

## ANALÝZA REÁLNÝCH SMĚSÍ AROMATICKÝCH KONTAMINANTŮ OVZDUŠÍ

Miroslav Ciganek<sup>1</sup>, Jiří Neča<sup>1</sup>, Vladimír Adamec<sup>2</sup>, Miroslav Machala<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Výzkumný ústav veterinárního lékařství Brno

<sup>2</sup> Centrum dopravního výzkumu Brno

### Úvod

Čistý vzduch je základním předpokladem lidského zdraví a duševní pohody. I přes zavádění čistých technologií do průmyslu, energetiky a dopravy, znečištěné ovzduší zůstává stále hlavním zdravotním rizikem pro člověka i životní prostředí jako celek. Dokument *Air Quality Guidelines for Europe, 2000* [1] uvádí jako významné kontaminanty ovzduší nejen jednotlivé chemické sloučeniny (např. benzen, toluen, atd.), ale i skupiny sloučenin, především polycyklické aromatické sloučeniny (PAU), polychlorované bifenyly (PCB), polychlorované dibenzodioxiny (PCDD) a dibenzofurany (PCDF). Hlavní pozornost naší studie byla proto věnována polyaromátům, kterou tvoří stovky individuálních chemických sloučenin, jejichž biologické vlastnosti nebyly doposud jednoznačně určeny [2]. Tyto sloučeniny jsou do prostředí emitovány hlavně při spalování organické hmoty. A právě doprava je významným zdrojem emisí těchto sloučenin a dalších mutagenů a karcinogenů do ovzduší. Studie byla zaměřena na chemickou analýzu reálných směsí rizikových kontaminantů emitovaných z dopravy. Z tohoto důvodu bylo ve vzorcích vzduchu identifikováno a kvantifikováno 42 PAU, 5 kyslíkatých derivátů PAU (oxy-PAU), 13 heterocyklických PAU s jedním atomem dusíku v molekule (PANU), 2 heterocyklické PAU s jedním atomem síry v molekule (PASU), 9 nitrovaných derivátů PAU (nitro-PAU) a 6 esterů kyseliny ftalové (PAE) ve dvou srovnatelných lokalitách, které se liší především intenzitou dopravy.

### Experimenty

Analýza vzorků ovzduší byla provedena ve 2 odběrových lokalitách v říjnu 2001: Brno, ul. Kotlářská (areál Přírodovědecké fakulty Masarykovy univerzity) a Brno, ul. Kroftova (areál Českého hydrometeorologického ústavu, pobočka Brno). Prachové částice a sloučeniny zastoupené v plynné fázi byly odebrány standardními postupy firmou ECOCHEM Praha. Pro koncovou analýzu extraktů vzorků byla použita plynová a kapalinová chromatografie. Všechny PAU byly identifikovány a kvantifikovány pomocí HPLC/DAD/FLD. GC/MS byla použita pro konfirmaci stanovení PAU do molekulové hmotnosti 278 a pro identifikaci a detekci derivátů PAU a esterů kyseliny ftalové.

### Výsledky a diskuze

#### *Průměrné koncentrace PAU v ovzduší (TSP) a na částicích PM<sub>10</sub>*

V tabulce 1 jsou průměrné koncentrace v ovzduší (průměr ze čtyř 24-hodinových odběrů) vyjádřené jako celková koncentrace PAU sorbovaných na částicích i v plynné fázi (TSP) a pak na částicích 10 μm a menších (PM<sub>10</sub>). Koncentrace jsou uvedeny pro 16 tzv. US EPA prioritních PAU, které jsou ve složkách životního prostředí nejčastěji stanovovány.

Tabulka 1: Průměrné 24 hodinové koncentrace jednotlivých PAU v ovzduší

Sloučenina	Koncentrace [ng.m <sup>-3</sup> ]			
	Kotlářská		Kroftova	
	TSP	PM <sub>10</sub>	TSP	PM <sub>10</sub>
Naftalen	0,12	< 0,01	0,04	< 0,01
Acenaftalen	3,62	< 0,01	1,27	< 0,01
Acenaften	1,85	< 0,01	0,47	0,03
Fluoren	5,34	< 0,01	2,14	< 0,01
Fenantren	17,5	0,20	8,71	0,10
Antracen	2,13	0,02	0,68	< 0,01
Fluoranten	5,24	0,55	2,60	0,30
Pyren	5,39	0,57	1,95	0,27
Benz[a]antracen	0,71	0,43	0,38	0,26
Chrysen	0,76	0,53	0,50	0,35
Benzo[b]fluoranten	0,63	0,54	0,45	0,45
Benzo[k]fluoranten	0,33	0,27	0,22	0,22
Benzo[a]pyren	0,64	0,52	0,38	0,38
Indeno[1,2,3-cd]pyren	0,69	0,57	0,40	0,37
Dibenz[a,h]antracen	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02
Benzo[ghi]perylen	1,17	0,95	0,48	0,41
<b>Suma 16 PAU</b>	<b>46,2</b>	<b>5,2</b>	<b>20,7</b>	<b>3,2</b>
<b>Suma karc. PAU</b>	<b>3,8</b>	<b>2,9</b>	<b>2,4</b>	<b>2,1</b>
<b>Suma dalších 26 PAU</b>	<b>16,5</b>	<b>5,8</b>	<b>7,5</b>	<b>3,5</b>

Kromě jednotlivých koncentrací jsou v tabulce ještě uvedeny součty koncentrací 16 PAU, součet koncentrací tzv. karcinogenních PAU, což jsou sloučeniny s významnou karcinogenní potencí a součty koncentrací dalších 26 PAU.

Koncentrace PAU v lokalitě Kotlářská byla asi 2 x vyšší než v lokalitě Kroftova. Byl zjištěn významný rozdíl mezi celkovou koncentrací PAU v ovzduší (TSP) a sorbovaných pouze na částicích (PM<sub>10</sub>). Tento rozdíl byl skoro desetinásobný. To je způsobeno tím, že v ovzduší jsou nejvíce zastoupeny PAU s menším počtem benzenových jader (2 až 4), které jsou přítomny převážně v plynné fázi. V případě odběru pouze PM<sub>10</sub> nebo PM<sub>2,5</sub> (PM<sub>1,0</sub>) jsou sice ve vzorcích přítomny všechny PAU sorbované ve vzdušném aerosolu daných aerodynamických průměrů, které mají významnou toxicitu, ale velká část PAU s menším počtem benzenových jader není vzorkována. Tím může být celkový toxikologický potenciál ovzduší podhodnocen, protože bylo zjištěno, že i nízkomolekulární polyaromáty jsou toxikologicky významné. Pomocí t-testu bylo zjištěno, že existují statisticky významné rozdíly ( $p < 0,01$ ) mezi koncentracemi jednotlivých PAU v lokalitách Kotlářská a Kroftova jak pro TSP, tak i pro PM<sub>10</sub>.

#### *Odhad emisí z dopravy*

Kromě dopravy jsou v městských aglomeracích významným zdrojem emise PAU do venkovního ovzduší ještě další zdroje emisí z průmyslu, spalování komunálního odpadu apod. Z tohoto důvodu je celkem komplikovanou záležitostí odhadnout kvantitativní podíl jednotlivých zdrojů emisí na celkové koncentraci emitovaných PAU. V poslední době bylo navrženo několik postupů, jak tyto podíly stanovit. Příspěvek emisí z dopravy je tak možno

např. odhadnout postupem, který využívá znalosti koncentrací benzo[e]pyrenu a koronenu ve venkovním ovzduší. Základním předpokladem tohoto odhadu je tvrzení, že koronen je 100 % emitován do ovzduší pouze z dopravy a benzo[e]pyren navíc z jiných zdrojů. Pro výpočet příspěvku emisí z dopravy byl stanoven podíl koncentrací koronenu k benzo[e]pyrenu emitovanými z dopravy; ten může sloužit k semikvantitativnímu odhadu zátěže dané lokality PAU emitovanými z dopravy. V tabulce 2 jsou uvedeny celkové koncentrace benzo[e]pyrenu, odhadnutá koncentrace benzo[e]pyrenu emitovaného z dopravy a vypočtený odhad emise benzo[e]pyrenu z dopravy v procentech ve dvou lokalitách. Z odhadnutých hodnot emise z dopravy je zřejmé, že v lokalitě Kotlářská je příspěvek emisí z dopravy z celkové koncentrace PAU asi 50 %.

Tabulka 2: Odhad emise PAU z dopravy

	Koncentrace [ng.m <sup>-3</sup> ]			
	Kotlářská		Kroftova	
	TSP	PM <sub>10</sub>	TSP	PM <sub>10</sub>
Celková koncentrace benzo[e]pyrenu	0,98	0,81	0,59	0,58
Koncentrace benzo[e]pyren z dopravy*	0,55	0,40	0,18	0,13
<b>% Benzo[e]pyren (z dopravy)</b>	<b>57</b>	<b>50</b>	<b>31</b>	<b>23</b>

\* podíl koncentrací koronenu a benzo[e]pyrenu

#### *Koncentrace derivátů PAU v ovzduší*

V tabulce 3 jsou uvedeny celkové koncentrace vybraných derivátů PAU v ovzduší. Nejvyšší koncentrace byly zjištěny pro oxy-PAU a heterocykly s jedním atomem dusíku v molekule. Koncentrace těchto sloučenin byly nižší než koncentrace PAU. Součty jejich koncentrací se v odběrových lokalitách významně nelišily s výjimkou zvýšené koncentrace PANU v lokalitě Kotlářská.

Tabulka 3: Hodnoty celkových koncentrací derivátů PAU v ovzduší

Sloučenina	Koncentrace [ng.m <sup>-3</sup> ]			
	Kotlářská		Kroftova	
	TSP	PM <sub>10</sub>	TSP	PM <sub>10</sub>
Suma oxy-PAU	9,22	2,94	11,19	3,52
Suma PANU	1,41	0,80	0,52	0,87
Suma PASU	0,63	0,18	0,59	0,08
Suma nitro-PAU	0,60	0,18	1,01	0,38

#### *Estery kyseliny ftalové*

Estery kyseliny ftalové jsou do prostředí emitovány hlavně fyzikálním uvolňováním a ze spalování plastů na bázi PVC, ve kterých jsou přítomny jako plastifikátory s hmotnostním

podílem 5 až 40 %. Nejvyšší koncentrace v ovzduší byly zjištěny pro dibutylftalát a di-2-ethylhexylftalát (viz. tab.4) a byly přibližně 2x vyšší v lokalitě více zatížené dopravou.

Tabulka 4: Koncentrace esterů kyseliny ftalové v ovzduší

Sloučenina	Koncentrace [ $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$ ]			
	Kotlářská		Kroftova	
	TSP	PM <sub>10</sub>	TSP	PM <sub>10</sub>
Dimethylftalát	0,23	0,01	2,24	0,01
Diethylftalát	0,50	0,05	1,00	0,07
Dibutylftalát	18,5	1,91	12,6	2,38
Benzylbutylftalát	0,08	0,05	0,09	0,11
Di-2-ethylhexylftalát	21,5	5,07	10,5	5,82
Di-n-oktylftalát	0,02	0,01	0,01	0,02
Suma ftalátů	40,8	7,10	26,4	8,4

## Závěr

Tato studie poskytla základní informace o kvalitě ovzduší ve vybraných lokalitách města Brna v průběhu krátkého časového období 4 pracovních dnů začátkem měsíce října 2001. Byly stanoveny koncentrace nejvýznamnějších skupin rizikových kontaminantů ve venkovním ovzduší. V těchto vzorcích bylo identifikováno a kvantifikováno 42 PAU, 5 kyslíkatých derivátů PAU, 13 heterocyklických PAU s jedním atomem dusíku v molekule, 2 heterocyklické PAU s jedním atomem síry v molekule, 9 nitrovaných derivátů PAU a 6 esterů kyseliny ftalové.

## Poděkování

Studie byla finančně podpořena grantem MD ČR č. VaV 801/210/109 (Výzkum zátěže životního prostředí, DÚ 04 Analýza toxických a genotoxických účinků reálných směsí emitovaných z dopravy) a výzkumným záměrem MZE ČR M03-99-1.

## Literatura

[1] World Health Organization (2000): Air Quality Guidelines for Europe, Second Edition, Regional Publications, European Series, No. 91.

[2] World Health Organization (1998): Selected non-heterocyclic polycyclic aromatic hydrocarbons, Environmental Health Criteria 202, WHO, Geneva.