu.
- Srovnání obsahu studovaných sloučenin v aerosolové frakci PM₁₀, PM_{2,5} a PM₁

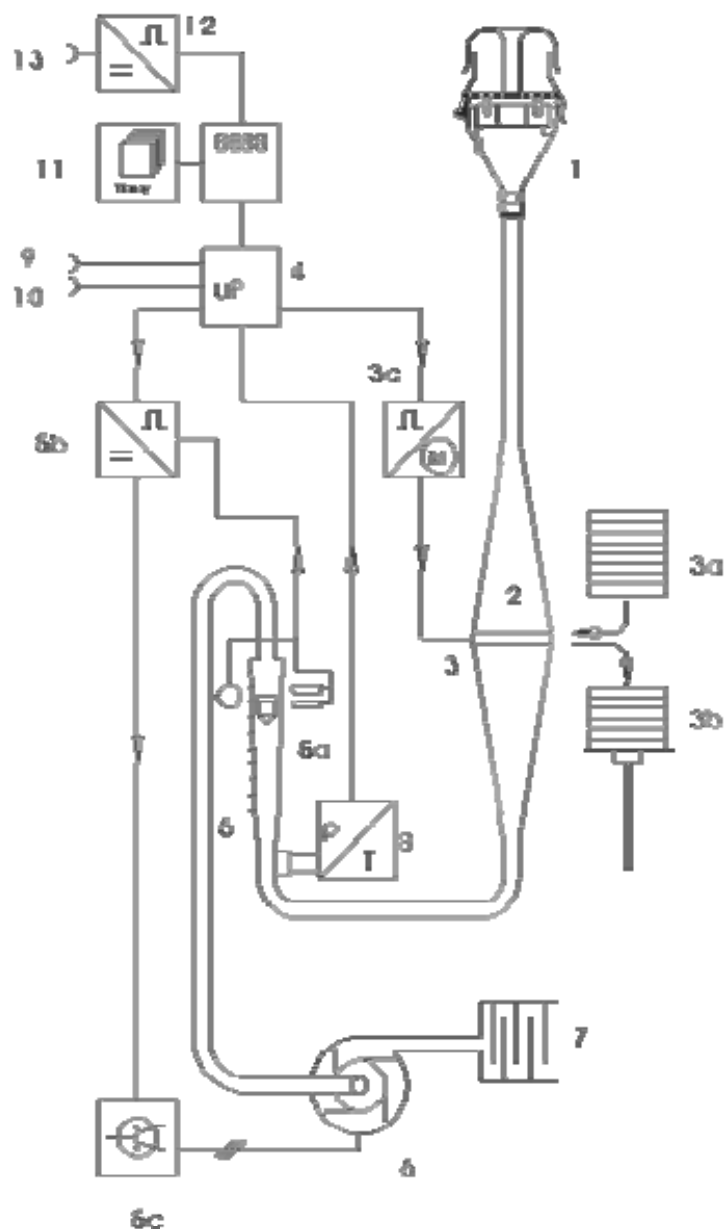
4. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

4.1. Vzorkování reálných vzorků

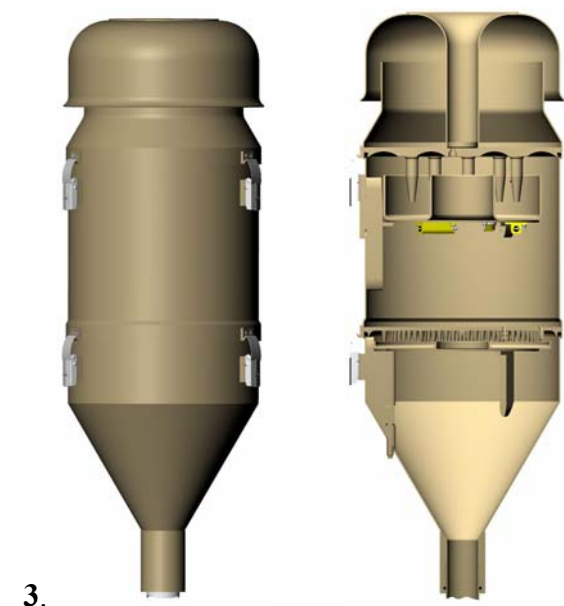
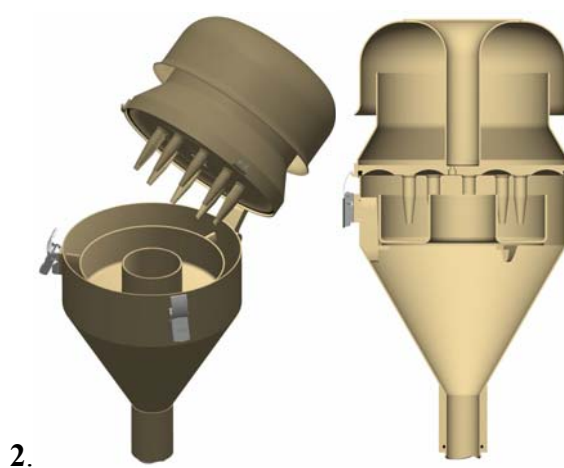
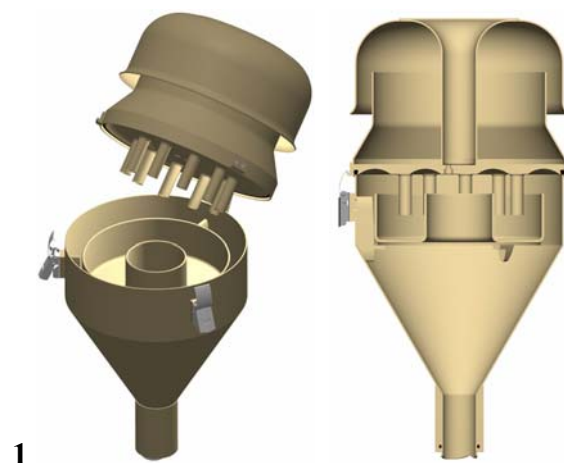
Reálné vzorky atmosférických aerosolů ve vzduchu byly odebírány na dvoře mezi budovou Ústavu analytické chemie AV ČR a budovami dalších ústavů AV ČR, na ulici Veverčí č. 97 v Brně, vysokoobjemovým vzorkovacím zařízením DHA 80 (Digitel) - obr. 4.1.1, 4.1.2. Vzduch byl nasáván přes PM separátor (PM_{10} , $PM_{2,5}$, PM_1) viz obr. 4.1.3. objemovou průtokovou rychlostí 500 l/min po dobu 24 nebo 48 hodin tj. celkový objem odebraného vzduchu byl 720 m³ pro 24 hodin a 1440 m³ pro 48 hodin. Částice byly zachytávány na kruhové mikrovláknité křemenné filtry Whatman QMA o průměru 15 cm. Filtry byly před použitím vyčištěny od organických sloučenin „pečením“ při teplotě 500 °C po dobu 24 hodin a byly před i po odběru aerosolů ekvilibrovány po dobu 24 hodin ve speciální váhově s konstantní teplotou 25 °C a relativní vlhkostí 50%, po ekvilibraci byly filtry zváženy. Navzorkované filtry byly nastříhány na osminy a ty byly zváženy, zabaleny do hliníkové folie, vloženy do uzavíratelného polyetylenového sáčku a uloženy do mrazáku při teplotě -18 °C.



Obr. 4.1.1 – Vysokoobjemový vzorkovač Digital DHA – 80 v 19'' plášti



Obr. 4.1.2 – Schéma vzorkovacího zařízení Digital DHA - 80 – (1) PM separátor, (2) průtoková komora, (3) filtr, (3a) zásobník čistých filtrů, (3b) zásobník použitých filtrů, (3c) elektronické zařízení zajišťující automatickou výměnu filtrů, (4) mikroprocesorová kontrola, (5) průtokoměr, (5a) fotosenzor snímající průtok vzduchu, (5b, 5c) kontrolní elektronika, (6) čerpadlo pro nasávání vzduchu, (7) tlumič hluku při výstupu vzduchu, (8) měřicí jednotka tlaku a teploty, (9) výstup pro tisk, (10) rozhraní RS232, (11) slot pro PC kartu, (12,13) vstup pro senzor rychlosti a směru větru(11, 12, 13) jsou nepovinné



Obr. 4.1.3 Ukázka používaných separátorů 1- PM_{10} , 2- $PM_{2,5}$, 3- PM_1

4.2. Příprava vzorku pro analýzu PAHs

4.2.1. Chemikálie

Standard US EPA 16 PAH v toluenu (připraven smícháním základních roztoků připravených z jednotlivých 16 PAH - Sigma-Aldrich, čistota 99%), standardy pro přípravu roztoku 9 standardů v isooktanu (acenaphten, fluoren, phenanthren, anthracen, fluoranthen, pyren, chrysen, benzo[a]pyren, 3,6-dimethylphenanthren – Sigma Aldrich), aceton p.a, methanol p.a – Lach-ner s.r.o., dichlormethan p.a, isooktan p.a- Penta, n-hexan p.a - Merck, síran sodný bezvodý – Lachema a.s.

4.2.2. Postup extrakce PAHs metodou Soxhlet a PSE, zakoncentrování, čištění

- *Postup extrakce metodou Soxhlet*

Do varné baňky Soxhletova extraktoru o objemu 500 ml bylo nalito 240 ml rozpouštědla dichlormethan nebo směsi rozpouštědel dichlormethan : aceton (50:50, v/v) a přidány varné kamínky. Do střední části extraktoru byl vložen extrahovaný díl filtru. Pro extrakci nebyly používány papírové extrakční patrony. Extrakce probíhala po dobu 14 hodin, 3 cykly za hodinu, celkem 42 cyklů.

- *Postup extrakce metodou PSE*

Extrakce metodou PSE byla prováděna přístrojem „onePSE“ (Applied Separations) viz obr. 4.3.1.

Do extrakční patrony z nerez oceli o objemu 30 ml, byl vložen extrahovaný díl filtru (v případě standardů byl používán tak široký odstřížek filtru, aby se filtr již nemusel stříhat, u reálných vzorků byl filtr nastříhán na úzké pásy). Extrakční cela byla vložena do termostatovaného bloku, vyhřátého na 150°C, vložena záchytná vialka a dodáno v zásobní láhvi rozpouštědlo (spotřeba rozpouštědla na 1 extrakci činí asi 35 ml) a spuštěn extrakční program – extrakční patrona byla naplněna do jedné poloviny objemu rozpouštědlem a to bylo předehříváno po 2 min. Extrakce byla prováděna dvěma cykly ve statickém módu při 150°C a 15 MPa, po stanovenou optimální dobu - 5 min (při optimalizaci doby extrakce to bylo 5, 10, 20 min). Po ukončení cyklu, bylo rozpouštědlo vypuštěno do záchytné vialky a cela proplachována 20 sekund čistým rozpouštědlem. Nakonec byla patrona profukována 1 minutu čistým dusíkem. Bylo získáno 35 ml extraktu vzorku.

- *Zakoncentrování extraktu*

Extrakt z PSE nebo Soxhletovy extrakce byl zakoncentrován na objem asi 1 ml v baňce s kulatým dnem na rotační vakuové odparce (RVO, 200A Ingos) při 570 hPa a teplotě varu rozpouštědla. Poté byl zakoncentrovaný extrakt převeden do 25 ml vialky a baňka propláchnuta 20 ml rozpouštědla, které bylo odpařeno proudem čistého dusíku do sucha. Kvůli eliminaci ztrát na RVO a úspoře rozpouštědla byly extrakty z PSE později zakoncentrovávány jen čistým dusíkem. Po odpaření do sucha byl vzorek znovu rozpuštěn v 1 ml rozpouštědla (isooktan při práci se standardy, hexan při práci se standardy US EPA 16 PAH a reálné vzorky)

- Čištění a frakcionace

1 ml zakoncentrovaného vzorku byl nanesen na otevřenou kolonu (250 x 10 mm) naplněnou 5 g silikagelu 60 (Merck) aktivovaného po dobu 1 hodiny při 200 °C. Vrchní vrstvu tvořily 2 g bezvodého Na₂SO₄. Před nanesením vzorku byla kolona promyta 10 ml hexanu. Nanesený vzorek byl eluován 10 ml hexanu, následně 25 ml směsi dichlormethan - hexan (1:1), 20 ml dichlormethanu a 30 ml methanolu. Po ověření přítomnosti PAHs pouze ve frakci dichlormethan - hexan, byla zakoncentrovávána proudem dusíku na 1 ml a analyzována jen tato frakce [17].



Obr. 4.3.1 – Zařízení pro zrychlenou extrakci rozpouštědlem Applied Separations „onePSE“

4.2.3. Analýza PAHs GC/MS metodou

K analýze PAHs byly použity dva přístroje GC/MS, Agilent Technologies a Trace GC.

- Analýza PAHs pocházejících ze standardů

Směs 9 standardů polycyklických aromatických uhlovodíků byla analyzována na plynovém chromatografu Agilent Technologies 7890A s hmotnostním detektorem Agilent Technologies 5975 C, nástřik byl prováděn autosamplrem Agilent Technologies 7683 B.

Chromatografické podmínky:

Kolona: HP5MS, 30 m x 0,25mm I.D., 0,25 μm , náplň kolony – 5% fenylmethylsiloxan.

Nástřik splittless 250 °C, septum purge 3 ml/min

Průtok inletem po dobu 1 min 50ml/min, gas saver - 20ml/min

Průtok He (5.5ECD) 1 ml/min

Teplotní program: 70°C (1min) - 20°C/min – 150°C - 5°C/min – 240°C

Nástřik 2 μl v isooktanu.

Transfer line 240°C

Detektor kvadrupól 150 °C

Iontový zdroj 230 °C

Režim SIM, vyhodnocení na konkrétní vybraný ion.

Tabulka 4.2.1 – Retenční časy a poměry m/z pro stanovované PAHs

Látka	Rt (min)	m/z
acetanaphten	13,70	152
fluoren	15,56	153
phenanthren	19,45	166
anthracen	19,65	178
3,6 - dimethylphenanthren	23,75	202
fluoranthren	25,04	228
pyren	26,30	252
chrysen	37,80	276
benzo[a]pyren	66,14	278

- *Analýza reálných vzorků*

Analýza standardů US EPA 16 PAH a reálných vzorků probíhala na GC/MS Thermo Elektron, plynový chromatogram Trace GC, hmotnostní detektor Polaris Q - hmotnostní detektor s iontovou pastí

Chromatografické podmínky:

Kolona: J&W Scientific DB5MS, 30 m x 0,25mm I.D., 0,25 μ m

Nástřík splitless 260 °C, split 30 ml, splitless time 0,75 min, septum purge 5 ml/min

Průtok He (5.5ECD) 1 ml/min

Teplota: 40°C (2 min) - 10°C/min - 240°C (1 min) - 5°C/min - 290°C (6 min)

Nástřík 1 μ l v hexanu

Záznam full scan, vyhodnocení SIM na konkrétní vybraný ion.

4.3. Příprava vzorku pro analýzu sacharidů

4.3.1. Chemikálie

Standardy glukózy, sacharózy, fruktózy, levoglucosanu, inositolu, sorbitolu, arabitolu, manitolu (Sigma Aldrich), *N*-methyl-*N*-trimethylsilyltrifluoroacetamid + 1% trimethylchlorsilane (MSFA + 1% TMCS) – Pierce (USA), pyridin p.a (Penta), methanol p.a (Lach-ner s.r.o), dichlormethan p.a (Penta)

4.3.2. Příprava standardů pro identifikaci sloučenin

Byly připraveny základní roztoky standardů sacharidů v methanolu o koncentracích pro levoglucosan a glukózu 2,5 mg.ml⁻¹, fruktózu 2 mg.ml⁻¹, sacharózu, manitol a arabitol 1 mg.ml⁻¹ a pro inositol 0,5 mg.ml⁻¹ mg.ml. Dané koncentrace vycházely ze studie letních vzorků v [14] a to tak, aby ve standardu směsi sloučenin koncentrace byly řádově ve stovkách μ g.ml⁻¹.

4.3.3. Identifikace jednotlivých sloučenin

Analýzou jednotlivých sloučenin byla provedena identifikace sacharidů podle retenčních časů. Pro identifikaci byly derivatizovány standardy jednotlivých sacharidů samostatně. 100 μ l základního roztoku standardu bylo vysušeno proudem čistého dusíku a poté přidáno 40 μ l trimethylsilylační směsi obsahující reagent MSTFA + 1% TMCS a pyridin (2:1, v/v). Silylační reakce probíhala 60 minut při 70 °C [14]. Ihned po ukončení reakce byla provedena analýza na GC/MS.

4.3.4. Analýza sacharidů metodou GC/MS

Analýza standardů sacharidů probíhala na GC/MS Fisons Instruments, plynový chromatogram GC 8000 series, hmotnostní detektor MS Trio 1000.

Kolona: J&W Scientific DB5, 30 m, 0,32 mm I.D., 1 μ m

Průtok He (5.5ECD) 1,2 ml/min

Teplotní program: 120°C (2min) - 5°C/min – 200°C (2min) - 20°C/min – 300°C (2 min) – celkový čas analýzy 27 min

Transfer line 280°C

Nástřík 2 μ l v pyridinu.

Záznam full scan m/z (45-500)

5. VÝSLEDKY A DISKUZE

Na základě literární rešerše byl navržen postup analýzy PAHs na aerosolech, který zahrnoval 7 základních kroků:

odběr aerosolů na filtr pomocí vysokoobjemového vzorkovače Digital ve velikostní frakci PM_{10} , $PM_{2,5}$ nebo PM_1

určení hmotnostní koncentrace aerosolových částic v jednotlivých velikostních frakcích
extrakce PAHs z filtru pomocí vhodného organického rozpouštědla na Soxhletově extraktoru nebo PSE

zakoncentrování a přečištění extraktu

stanovení koncentrace PAHs v extraktu pomocí GC-MS

vyhodnocení a výpočet koncentrace PAHs v původním vzorku atmosférického aerosolu

srovnání hmotnostní koncentrace částic a koncentrace PAHs v jednotlivých velikostních frakcích pro různá roční období odběru vzorku.

5.1. Experimenty se standardy

Před měřením reálných vzorků aerosolů byly provedeny experimenty s roztoky standardů PAHs, při nichž byly ověřeny, optimalizovány a zvoleny metody postupu analýzy polycyklických aromatických uhlovodíků na reálných vzorcích atmosférického aerosolu.

Práce se standardy zahrnovala:

- optimalizace extrakce PAHs v PSE (stanovení optimální doby extrakce metodou PSE, vliv profouknutí extrakční patrony dusíkem před napuštěním rozpouštědla k extrakci, vliv nanášení směsi standardu na filtr)
- ověření a porovnání účinností extrakce PAHs z filtrů pro metodu Soxhlet a PSE
- zjištění nejvhodnějšího způsobu zakoncentrování vzorku po extrakci
- zvolení nejvhodnější směsi rozpouštědel pro extrakci PAHs metodou PSE
- stanovení přítomnosti PAHs v jednotlivých frakcích rozpouštědel při čištění reálného vzorku na koloně se silikagelem

Podmínky extrakce v Soxhletově extraktoru byly zvoleny na základě literární rešerše. V literatuře lze najít také extrakce PAHs pomocí PSE, ovšem podmínky pro PSE se liší v závislosti na typu a možnostech komerčního přístroje, proto postup extrakce bylo nutno optimalizovat pro přístroj používaný v rámci této diplomové práce.

Pro práci se standardy byly připraveny základní roztoky 9 PAHs v isooktanu, koncentrace a množství nanášená na filtr jsou uvedeny v tabulce 5.1.1.

Při ověřování výtěžností extrakce pomocí standardů byl k detekci používán GC-MS Agilent Technologies 7890A s hmotnostním detektorem Agilent Technologies 5975 C s kolonou HP5MS, 30 m x 0,25mm I.D., 0,25 μ m a GC/MS Thermo Elektron, plynový chromatograf Trace GC, hmotnostní detektor Polaris Q s kolonou J&W Scientific DB5MS, 30 m x 0,25mm I.D., 0,25 μ m. GC – MS Agilent obsahuje 2 separační kolony, HP5MS a DB-225, umístěné ve společném termostatu. Kolona DB-225 snese max. teplotu 230 °C, proto ani kolona HP5MS nebyla termostatována na vyšší teplotu, což omezovalo počet PAHs, které při dané maximální teplotě byly eluovány z kolony. Poslední polyaromatický uhlovodík, který se za daných podmínek eluoval z kolony byl benzo[a]pyren, jehož pík již značně chvostoval, při analýze reálných vzorků by toto způsobovalo to, že by PAHs s větší molekulovou hmotností, které se na aerosolech také nachází, nebyly eluovány a docházelo by k jejich hromadění na koloně.

Proto v této fázi optimalizace byla požívána směs 8 PAHs, devátým polyaromatickým uhlovodíkem byl 3,6-dimethylphenanthren, který byl používán jako vnitřní standard pro kontrolu správné funkce chromatografu.

Tabulka 5.1.1 – Koncentrace 9 standardů PAHs v základním roztoku a ve směsi a hmotnost PAHs nanosená na filtr

PAH	Koncentrace PAH v zákl.roztoku [$\mu\text{g ml}^{-1}$]	Koncentrace PAH ve směsi [$\mu\text{g ml}^{-1}$]	Hmotnost PAH nanosená v 50 μl na filtr [μg]
acenaphthen	165	1,65	0,083
fluoren	109	1,09	0,055
phenanthren	128	1,28	0,064
anthracen	110	1,10	0,055
fluoranthren	142	1,42	0,071
pyren	123	1,23	0,062
chrysen	292	2,92	0,146
benzo[a]pyren	429	4,29	0,215
3,6 - dimethylphenanthren	284	2,84	0,142

5.1.1. Stanovení optimální doby extrakce metodou PSE

Pro stanovení optimální doby extrakce metodou PSE bylo na tenký proužek čistého filtru nanášeno 50 μl směsi 9 standardů PAHs a extrahováno DCM a směsí DCM – aceton (1:1). Teplota 150 $^{\circ}\text{C}$ a tlak 150 bar používané při extrakci byly konstantní pro všechny experimenty se standardy i reálnými vzorky. Obvyklá doba extrakce u metody PSE je dle údajů z literatury pět až dvacet minut. Během srovnávání jako extrakční časy byly zvoleny 5, 10 a 20 min. Optimální extrakční čas byl stanovován podle účinnosti extrakce PAHs pro dichlormethan a směs dichlormethan : aceton (1:1). Účinnost extrakce je počítána jako poměr stanoveného množství (μg) PAHs v zakoncentrovaném extraktu ku známému množství (μg) standardu PAHs naneseného na proužek filtru. Tabulka 5.1.2 ukazuje účinnosti extrakcí pro jednotlivé doby extrakcí pro jednotlivé polyaromáty ve směsi. Hodnoty výtěžnosti u analýz č. 1 a 2 i výtěžnosti u analýzy č. 3, pro DCM i pro DCM - aceton, se u všech časů velmi podobají, výtěžnosti PAHs ze směsi DCM – aceton byly většinou vyšší než výtěžnosti pro samotný DCM. Nižší hodnoty výtěžností u analýz č. 1 a 2 oproti analýze č. 3 jsou způsobeny profouknutím extrakční patry dusíkem před začátkem extrakce. Profouknutí bylo při analýze č. 3 vynecháno a účinnost extrakce výrazně vzrostla. To znamená, že 5 minut je dostatečně dlouhá doba pro extrakci standardů PAHs z filtrů, při delších extrakčních dobách se účinnost extrakce už zásadním způsobem nemění. Pro další experimenty se standardy v PSE byl zvolen extrakční čas 5 minut pro jeden statický cyklus bez počátečního profukování patry dusíkem.

Tabulka 5.1.2 – Účinnosti extrakce v závislosti na době 1 statického cyklu

PAH	Ana- lýza	Účinnost extrakce DCM [%]			Účinnost extrakce DCM+Aceton [%]		
		5 min	10 min	20 min	5 min	10 min	20 min
acenaphthen	1	9,6	9,9	11,3	12,6	15,3	12,5
	2	10,2	10,8	7,5	16,4	14,6	14,6
	3	62,4	63,1	61,9	77,0	77,8	80,3
fluoren	1	23,3	17,7	20,8	27,2	31,1	27,3
	2	29,9	42,7	36,3	44,3	42,1	42,1
	3	79,5	78,4	77,7	84,0	83,3	85,5
phenanthren	1	79,3	75,1	79,7	88,2	86,4	80,4
	2	90,6	95,7	90,4	98,6	102,7	102,7
	3	84,0	84,3	83,4	90,5	92,0	87,4
anthracen	1	35,9	42,9	48,5	52,3	49,1	41,3
	2	71,7	73,6	69,6	80,4	57,7	57,7
	3	84,5	85,7	87,2	89,7	89,9	92,1
fluoranthen	1	22,8	29,1	30,8	61,3	55,6	39,9
	2	73,4	64,8	77,4	81,6	73,1	73,1
	3	92,5	92,6	90,3	93,9	98,8	101,1
pyren	1	30,4	18,4	37,6	42,8	33,4	34,2
	2	76,1	82,3	66,2	67,5	64,6	64,6
	3	86,2	86,7	85,5	91,5	91,7	94,3
chrysene	1	25,2	25,7	30,4	27,2	45,9	19,8
	2	34,8	38,7	41,4	42,3	40,4	40,4
	3	117,5	117,4	119,0	119,7	129,1	116,0
benzo[a]pyren	1	74,1	76,5	40,2	67,3	45,9	41,4
	2	103,0	110,0	112,7	112,8	112,8	112,8
	3	90,0	94,7	77,8	91,6	80,9	78,8
3,6 – dimethyl- phenanthren	1	94,7	82,9	96,1	112,7	102,4	134,7
	2	111,5	118,5	119,1	116,4	109,0	109,0
	3	99,5	98,5	98,0	94,8	94,8	91,3

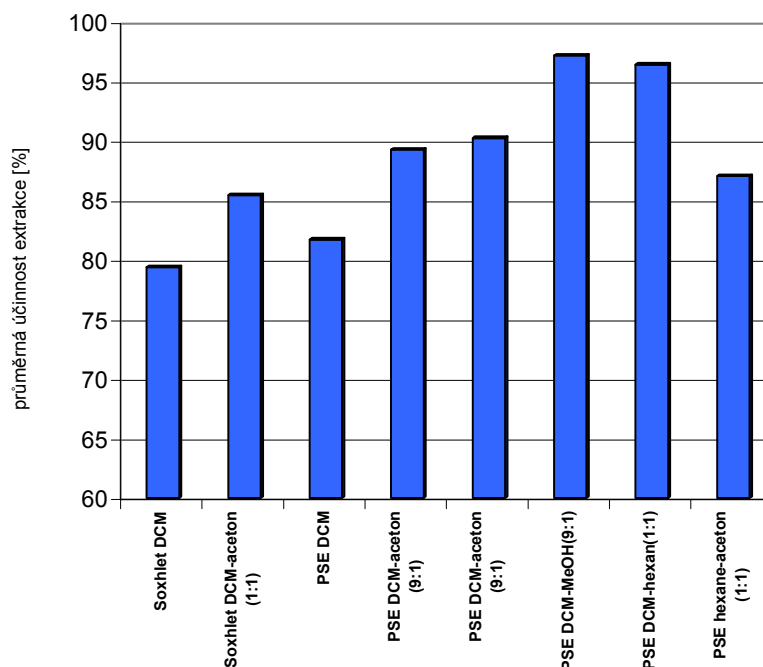
5.1.2. Srovnání účinnosti extrakce PAHs v PSE a Soxhletu

Pro směs 9 standardů PAHs byla porovnávána účinnost extrakce metodou Soxhlet a PSE. U extrakce Soxhlet byla použita rozpouštědla dichlormethan a směs rozpouštědel dichlormethan - aceton (50 : 50, v/v) a extrakce probíhala po dobu 14 hodin, 3 cykly za hodinu, celkem 42 cyklů. PSE byla prováděna dvěma cykly ve statickém módu, při 150°C a tlaku 15 MPa, při době 5 minut pro jeden cyklus. Pro extrakci PSE byly provedeny experimenty pro různé směsi rozpouštědel, tabulka 5.1.3. Tato rozpouštědla a jejich směsi byla vybrána na základě literární rešerše.

PSE a Soxhlet dávají při analýze standardů nanesených na čistý filtr podobné výsledky. U PSE se jeví jako neúčinnější směs rozpouštědel DCM - MeOH (9:1) a DCM - hexan (1:1). Průměr výtěžností těžavějších PAHs se pro DCM - MeOH (9:1) pohybují kolem 85% a pro DCM - hexan (1:1) 75%. Pro těžší PAHs se pro obě směsi výtěžnosti blíží 100%, nižší hodnoty pro benzo[a]pyren mohou být způsobeny nepřesností při analýze v důsledku chvostování píků. Průměrná hodnota výtěžností pro všechny PAHs se pro ostatní směsi pohybuje kolem 90%, nejnižší průměrná účinnost je u PSE pro samotný DCM a to průměrně jen 82%.

Ačkoliv se směs rozpouštědel DCM - MeOH (9:1) jeví jako neúčinnější, při jejím použití dochází ke „zplyňování“ směsi rozpouštědel pravděpodobně v důsledku vysoké teploty v přístroji, které způsobuje čerpání kapaliny „na prázdno“, což omezuje aplikaci této směsi.

Pro ověření účinností extrakce u reálných vzorků byla vybrána rozpouštědla DCM, DCM - aceton (1 : 1), DCM - MeOH (9:1) a DCM - hexan (1:1). Směs DCM - aceton (9 : 1) byla vyřazena pro shodné výsledky se směsí DCM - aceton (1 : 1) a hexan - aceton (1 : 1) pro nižší účinnost.



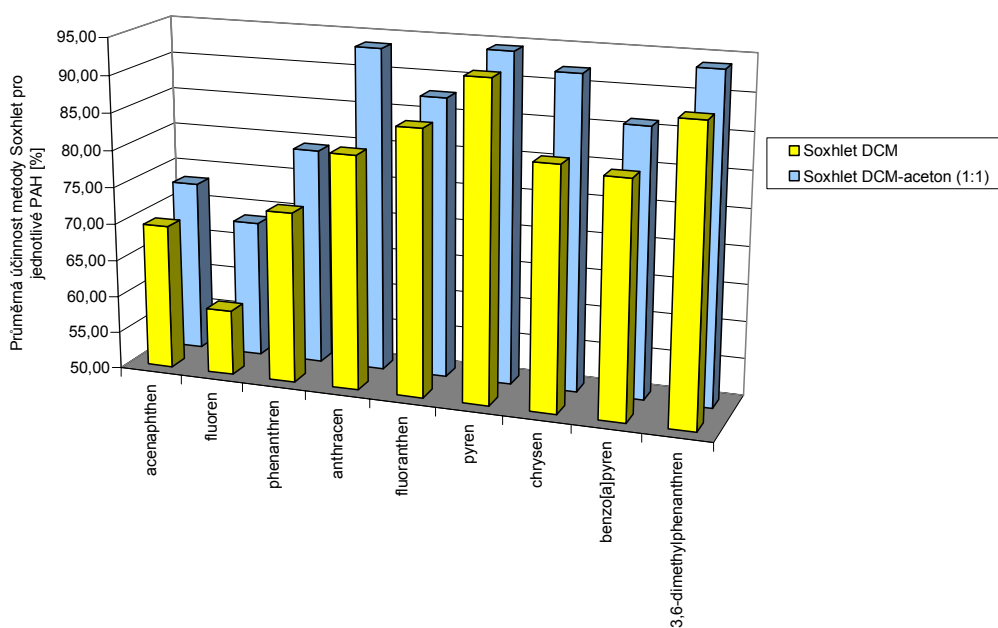
Obr. 5.1.1 – Srovnání průměrů extrakčních účinností pro směs 9 PAHs pro metodu Soxhlet (DCM, DCM – aceton (1:1)) a pro metodu PSE (DCM, DCM – aceton (1:1) a (9:1), DCM – MeOH (9:1), DCM – hexan (1:1), hexan – aceton (1:1))

Tabulka 5.1.3 – Porovnání účinností pro dvě různé metody extrakce pro různá rozpouštědla a jejich směsi

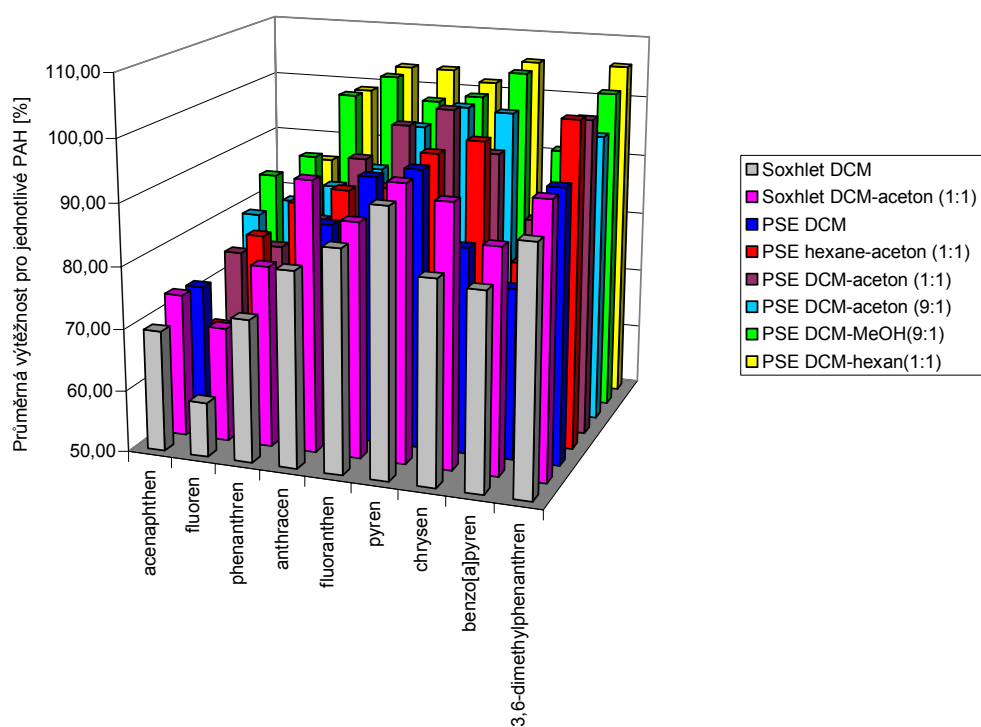
PAH	Analýza	Účinnost metody Soxhlet [%]		Účinnost metody PSE [%]					
		DCM	DCM - Aceton 1:1	DCM	DCM - aceton 1:1	DCM - Aceton 9:1	DCM - MeOH 9:1	DCM - Hexan 1:1	Hexane - aceton 1:1
acenaphthen	1	68,9	77,3	79,8	77,3	84,0	87,7	79,1	65,1
	2	71,0	72,2	70,4	72,2	74,0	83,8	72,9	70,9
	3	68,8	73,4	67,3	73,4	79,4	81,5	75,1	55,2
	Průměr	69,6	74,3	72,5	74,3	79,1	84,3	75,7	63,8
fluoren	1	66,6	81,4	69,3	81,4	99,2	99,9	94,8	85,5
	2	53,5	61,4	61,6	61,4	63,6	77,2	78,0	77,8
	3	56,3	85,3	58,2	85,3	83,7	87,5	85,4	76,1
	Průměr	58,8	76,0	63,0	76,0	82,1	88,2	86,1	79,8
phenanthren	1	78,1	86,6	77,5	86,6	97,9	99,5	89,7	78,2
	2	72,7	77,7	69,3	77,7	79,1	100,4	112,9	95,8
	3	68,4	79,7	71,7	79,7	78,8	98,3	94,2	83,6
	Průměr	73,0	81,3	72,8	81,3	85,3	99,4	98,9	85,9
anthracen	1	85,5	98,2	91,9	98,2	102,5	102,8	100,2	92,5
	2	67,5	74,3	71,3	74,3	72,6	107,2	112,9	83,0
	3	91,4	103,9	91,3	103,9	91,4	98,8	97,1	90,4
	Průměr	81,5	92,1	84,8	92,1	88,8	103,0	103,4	88,6
fluoranthren	1	92,8	96,4	94,3	96,4	96,3	99,3	98,9	85,6
	2	74,1	101,1	95,4	101,1	103,3	106,2	116,9	111,2
	3	90,1	97,0	89,5	97,0	89,8	92,5	94,3	72,0
	Průměr	85,7	98,2	93,1	98,2	96,5	99,3	103,4	89,6

Tabulka 5.1.3 – Porovnání účinností pro dvě různé metody extrakce a pro různá rozpouštědla a jejich směsi - pokračování

PAH	Analýza	Účinnost metody Soxhlet [%]		Účinnost metody PSE [%]					
		DCM	DCM - Aceton 1:1	DCM	DCM - aceton 1:1	DCM - aceton 9:1	DCM - MeOH 9:1	DCM - hexan 1:1	Hexane - aceton 1:1
pyren	1	91,2	103,0	94,4	103,0	103,4	102,0	94,6	83,4
	2	68,4	98,0	93,1	98,0	104,1	110,8	113,4	107,3
	3	118,5	102,7	97,0	102,7	93,2	88,8	97,0	96,3
	Průměr	92,7	101,2	94,8	101,2	100,2	100,6	101,7	95,7
chrysen	1	82,5	89,4	85,6	89,4	102,2	103,8	96,7	91,5
	2	79,1	103,7	83,4	103,7	105,8	109,5	114,9	108,7
	3	86,0	90,9	80,8	90,9	91,1	101,6	105,0	94,5
	Průměr	82,5	94,7	83,2	94,7	99,7	104,9	105,5	98,2
benzo[a]pyren	1	79,3	81,3	75,9	81,3	79,7	88,0	78,9	71,9
	2	79,3	81,3	75,9	81,3	79,7	88,0	78,9	71,9
	3	86,0	90,9	80,8	90,9	91,1	101,6	105,0	94,5
	Průměr	81,5	84,5	77,5	84,5	83,5	92,6	87,6	79,5
3,6 – dimethyl-phenantren	1	93,5	107,6	105,3	107,6	107,9	108,4	106,9	102,7
	2	65,5	97,4	93,6	97,4	106,1	104,4	115,4	113,9
	3	109,2	98,5	82,7	98,5	77,0	94,8	94,8	91,3
	Průměr	89,4	101,2	93,9	101,2	97,0	102,5	105,7	102,6
Průměrná účinnost pro všechny PAHs [%]		79,4	85,5	81,7	89,3	90,3	97,2	96,4	87,1



Obr. 5.1.2 – Průměrná účinnost extrakce metody Soxhlet pro jednotlivé PAHs pro DCM a směs DCM – aceton (1:1)



Obr. 5.1.3 – Srovnání účinností extrakce pro jednotlivé PAHs pro metodu Soxhlet a PSE za použití různých rozpouštědel a jejich směsí

5.1.3. Čištění vzorku, analýza jednotlivých frakcí, reprodukovatelnost

Při analýze reálných vzorků je nutné provádět čištění extraktů na koloně se silikagelem. Identifikace frakce rozpouštědel, která na výstupu z kolony se silikagelem obsahuje PAHs byla provedena pomocí vzorku US EPA 16 standardů PAHs naneseného na kolonu a provedením celého promývacího procesu, tj. nanesení 10 ml hexanu, 21 ml směsi DCM - hexan (1 : 1), 20 ml DCM a nakonec 30 ml methanolu a tyto frakce byly analyzovány na obsah PAHs. Dle literatury hexanová frakce obsahuje alifatické uhlovodíky. Aromatické uhlovodíky se ve shodě s literaturou nacházely ve druhé frakci, tj DCM-hexan (1:1). Ve třetí frakci se dle literatury nachází semipolární látky a v methanolu polární látky. Po trojnásobném ověření, že PAHs se nachází v 2. frakci, v důsledku úspory rozpouštědel byla u reálných vzorků analyzována už jen tato frakce, tj DCM-hexan (1:1).

Z důvodu ztrát PAHs při odpaření vzorku do sucha byl proveden test, kdy vzorek PAHs v DCM byl zakoncentrován odpařováním na objem 1 ml (tj. nebyl odpařen do sucha) a pak nanesen přímo na kolonu se silikagelem. V tomto případě se však PAHy vyskytovaly již v 1. (tj. hexanové) frakci, což znemožňovalo čištění vzorku od alifatických uhlovodíků. Bylo zjištěno, že odpaření surového vzorku do sucha a znovu rozpuštění v samotném hexanu je nutné, protože i malá přítomnost DCM způsobuje vymytí PAHs již do první frakce.

Při stanovení reprodukovatelnosti kolony bylo zjištěno, že průchod vzorku kolonou nezpůsobuje významné ztráty. RSD pro pět opakovaných stanovení bylo stanoveno na 6,6%.

5.2. Analýza reálných vzorků

Dle údajů z literární rešerše je známo, že reálné vzorky atmosférického aerosolu obsahují i PAHs nacházející se v seznamu US EPA za BaP, proto analýzu reálných vzorků aerosolů bylo nutno provádět na GC – MS, jehož separační kolona může pracovat i při vyšší teplotě než 230 °C. Analýza reálných vzorků byla proto prováděna na GC/MS Thermo Elektron, plynový chromatogram Trace GC, hmotnostní detektor Polaris Q. Koncentrace PAHs byly stanovovány pomocí pětibodové kalibrační křivky změřené pro každý polyaromatický uhlovodík zvlášť pro koncentrace uvedené v tabulce 5.2.1.

Jako vnitřní standard byl použit 3,6 – dimethylphenanthrenu, který byl přidáván před GC analýzou do vzorku zkoncentrovaného přibližně na 1 ml po přečištění na koloně se silikagelem.

Tabulka 5.2.1 – Koncentrace PAHs pro body kalibrační křivky

Kalibrační roztok	A	B	C	D	E
Naphtalen	25	50	100	250	500
Acenaphthylen	25	50	100	250	500
Acenaphthen	25	50	100	250	500
Fluoren	25	50	100	250	500
Phenanthren	25	50	100	250	500
Anthracen	25	50	100	250	500
Fluoranthen	25	50	100	250	500
Pyren	25	50	100	250	500
benz[a]anthracen	50	100	200	500	1000
Chrysen	50	100	200	500	1000
benzo[b]fluoranthen	50	100	200	500	1000
benzo[k]fluoranthen	50	100	200	500	1000
benzo[a]pyren	50	100	200	500	1000
indeno[1,2,3-cd] pyren	100	200	400	1 000	2000
dibenz [a,h] anthracen	100	200	400	1 000	2000
benzo [ghi] perylen	100	200	400	1 000	2000

Chromatogramy standardů, viz. příloha 1.

5.2.1. Účinnost extrakce pro reálné vzorky

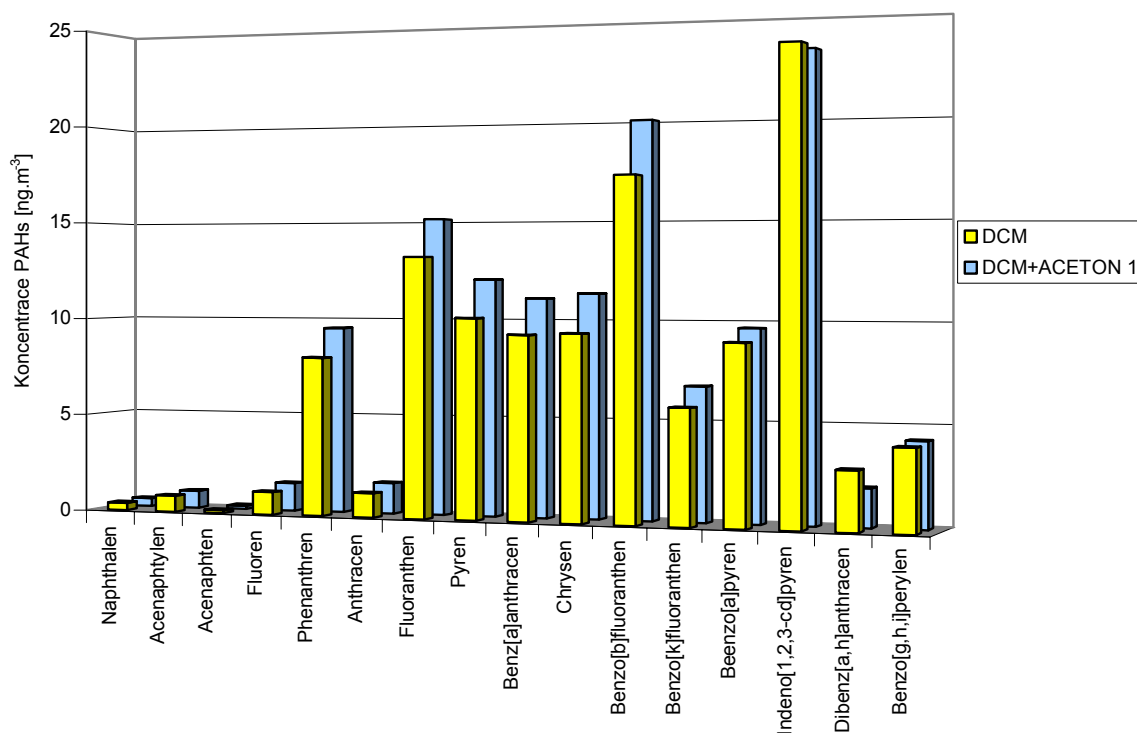
Před stanovením koncentrací PAH v jednotlivých velikostních frakcích aerosolů byly ověřeny účinnosti extrakce jednotlivými rozpouštědly pro reálné vzorky a provedeno porovnání PSE metody s metodou Soxhlet. Bylo zjištěno, že výsledky reálných vzorků se neshodují s výsledky experimentů se standardy, kdy extrakce Soxhlet a PSE dávaly podobné hodnoty výtěžností.

Výsledky extrakce reálných vzorků u extrakce Soxhlet pro DCM a DCM - aceton (1:1) se mezi sebou výrazně neliší, 14 hodin jako doba extrakce je pravděpodobně dostačující i pro samotný DCM, obr. 5.2.1.

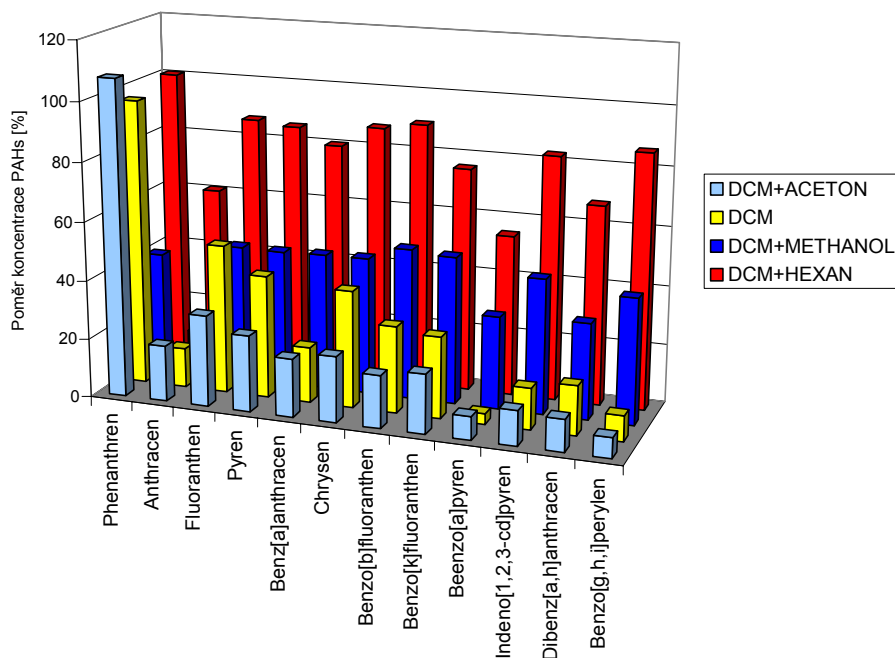
U reálných vzorků poměr koncentrace PAHs v PSE a průměru z obou Soxhletů (%) dosahuje maxima kolem 85% pro směs rozpouštědel DCM - hexan (1:1), ostatní rozpouštědla mají účinnost extrakce výrazně nižší, tabulka 5.2.2 a obr. 5.2.2. PAHs naadsorbované na reálné částice aerosolu se chovají jinak než PAHs nanesené v rozpouštědle na čistý filtr. Na účinnost může mít vliv polarita organických sloučenin vázaných na částicích a rozpouštědla, na částicích se také může tvořit vodný film ze vzdušné vlhkosti, který omezuje přístup rozpouštědla do pórů filtru a/nebo částic. Nelze zanedbat ani vliv elementárního uhlíku. Bylo zjištěno, že 5 minut pro 1 cyklus je patrně nedostačující. Doba extrakce pro reálné vzorky byla prodloužena u posledního srovnávání na 15 minut pro jeden cyklus, přesto se účinnost extrakce nijak zásadně nezvýšila. Pro extrakci reálných vzorků aerosolů metodou PSE byla vybrána směs rozpouštědel DCM - hexan (1:1).

Tabulka 5.2.2. – Poměr účinnosti metody PSE a průměru Soxhletů (DCM a DCM – aceton) pro různá rozpouštědla a jejich směsi

Měření	Rozpouštědlo	Poměr účinnosti extrakce PSE a průměru obou Soxhletů															
		Naphthalene	Acenaphthylene	Acenaphthen	Fluoren	Phenanthren	Anthracen	Fluoranthen	Pyren	Benz[a]anthracen	Chrysen	Benzo[b]fluoranthen	Benzo[k]fluoranthen	Benzo[a]pyren	Indeno[1,2,3-cd]pyren	Dibenz[a,h]anthracen	Benzo[g,h,i]perylene
1	DCM	97,87	44,04	64,19	86,69	94,34	40,47	87,22	63,05	30,63	84,13	67,97	61,02	26,13	32,42	37,09	32,63
1	DCM - aceton (1:1)	40,74	18,74	35,75	36,22	37,30	17,86	21,22	19,78	6,80	8,59	1,72	2,88	2,34	0,84	3,07	2,15
1	DCM - hexan (1:1)	28,58	46,28	51,10	70,36	88,00	69,95	93,49	90,52	79,83	84,27	59,65	62,39	63,60	36,45	1,22	54,57
1	DCM - MeOH (1:1)	39,73	5,20	26,95	21,83	18,96	8,91	33,01	33,57	39,39	46,85	36,00	43,52	23,73	22,21	17,01	17,10
2	DCM	84,26	125,76	59,04	93,48	89,05	123,31	111,29	103,77	92,14	98,65	89,19	84,17	38,03	52,61	51,83	44,67
2	DCM - aceton (1:1)	182,42	168,79	100,42	154,37	116,83	54,24	85,38	82,97	64,47	78,97	65,29	62,36	25,27	52,11	31,60	47,23
2	DCM - hexan (1:1)	74,58	64,56	58,81	90,83	90,18	73,54	103,18	101,89	92,47	103,38	95,23	82,22	69,54	82,97	45,98	89,75
2	DCM - MeOH (1:1)	92,79	180,78	82,21	102,02	91,85	115,88	104,39	110,34	101,19	104,72	92,43	88,93	76,74	74,76	142,95	68,40
3	DCM	9114,98	102,44	168,62	160,88	97,23	13,37	50,64	41,71	18,96	39,80	29,49	27,67	3,58	14,11	16,80	8,76
3	DCM - aceton (1:1)	12960,34	75,36	220,83	197,28	107,44	18,95	31,10	25,94	19,79	22,40	17,89	20,13	7,96	11,88	10,95	6,87
3	DCM - hexan (1:1)	9873,37	143,62	165,27	166,68	100,62	61,01	86,97	85,58	80,29	87,46	89,67	75,97	54,68	82,80	67,64	86,23
3	DCM - MeOH (1:1)	78,53	1,99	0,83	7,83	40,72	14,65	46,21	46,01	46,41	46,69	51,20	50,09	31,46	45,82	32,61	42,69
4	DCM	38,78	0,00	12,31	38,22	86,57	20,64	59,12	16,94	11,23	50,41	31,41	24,64	5,45	16,24	12,60	10,82
4	DCM - aceton (1:1)	0,22	0,00	1,10	4,23	29,00	6,40	14,99	12,49	9,03	12,44	8,54	10,87	4,73	6,18	10,02	6,31
4	DCM - hexan (1:1)	0,23	3,55	0,16	3,16	49,19	18,65	78,56	72,59	66,40	83,12	75,14	79,57	37,79	59,93	62,50	56,42
4	DCM - MeOH (1:1)	28,34	0,00	10,20	34,38	73,85	14,74	38,78	33,96	39,08	44,81	35,08	28,61	26,28	27,15	36,31	24,05



Obr. 5.2.1 – Výtěžnost reálných vzorků u extrakce Soxhlet pro DCM a DCM - aceton



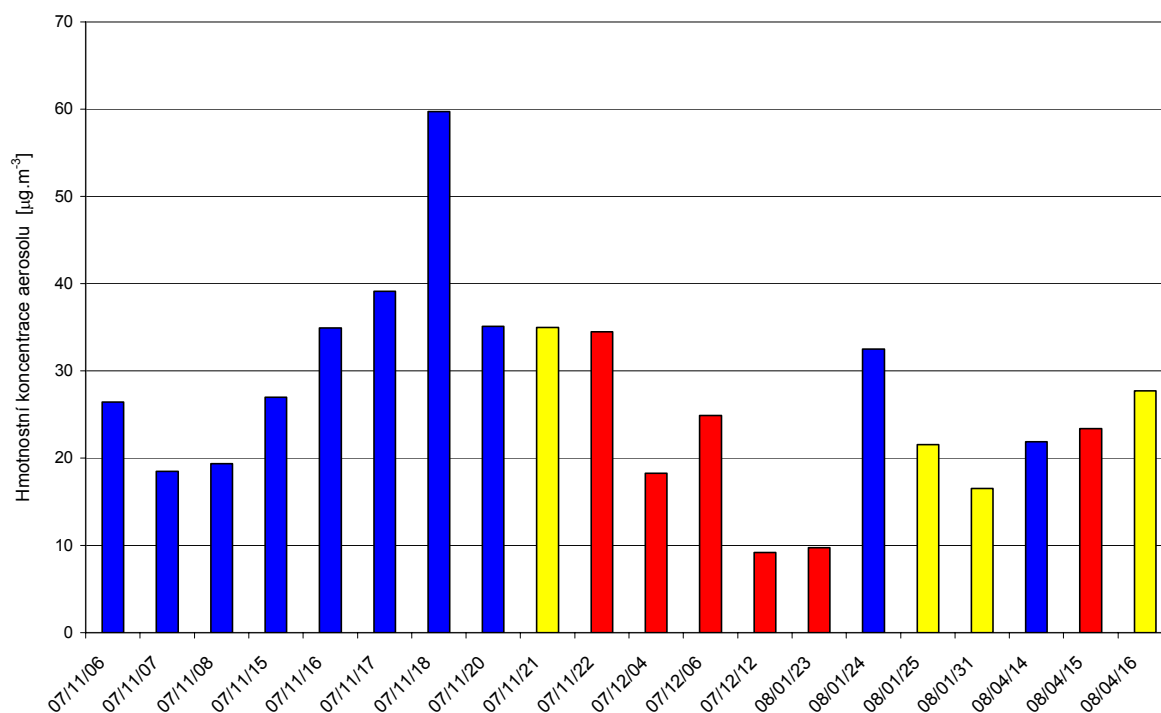
Obr. 5.2.2 - Poměr koncentrace PAHs v PSE a průměru z obou Soxhletů (%). Graf je konstruován až od phenantrenu z důvodu nízkých účinností PSE extrakce pro nižší PAHs a z toho vyplývajících „nereálných“ poměrů účinností v PSE a průměru obou Soxhletů.

5.2.2. Hmotnostní koncentrace aerosolových částic

Z odebraných vzorků v podzimním, zimním a jarním období byly stanoveny hmotnostní koncentrace aerosolu, tabulka 5.2.3 a obr. 5.2.3. Ze zjištěných dat je patrný význam meteorologických podmínek na hmotnostní koncentraci aerosolu. Vzorky č. 2 a 3 proti vzorku č. 1 ukazují úbytek aerosolu pravděpodobně v důsledku oteplení, které mělo za následek menší potřebu vytápění. Vzorky č. 4 - 8 ukazují nárůst koncentrace aerosolu v důsledku ochlazení a bezsrážkového období, možné je i pozorovat podobnost koncentrací při podobných meteorologických podmínkách v odlišných měsících, viz. vzorek č. 8 a 15. U vzorků z měsíce března (18, 19, 20), kdy vytápění nebylo již tak intenzivní, je patrné snížení koncentrace. To ukazuje, že vytápění v domácnostech má významný vliv na hmotnostní koncentraci aerosolu.

Tabulka 5.2.3 – Koncentrace aerosolu za různých meteorologických podmínek

Vzorek	Velikostní frakce	Datum odběru [rr/mm/dd]	Hmotnostní koncentraci aerosolu [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	Prům. tep. [$^{\circ}\text{C}$]	Meteorologické podmínky
1	PM ₁₀	07/11/06	26,45	5	zataženo, dešťové přeháňky; 976 mbar
2		07/11/07	18,50	12	zataženo, dešťové přeháňky; 947 mbar
3		07/11/08	19,35	10	zataženo, dešťové přeháňky; 947 mbar
4		07/11/15	26,97	1	zataženo, sněhové přeháňky; 990 mbar
5		07/11/16	34,91	-2	zataženo, sněhové přeháňky; 990 mbar
6		07/11/17	39,14	-2	polojasno; 956 mbar
7		07/11/18	59,72	-2	polojasno; 956 mbar
8		07/11/20	35,10	-2	polojasno; 956 mbar
15		08/01/24	32,51	-3	Polojasno, 947 mbar
18	08/04/14	21,89	18	jasno; 943 mbar	
10	PM _{2,5}	07/11/22	34,49	5	zataženo; 947 mbar
11		07/12/04	18,27	10	polojasno; 943 mbar
12		07/12/06	24,90	7	zataženo, dešťové přeháňky; 972 mbar
13		07/12/12	9,17	6	děšť; 999 mbar
14		08/01/23	9,71	5	jasno; 1007 mbar
19	08/04/15	23,39	18	polojasno, dešťové přeháňky; 930 mbar	
9	PM ₁	07/11/21	34,99	2	zataženo; 947 mbar
16		08/01/25	21,57	6	polojasno; 959 mbar
17		08/01/31	16,55	4	polojasno; 970 mbar
20		08/04/16	27,73	12	polojasno; 986 mbar



Obr.5.2.3 – Hmotnostní koncentrace aerosolu pro jednotlivé dny (PM₁₀ – řada modře, PM_{2,5} – červeně a PM₁ žlutě)

Teoreticky by nejvyšší hmotnostní koncentrace částic by měla být zjištěna u frakce PM₁₀ a u frakce PM₁ měla být nejmenší. To platí za předpokladu, že všechny 3 frakce se měří paralelně. V případě této diplomové práce je k dispozici jen 1 vzorkovač DHA- 80, proto byly jednotlivé frakce odebírány postupně během 3 dnů následujících po sobě, což občas vede k tomu, že hmotnostní koncentrace PM₁ je větší než PM₁₀ v důsledku změny koncentrace aerosolů během dlouhého vzorkovacího období.

5.2.3. Koncentrace PAHs na jednotlivých frakcích aerosolů

Analýzy reálných vzorků a stanovení koncentrace PAHs v jednotlivých velikostních frakcích byly provedeny pro tři sady vzorků obsahující odběry frakcí PM₁₀, PM_{2,5} a PM₁ během tří po sobě jdoucích dnů, kdy je největší pravděpodobnost stejných meteorologických podmínek, tabulka 5.2.2.

Zjištěné koncentrace PAHs ukazují největší podíl v zimním období, obr. 5.2.5. Ačkoliv pokles hmotnostní koncentrace částic v jarním období není tak velký, je znatelný pokles koncentrace PAH až na pětinovou hodnotu zimní koncentrace. Nejvíce PAHs se nachází na částicích ve frakci PM_{2,5} a PM₁, ve všech obdobích je nutné přihlídnout na fakt, že vzorky byly odebírány v různé dny a také zohlednit skutečnost, že velikostní frakce PM₁ má v řadě 1 a 3 hodnoty hmotnostní koncentrace blízké se hodnotám stejným jako u velikostní frakce PM₁₀. Stanovené výsledky mohou také ukazovat na skutečnost, že největší podíl polycyklických aromatických uhlovodíků je zachyceno na nejmenších částicích.

Nejvyšší koncentrace byly zjištěny pro phenantren, benzo[b]fluoranthen a indeno[1,2,3-cd]pyren. Koncentrace benzo[a]pyrenu, indikátoru celkové koncentrace všech PAHs v ovzduší se pohybuje ve středních hodnotách mezi 16 PAHs, obr.5.2.4. Suma PAHs v ovzduší byla stanovena v rozsahu koncentrací 7,1 – 34,8 ng/m³. Jako zdroj PAHs v aerosolech

v městském ovzduší v Brně lze předpokládat především emise z dopravy a vytápění domácností v důsledku nedokonalého spalování fosilních paliv (benzín, nafta, uhlí, dřevo).

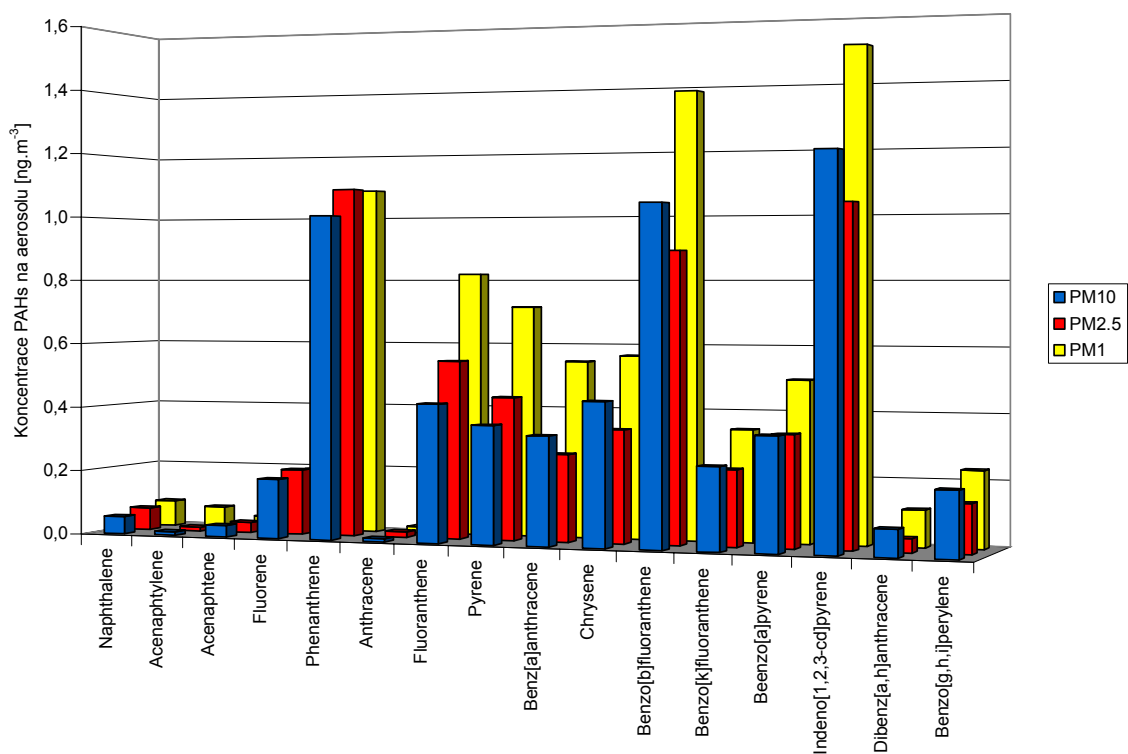
Tabulka 5.2.4 – Vzorčky aerosolů odebrané v průběhu tří po sobě následujících dnů

Řada	Velikostní frakce	Datum odběru rr/mm/dd	Hm. konc. aerosolu [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	Průměrná teplota [$^{\circ}\text{C}$]	Meteorologické podmínky
1	PM ₁₀	07/11/20	35,10	-2	polojasno; 956 mbar
	PM ₁	07/11/21	34,99	2	zataženo; 947 mbar
	PM _{2,5}	07/11/22	34,49	5	zataženo; 947 mbar
2	PM _{2,5}	08/01/23	9,71	5	jasno; 1007 mbar
	PM ₁₀	08/01/24	32,51	-3	polojasno, 947 mbar
	PM ₁	08/01/25	21,57	6	polojasno; 959 mbar
3	PM ₁₀	08/04/14	21,89	18	jasno; 943 mbar
	PM _{2,5}	08/04/15	23,39	18	polojasno, dešťové přeháňky; 930 mbar
	PM ₁	08/04/16	27,73	12	polojasno; 986 mbar

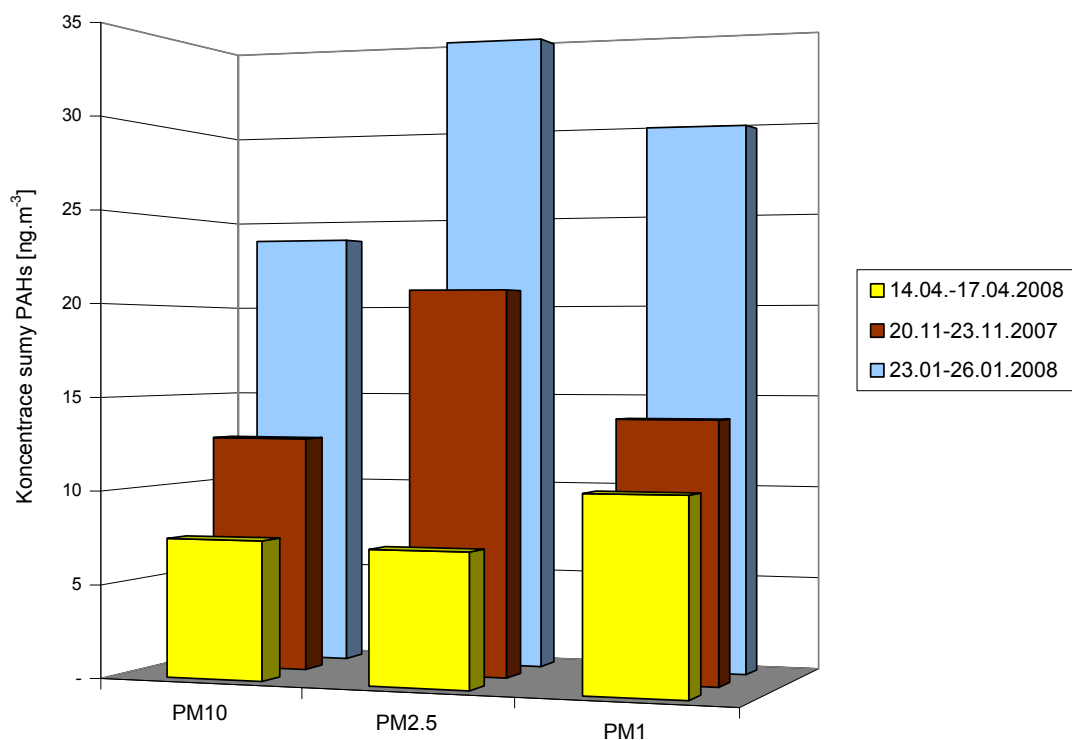
Koncentrace PAHs uvedené v tab. 5.2.5 a na obr. 5.2.4 a 5.2.5 jsou přepočítány s ohledem na nižší účinnost extrakce PSE metodou oproti Soxhletově metodě

Tabulka 5.2.5 – Koncentrace PAHs pro jednotlivé velikostní frakce odebírané během tří po sobě jdoucích dní

		Koncentrace PAHs ng/m ³																
Řada	Velikostní frakce	Naphthalen	Acenaphthylen	Acenaphthen	Fluoren	Phenanthren	Anthracen	Fluoranthen	Pyren	Benz[a]anthracen	Chrysen	Benzo[b]fluoranthen	Benzo[k]fluoranthen	Benzo[a]pyren	Indeno[1,2,3-cd]pyren	Dibenz[a,h]anthracen	Benzo[g,h,i]perylene	Suma (ng/m ³)
1	PM10	0,09	0,01	0,03	0,24	1,36	0,03	1,44	1,19	0,71	1,20	2,18	0,68	0,52	2,24	0,28	0,45	12,65
	PM2,5	0,14	0,02	0,04	0,36	1,79	0,06	1,77	1,57	1,26	1,75	3,81	1,13	1,00	4,68	0,33	1,05	20,75
	PM1	0,03	0,01	0,02	0,22	1,15	0,02	1,16	1,04	0,92	1,36	2,61	0,80	0,75	3,04	0,16	0,57	13,88
2	PM10	0,03	0,03	0,03	0,24	1,51	0,06	2,01	1,74	1,87	2,48	4,37	1,49	1,42	4,79	0,51	1,18	23,77
	PM2,5	0,10	0,02	0,05	0,34	1,95	0,14	3,22	2,94	3,44	4,13	5,52	1,92	2,65	6,62	0,38	1,32	34,74
	PM1	0,14	0,07	0,04	0,28	1,38	0,08	2,11	2,07	2,96	3,21	5,10	1,38	2,77	6,34	0,45	1,25	29,65
3	PM10	0,07	0,01	0,04	0,23	1,25	0,01	0,53	0,45	0,42	0,55	1,29	0,32	0,43	1,48	0,10	0,25	7,43
	PM2	0,09	0,02	0,04	0,25	1,36	0,02	0,69	0,55	0,33	0,43	1,11	0,29	0,43	1,29	0,05	0,19	7,14
	PM1	0,10	0,08	0,05	0,24	1,36	0,02	1,02	0,89	0,68	0,71	1,73	0,43	0,62	1,89	0,14	0,29	10,26



Obr. 5.2.4 – Zastoupení jednotlivých PAHs ve velikostních frakcích PM₁₀, PM_{2,5} a PM₁ – řada 3



Obr. 5.2.5 – Suma PAHs v jednotlivých frakcích v různá roční období

5.3. Analýza sacharidů

Na základě literární rešerše byl navržen postup analýzy sacharidů na aerosolech, který zahrnoval 6 základních kroků:

- odběr aerosolů na filtr pomocí vysokoobjemového vzorkovače Digitel ve velikostní frakci PM_{10} , $PM_{2,5}$ nebo PM_1
- určení hmotnostní koncentrace aerosolových částic v jednotlivých velikostních frakcích
- extrakce sacharidů z filtru směsí DCM – methanol v ultrazvuku
- stanovení koncentrace sacharidů v extraktu pomocí GC-MS
- vyhodnocení a výpočet koncentrace sacharidů v původním vzorku atmosférického aerosolu
- srovnání koncentrace sacharidů v jednotlivých velikostních frakcích pro různá roční období odběru vzorku.

V rámci ověřování metody zvolené pro detekci sacharidů byla provedena identifikace jednotlivých sacharidů a stanoveny retenční časy GC analýzy, viz příloha. Sacharidy na rozdíl od PAHs je nutné před vlastním stanovením derivatizovat silylačním činidlem MSTFA + 1% TMCS a tyto deriváty pak lze stanovit pomocí GC – MS. Stanovení derivátů sacharidů bylo prováděno na GC-MS Fisons Instruments. Začátkem března došlo k poruše tohoto chromatografu, porucha nebyla až do konce dubna odstraněna a další chromatograf GC-MS Agilent Technologies v oddělení ŽP nelze použít z důvodu nízké teploty separační kolony (viz. kapitola 5.1), proto sacharidy na reálných vzorcích aerosolů nebyly analyzovány.

6. ZÁVĚR

Předkládaná diplomová práce se zabývá analýzou organických sloučenin vázaných na částicích atmosférického aerosolu se zaměřením na stanovení koncentrace PAHs a sacharidů. Aerosoly byly vzorkovány využitím vysokoobjemového vzorkovače Digitel DHA-80 na křemenné filtry po dobu 24 hodin průtokovou rychlostí 500 l/min. PAHs byly extrahovány z filtrů organickými rozpouštědly využitím PSE nebo Soxhletovy metody. Extrakt z filtrů byl zakonzentrován odpařením do sucha, znovu rozpuštěn v hexanu, přečištěním na koloně se silikagelem zbaven nežádoucích organických sloučenin a následně analyzován plynovou chromatografií s MS detektorem na obsah PAHs.

Při extrakci PAHs z filtrů byla srovnána metoda PSE se Soxhletovou extrakcí. PSE metoda byla optimalizována pro stanovení PAHs pomocí standardů, jako srovnávací metoda sloužila Soxhletova metoda. Standardy PAHs byly v PSE extrahovány při teplotě 150°C a tlaku 150 bar po dobu 5 minut pro jeden cyklus ve statickém módu, extrakce byla prováděna dvěma cykly použitím 35 ml rozpouštědla. Byla srovnána účinnost extrakce PAHs v PSE pro DCM, směs DCM s acetonem (9:1 a 1:1), methanolem (9:1) a hexanem (1:1) a pro aceton-hexan (1:1). Pro Soxhlet extrakci PAHs byl použit DCM a směs DCM - aceton (1:1). Nejvyšší účinnost extrakce standardů PAHs zjištěná u PSE pro DCM - methanol (9:1) a DCM - hexan (1:1) byla srovnatelná s účinností Soxhlet metody. Používání směsi DCM - methanol je málo vhodné kvůli zplyňování směsi v extraktoru. Dva pěti minutové cykly ve statickém módu jsou dostačující a účinnost extrakce se se zvyšováním extrakční doby nezvyšuje.

Optimalizovaná PSE metoda byla aplikována při analýze PAHs v reálných vzorcích aerosolů pro různá rozpouštědla, výsledky PSE byly srovnány s výsledky Soxhletovy metody. Z výsledků srovnání vyplývá, že při analýze PAHs v reálných vzorcích aerosolů existují rozdíly v účinnosti extrakce PAHs pomocí PSE a Soxhletovy metody, kdy výsledky Soxhletovy metody jsou o 15 % vyšší než výsledky z PSE pro směs DCM-hexan (1:1), zatímco pro DCM - methanol (9:1) a DCM - aceton (1:1) jsou rozdíly až 40–50 %.

Jako optimální směs rozpouštědel pro PSE extrakci PAHs z reálných vzorků aerosolů na křemenném filtru byla vybrána směs DCM - hexan (1:1). PSE metoda umožňuje rychlejší extrakci PAHs z filtrů při menší spotřebě rozpouštědel oproti v minulosti převažující Soxhletově metodě. Účinnost extrakce PAHs u reálných vzorků je s PSE o 15 % nižší oproti Soxhletově metodě.

PSE metoda byla použita při analýze PAHs v reálných vzorcích aerosolů ve frakci PM₁, PM_{2,5} a PM₁₀. U vzorků aerosolů odebraných v podzimním, zimním a jarním období byly stanoveny hmotnostní koncentrace aerosolu. Ze zjištěných dat je patrný význam meteorologických podmínek na hmotnostní koncentraci aerosolu. Významný vliv má teplota, kdy v zimních měsících roste potřeba domácího vytápění. Významně roste hmotnostní koncentrace aerosolu v jasných mrazivých dnech, výrazně klesá při dešti, kdy dochází ke splachu. Na jaře hmotnostní koncentrace aerosolu klesá. Hmotnostní koncentrace aerosolů koresponduje s koncentrací PAHs, což indikuje příspěvek lokálních topenišť ke koncentraci PAHs. Na jaře klesla koncentrace PAHs až na pětinou hodnotu ve srovnání s koncentrací PAHs v zimě, i když hmotnostní koncentrace aerosolu klesla ve stejném období přibližně jen o 30%. Nejvíce PAHs bylo nalezeno na velikostních frakcích PM_{2,5} a PM₁ ve všech obdobích, ačkoliv nejvyšší koncentrace PAHs by měla obsahovat frakce PM₁₀, která zahrnuje frakci PM₁ i PM_{2,5}. Je nutné ovšem přihlídnout ke skutečnosti, že vzorky byly odebrány v různé dny a také zohlednit, že hodnoty hmotnostní koncentrace velikostní frakce PM₁ se blíží hodnotám

stejným jako u velikostní frakce PM₁₀. Stanovené výsledky mohou také ukazovat na skutečnost, že největší podíl polycyklických aromatických uhlovodíků je absorbován na nejmenších částicích.

Mezi PAHs s největším zastoupením patří phenantren, benzo[b]fluoranthen a indeno[1,2,3-cd]pyren, koncentrace benzo[a]pyrenu jako reprezentanta celkové koncentrace PAHs v ovzduší se pohybuje ve středních hodnotách mezi 16 PAHs, obr.5.2.3. Suma 16 PAHs dle EPA definice v ovzduší byla stanovena v rozsahu koncentrací 7,1 ng/m³ pro jaro – 34,8 ng/m³ pro zimní období.

Dalším cílem DP bylo stanovení koncentrace sacharidů v zimních a jarních vzorcích atmosférického aerosolu, ale to se bohužel nepovedlo z důvodu poruchy GC-MS během ověřování metody detekce sacharidů a podařilo se tak provést jen identifikace sacharidů a stanovení retenčních časů GC analýzy. Na rozdíl od PAHs je nutné sacharidy před vlastním stanovením derivatizovat silylačním činidlem MSTFA + 1% TMCS a tyto deriváty pak lze stanovit pomocí GC – MS.

7. SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ

- [1] SWARTZ, J., DOCKERY, D. W., NEAS, L. M. Is Daily Mortality Associated Specifically with Fine Particles?. *J. Air Waste Manage. Assoc.* 1996, vol. 1996, no. 46, s. 927-939.
- [2] HOLOUBEK, Ivan, et al. *Troposférická chemie*. Irena Holoubková. 2005. vyd. Brno - Kraví Hora : Vydavatelství MU, 2005. 159 s. ISBN 80-210-3656-7.
- [3] CHOW, Judith C. Measurement Methods to Determine Compliance with Ambient Air Quality Standards for Suspended Particles. *Journal of the Air & Waste Management Association*. 1995, 1995, no. 45, s. 320-382.
- [4] PABST, W., GREGOROVÁ, E. *Charakterizace částic a částicových soustav*. Praha: VŠCHT, 2007. 110 s
- [5] JACOBSON, M.C., et al. Organic atmospheric aerosols : Review and state of the science. *Reviews of Geophysics*. 2000, vol. 2000, no. 38, s. 267-294.
- [6] MÉSZÁROS, Ernő. *Fundamentals of atmospheric aerosol chemistry*. Budapest: Akadémiai Kiadó, 1999. 308 s. ISBN 963 057624 4.
- [7] ING. HOLLEROVÁ . *Prašnost na pracovišti* [online]. 14. 11. 2007. 2007 , 19. 2. 2008 [cit. 2008-02-20]. Dostupný z WWW: <<http://www.szu.cz/chpnp/?page=prasnost>>.
- [8] FINLAYSON-PITTS, Barbara J., PITTS JR., James N. *Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere : Theory, Experiments, and Applications*. USA : Academic Press, 2000. 546 s. ISBN 0-12-2570-60-x.
- [9] HANSEN, Lee D., EATOUGH, Delbert J. *Organic chemistry of the atmosphere*. [s.l.] : CRC Press, Inc., 2000. 343 s. ISBN 0-8493-8834-1.
- [10] BAEK, S.O., et al. A Review of Atmospheric Polycyclic Aromatic Hydrocarbons: Sources, Fate and Behavior. *Water, Air, and Soil Pollution*. 1991, vol. 1991, no. 60, s. 279-300.
- [11] FINLAYSON-PITTS, Barbara J., PITTS JR., James N. Tropospheric Air Pollution: Ozone, Airborne Toxics, Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, and Particles. *Science*. 1997, no. 276, s. 1045-1052.
- [12] MENZIE, Charles A., POTOCKI, Bonnie B. Exposure to carcinogenic PAHs in the Environment. *Envi. Sci. Technol.* 1992, no. 26, s. 1278-1284.
- [13] HAVEL, Milan . *Polycyklické aromatické uhlovodíky (PAHs)* [online]. 19. září 2005 , 19. září 2005 [cit. 2008-02-28]. Dostupný z WWW: <<http://bezjedu.arnika.org/chemicka-latka.shtml?x=610570>>.
- [14] PASHYNSKA, Vlada, et al. Development of a gas chromatographic/ ion trap mass spectrometric method for the determination of levoglucosan and saccharidic compounds in atmospheric aerosols. *J. Mass Spectrom.* 2002, vol. 2002, no. 37, s. 1249-1257.
- [15] SIMONEIT, Bernd R.T., et al. Sugars - Dominant Water Soluble organic Compounds in Soils and Characterization as Tracers in Atmospheric Particulate Matter. *Environ. Sci. Technol.* 2004, vol. 2004, no. 38, s. 5939-5949.
- [16] SIMONEIT, Bernd R.T. Biomass burning — a review of organic tracers. *Applied Geochemistry*. 2002, vol. 2002, no. 17, s. 129-162.
- [17] K. VENTURA, M. ADAM : Příprava vzorku k analýze – extrakční techniky, Analýza organických látek – sborník přednášek z kurzu, 2 THETA Český Těšín, 1999
- [18] CIGÁNEK, M., et al. A combined chemical and bioassay analysis of traffic - emitted polycyclic aromatic hydrocarbons. *Science of the Total Environment*. 2004, 2004, no. 334-335, s. 144-148

8. SEZNAM ZKRATEK

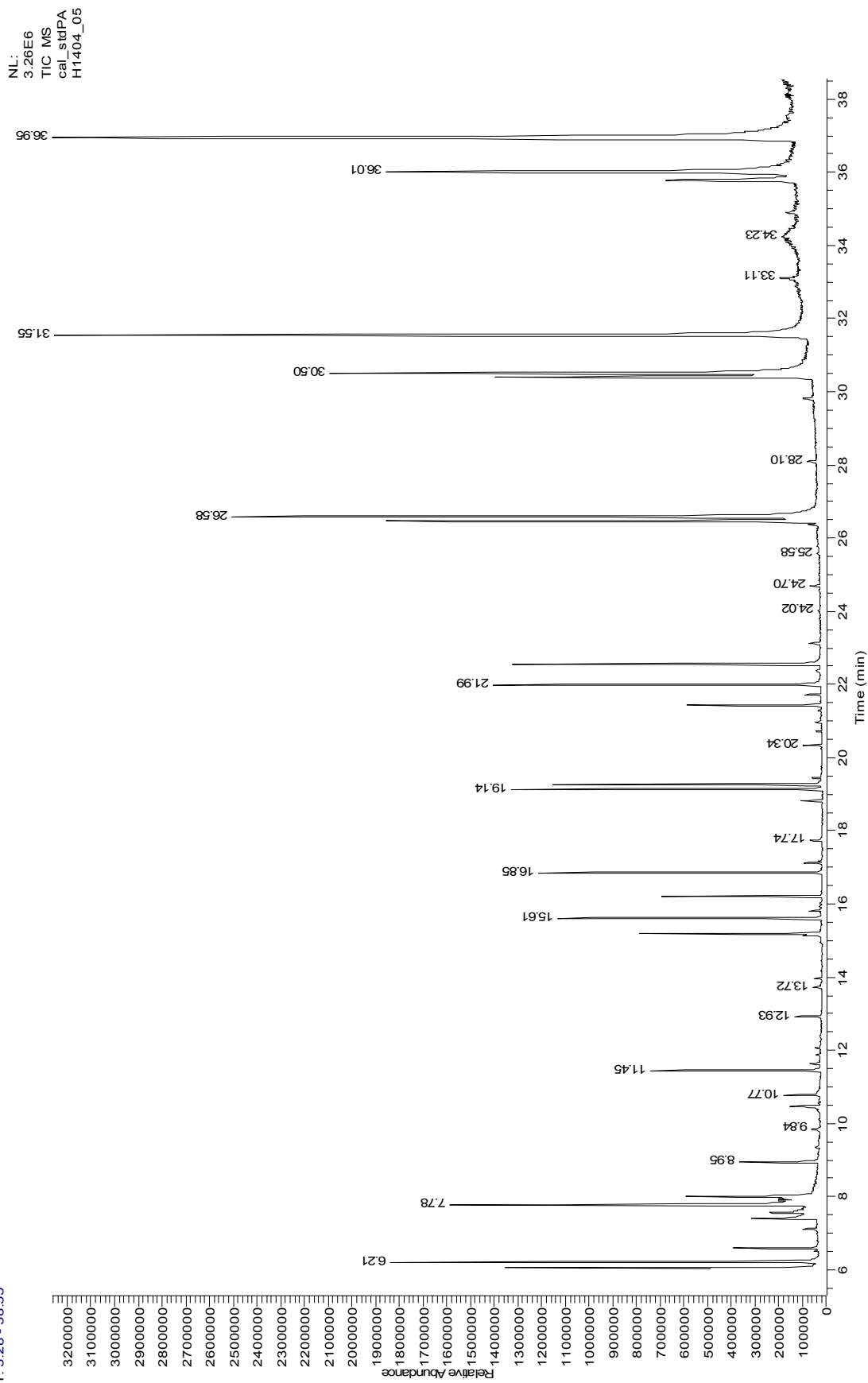
ACE	acenaphthen
ACL	acenaphthylen
ANT	anthracen
ASE	Accelerated Solvent Extraction
BaA	benz[a]anthracen
BaP	Benzo[a]pyren
BbF	benzo[b]fluoranthen
BkF	benzo[k]fluoranthen
BPE	benzo [ghi] perylen
D_a	aerodynamický průměr částice
DBA	dibenz [a,h] anthracen
DCM	dichlormethan
dM	hmotnost částic aerosolu
dN	počet částic aerosolu
dp	velikost částice
D_S	Stokesův průměr
$D_{surface}$	povrchově-ekvivalentní průměr
D_{volume}	objemově-ekvivalentní průměr
EC	elementární uhlík
ECD	electron capture detector
EPA	Enviromental Protection Agency
$f(d_p)$	diferenciální funkce velikostní distribuce
$F(d_p)$	diferenciální funkce velikostní distribuce
FID	plamenově ionizačním detektor
FLR	fluoren
FLU	fluoranthen
FTIR	infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací
GC	plynová chromatografie
$h\nu$	ultrafialové záření
CHR	chrysen
IARC	International Agency for Research on Cancer
INP	indeno[1,2,3-cd] pyren
K_{oc}	rozdělovací koeficient organická složka
K_{ow}	rozdělovací koeficient oktanol/voda
LC	kapalinové chromatografie
MOUDI	Micro-Orifice Uniform Deposit Impactor
MS	hmotnostní spektrometr
MSTFA	<i>N</i> -methyl- <i>N</i> -trimethylsilyltrifluoroacetamid
NAP	naphtalen

OC	organický uhlík
PAHs	polycyklické aromatické uhlovodíky
PCBs	polychlorované bifenyly
PFE	Pressurized Fluid Extraction
PHE	phenanthren
PM	particulate matter
POPs	perzistentní organické polutanty
PSE	Pressurized Solvent Extraction
PYR	pyren
RVO	rotační vakuová odparka
SCF	Vědecký výbor pro potraviny
TEFs	toxický ekvivalentní faktor
TMCS	trimethylchlorsilane
TOC	total organic carbon
TSP	total suspended particles
ŽP	životní prostředí
ϵ	relativní permitivita

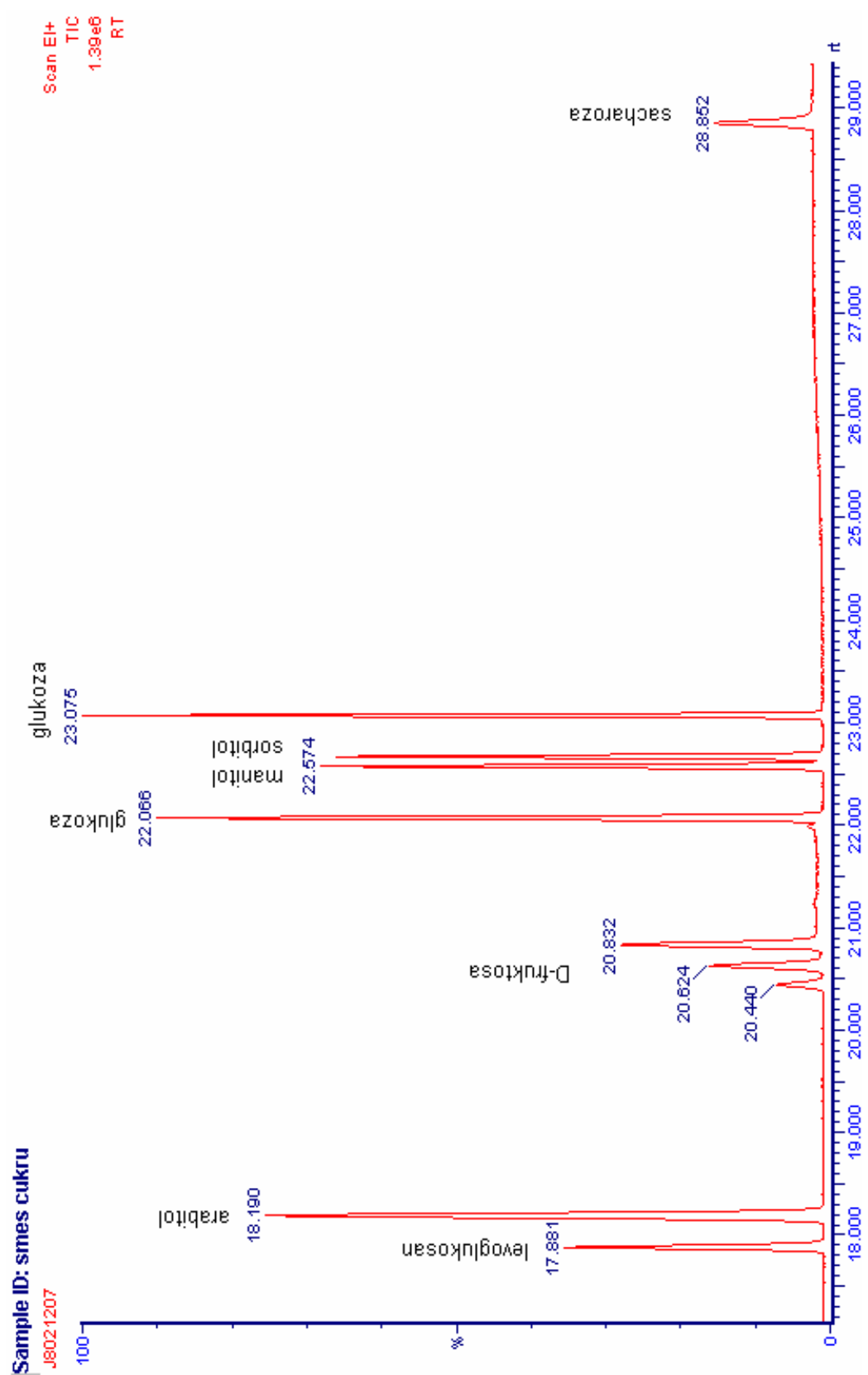
9. PŘÍLOHY

- 1) Chromatogramy
- 2) Fotografie

RT: 5.28 - 38.55



Obr. 9.1.1. - Chromatogram směsi standardů 16 US EPA PAH - NAP - 11,45; ACL - 15,19; ACE - 15,61; FLR - 16,85 PHE - 19,14; ANT - 19,26; FLU - 21,99; PYR - 22,55; BaA - 26,46; CHR - 26,58; BbF - 30,39; BaP - 31,54; INP - 35,50; DBA - 36,01, BPE - 36,95



Obr. 9.1.2 – Chromatogram směsi 7 cukrů



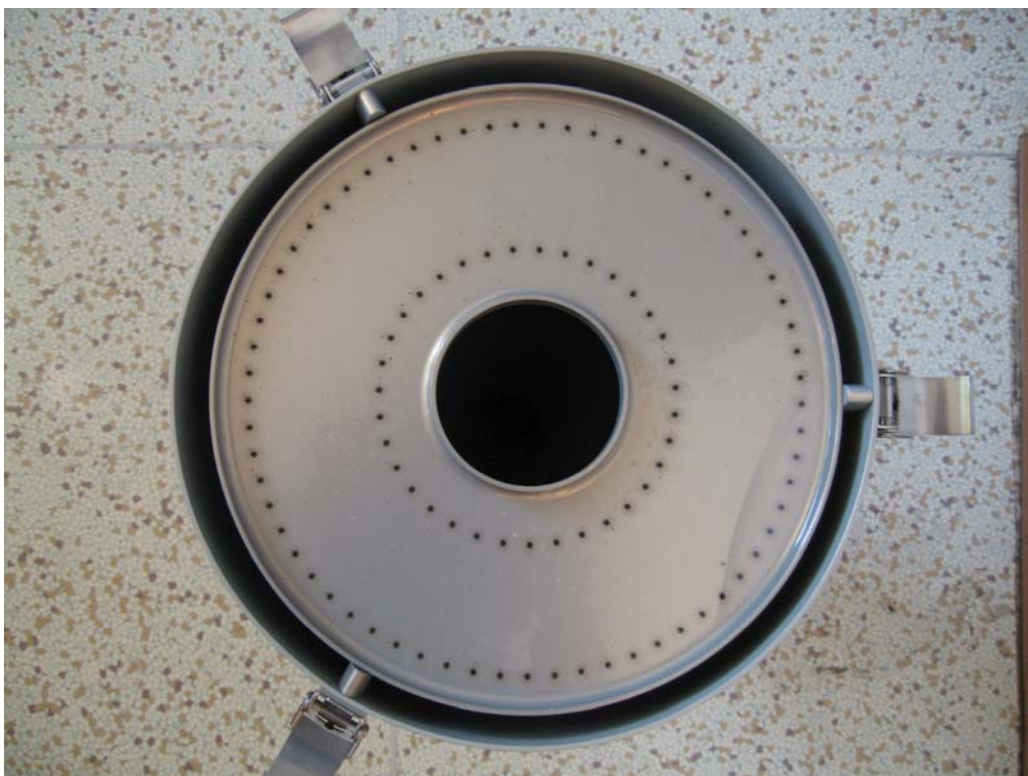
Obr. 9.2.1 – Čistý filtr připravený na vzorkování



Obr. 9.2.2 – Navzorkovaný filtr (24-hod expozice)



Obr. 9.2.3 – Znečištěný impakční talíř (PM_{10})



Obr. 9.2.4 – Znečištěný impakční talíř (PM_1)



Obr. 9.2.5 – Umístění vzorkovače DHA – 80 Digitel



Obr. 9.2.6 - Vzorkovač DHA – 80 Digitel