

K METODÁM STANOVENÍ NĚKTERÝCH RIZIKOVÝCH MIKROELEMENTŮ Z DOPRAVY V PRACHOVÝCH ČÁSTICÍCH

M. Šucmanová¹, M. Zischka², V. Adamec¹

1/ Sekce životního prostředí, Centrum dopravního výzkumu, Líšeňská 33a, 63600 Brno

2/ Technical University of Graz, Austria

V posledních letech publikované výzkumné práce a sledování zdraví populace v závislosti na antropogenních zdrojích, podpořené novými diagnostickými metodami i stále se zlepšující přístrojovou technikou (snižující se meze průkaznosti stanovovaných analytů), signalizují potřebu nových přístupů k problematice rizikových mikroelementů. Jako nezbytná se rovněž ukazuje nutnost přehodnotit problematiku suspendovaných prachových částic ve vzduchu. Výzkum vlivu rizikových prvků produkovaných dopravou hraje důležitou roli pro možnost posouzení vlivu dopravy na životní prostředí i zdraví obyvatelstva.

TEORETICKÁ ČÁST

V České republice došlo v posledním desetiletí k podstatnému nárůstu automobilové dopravy. V roce 2002 dosáhl celkový počet motorových vozidel téměř 4 milionů (bez jednostopých), počet nákladních vozidel se pak v porovnání s r.1990 více než zdvojnásobil. Tento vývoj u různých druhů motorových vozidel je znázorněn v Příloze 1.

Doprava u nás v souladu s celosvětovým trendem v posledních letech výrazně ovlivňuje životní prostředí (ŽP) v pozitivním i negativním směru. Jedním z negativních účinků je kontaminace ovzduší emisemi zejména ve městech s vysokou hustotou dopravy. Složení automobilových emisí především ze spalovacích motorů se podstatně změnilo jak kvantitativně tak kvalitativně. Důvody jsou dány především zásadní změnou složení pohonných hmot (v ČR zastavení prodeje olovnatých benzínů k 1.1.2001), nárůstem počtu motorových vozidel vybavených autokatalyzátory i různými konstrukčně technickými úpravami motorů.

Vedle plyných komponent produkují spalovací motory také prachové částice (diesellové motory o jeden až tři řády více než benzínové). Doprava se řadí vedle průmyslu a spalovacích procesů mezi hlavní zdroje jemného prachu ve vzduchu (hovoří se o prašném aerosolu, suspendovaných částicích, polétavém prachu). Ve vnitřních částech měst pak přispívá z podstatné části k prachové zátěži vzduchu silniční provoz, přičemž příčinou jsou přímo výfukové plyny a také oděr pneumatik [1]. Příloha 2 dokumentuje produkci měrných emisí v letech 1999-2002 dle druhů dopravy v ČR.

Suspendované částice lze dělit podle řady kritérií, např. fyzikálních, chemických, biologicko-zdravotních aj. Základním kritériem dělení se stává velikost částic, jejich aerodynamický průměr. Ve většině zemí Evropy se v nedávné minulosti soustředila pozornost na stanovení celkového množství suspendovaných částic bez velikostního rozlišení TSP (zkratka: Total Suspended Particles) a na sledování frakce částic PM₁₀ (tj. částice s aerodynamickým průměrem menším než 10 μm), která je i legislativně podchycena v aktuálně platné směrnici Evropského Parlamentu a Rady 1999/30/EC stanovující pro ni limitní hodnoty v imisích (závazně platné od 1.1.2005, resp. 1.1.2010 pro všechny členy EU).

Od počátku 90. let v odborné literatuře přibývá studií o ohrožení zdraví jemným, plicemi procházejícím prachem (dýchací potíže, kašel i záchvaty astmatu) [2]. Bylo zjištěno, že ve vzduchu se vznášející poléťavý prach proniká až do dolních dýchacích cest (dýchací trubice, průdušky, průdušnice) a také až do alveolárních oblastí (plicních sklípků). Následující tabulka přehledně shrnuje usazování jemných částic jako nosičů škodlivých látek v lidském dýchacím traktu:

ohrožená místa	prachové částice
nosní a hrtanová dutina	5 – 10 μm
průdušnice	3 – 5 μm
průdušky	2 – 3 μm
bronchioly	1 – 2 μm
plicní sklípky	0,1 – 1 μm

Zvýšené množství těchto částic ve venkovním ovzduší významně koreluje se zvýšeným příjmem pacientů s chorobami srdečního oběhu a dýchacích cest v nemocnicích i zvýšenou úmrtností [3-4,6]. Dlouhodobé studie pak ukazují, že vyšší koncentrace jemných částic vede ke zkrácení očekávané délky života o jeden až dva roky. HOEK aj. [5-6] na základě dlouhodobé studie reprezentativní skupiny, pěti tisíc obyvatel ve věku 55-69 let žijících deset a více let na místech se značným zatížením dopravními emisemi, statisticky prokázali zkrácení očekávané délky života následkem srdečních a plicních onemocnění. Naopak v německém regionu Bitterfeld došlo ke snížení onemocnění dýchacích cest u dětí ve stejném poměru v jakém se snížily koncentrace částic ve ovzduší [2].

V USA byla na rozdíl od Evropy pozornost při sledování vlivu poléťavého prachu na zdraví zaměřena již mnohem dříve na jemnější frakce $\text{PM}_{2,5}$ a PM_1 (s aerodynamickými průměry menšími než 2,5 μm a 1 μm), pro které již od roku 1997 existují národní limity NAAQA (National Ambient Air Quality Standards) pro průměrné 24hodinové a celoroční koncentrace. Také všechny členské státy Evropské unie (EU) jsou v současnosti zavázány Direktivou 1999/30/EC rozšířit databázi sledovaných údajů o frakci $\text{PM}_{2,5}$ měřením na reprezentativních lokalitách s tím, že imisní limit bude zaveden později. Spornou otázkou podle EC zůstává, která frakce suspendovaných částic je nejvhodnější pro stanovení imisních limitů. To má být rozhodnuto do 31.12.2003 při plánovaném setkání k revizi limitních hodnot.

Podle nejnovějších poznatků jsou jemné částice „nosiči“ řady komplexních směsí vykazujících často toxické, mutagenní nebo karcinogenní účinky. Z těchto důvodů je tedy nezbytné vedle velikostního složení prachových částic také jejich sledování z hlediska chemického složení. Nejnovější výzkumy pak studují chemické složení jednotlivých frakcí v souvislosti s jejich původem či velikostí. Jako příklad mohou sloužit výsledky z výzkumů uskutečněných ve Vídni, kdy 72 % hmotnosti částic frakce PM_{10} tvořily tzv. majoritní stavební složky (28 % organické látky, 19 % elementární uhlík, 9 % chloridy, 4 % amoniak, 4 % železo, 3 % dusičnany, 3 % hořčík+vápník, 2 % sodík+draslík, 1 % sírany). Mezi vedlejší složky pak řadí také mikroelementy jako jednu z toxikologicky velmi významných součástí částic.

Jak ukazují zkušenosti z celého světa při sledování obsahů mikroelementů v různých složkách životního prostředí v závislosti na dopravě, dochází k výrazným změnám. Ztrácí na významu monitorování olova, dřívější typické emisní komponenty podmíněné dopravou.

V současnosti dochází k neustálému poklesu obsahu olova v různých složkách ŽP. Rovněž obsahy stanovené v standardních bioindikátorech z bezprostřední blízkosti silně zatížených dálnic se téměř neliší od těch z dopravou málo zatížených regionů. Do popředí zájmu se dostávají mikroelementy nové, jako jsou platina, palladium a rhodium, které jsou emitovány v malých množstvích jakožto podstatné funkční součásti katalyzátorů při jejich mechanicko-termickém zatížení, nebo antimon a měď, jejichž zvýšené obsahy pak signalizují oděry z obložení spojky a brzd [7]. Populace vystavená automobilovým emisím mikroelementů dostává sice velmi nízké, ale chronicky se opakující dávky cestou inhalace vzdušných částic a nelze vyloučit jejich alergizující a karcinogenní účinek.

Naše pracoviště zabývající se komplexně problematikou rizikových prvků z dopravy, tj. ve všech složkách životního prostředí, zaměřilo primární pozornost na stanovení PTK v prachových částicích vzduchu, neboť znečištění ovzduší je považováno v současnosti za jeden z hlavních environmentálních problémů. Dle statistických odhadů Světové zdravotnické organizace (WHO, 1997) ročně umírá půl milionu lidí následkem expozice polutantů ve venkovním ovzduší.

Podstatným zdrojem platinových kovů (PTK) v ŽP jsou automobilové katalyzátory snižující obsah škodlivých látek ve výfukových plynech. Skládají se z kovového nosiče z legované oceli pokrytého velmi porézní vrstvou $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (alumina), na níž je nanесena účinná katalytická substance. Ta obsahovala v průběhu vývoje různé kombinace platinových kovů (platiny, rhodia a palladia) v různých stechiometrických poměrech s jejich celkovou koncentrací 0,10-0,15 %hm. Primárně byly používány katalyzátory na bázi Pt-Rh se stechiometrickým poměrem 10 : 1 (v USA) a 5 : 1 (v zemích EU), po nárůstu cen obou elementů se koncem osmdesátých let nastala éra nových katalyzátorů na bázi Pt-Pd. Počátek devadesátých let pak přinesl katalyzátory na bázi Pt-Pd-Rh a také Pd-Rh. Dnes je palladium dražší než platina, což může do budoucna znamenat další změny ve složení autokatalyzátorů. Ve vývoji jsou stále katalyzátory pro naftové motory, zatím komerčně nejúspěšnější se jeví kombinace platiny a barya (umožňuje zachyt NO_x).

Tak jako se vyvíjelo složení aktivní katalytické vrstvy, zaznamenalo vývoj i používání autokatalyzátorů v různých zemích. Vývoj počtu vozidel vybavených katalyzátory v naší republice v letech 1990-2002 uvádí tabulka

	Rok												
	1990	1991	1992	1993	1994	1995	1996	1997	1998	1999	2000	2001	2002
Počet [v tisících]	19	58	141	183	280	436	517	670	842	981	1 181	1 470	1 682
%	0,8	2,4	5,6	6,8	9,5	14,0	17,5	20,6	24,1	26,6	32,02	37,1	41,6

V České republice došlo k významnému rozšíření autokatalyzátorů v polovině devadesátých let, tedy téměř po dvaceti letech od legislativního ustanovení v USA (1975). V Německu došlo k jejich legislativnímu zavedení už v roce 1983, avšak například ve Švédsku v r. 1984 jezdilo již 42 % automobilů vybavených katalyzátory. Anglie, Belgie a Španělsko přijaly legislativně autokatalyzátory teprve v roce 1993 v souvislosti s akceptováním emisních norem EU.

Po uvedení do provozu dochází na povrchu katalyzátorů k nevratným změnám označovaným jako tepelná, chemická a mechanická deaktivace. Pro autokatalyzátory, krátkodobě odolávající i teplotám nad 800°C, je optimální provozní teplota 600-700°C. Při vysoké teplotě se porézní vrstva γ -aluminy mění na neporézní α -formu a vznikají rovněž, jako hlavní příčina termické degradace, oxidy platinových kovů. Trvale vysoká teplota vyvolává zcela ztrátu aktivního povrchu. Chemickou deaktivaci pak způsobují katalytické jedy, které přicházejí do spalovacího prostoru s palivem (olovo a síra), nebo přecházejí z přísad

motorového oleje (zinek, fosfor). Omezená adheze katalytické vrstvy na nosiči katalyzátoru je příčinou mechanických ztrát aktivních kovů. Při cyklickém tepelném namáhání, rekrystalizaci a vibracích jsou do životního prostředí uvolňovány aktivní částice obsahující platinové kovy. U automobilů jako mobilních zdrojů závisí emise PTK tedy na řadě faktorů: na druhu a stáří katalyzátoru (optimální použitelnost do 80 000 km), druhu motoru a paliva, teplotě spalování a především jízdních podmínkách (tj. otáčkách, rychlosti, způsobu chodu motoru - proměnlivosti či konstantnosti).

K významnému rozvoji analytických metod zaměřených na stanovení platinových kovů došlo nejen v souvislosti s rozšířením PTK v životním prostředí, ale také s uplatněním platiny v medicíně (cytostatika) i s objevením jejich alergenních účinků. Mimo potřeby analýz stopových množství v environmentálních vzorcích vyvstala také nutnost analýz tělních tekutin a tkání. Přehled používaných metod stanovení PTK v současné analytické praxi uvádí Barefoot a Van Loon [8].

Jako velmi efektivní pro stanovení sledovaných mikroelementů se jeví hmotnostní spektroskopie s indukčně vázaným plazmatem (ICP-MS), která má vedle velmi nízké meze detekce velkou výhodu v možnosti simultánního stanovení více prvků. Stanovení některých prvků ze skupiny platinových kovů může být problematické, což je často způsobeno spektrálními interferencemi, které však obvykle lze korigovat nebo částečně potlačit úpravou instrumentálních parametrů. U zvláště obtížných vzorků s vysokými koncentracemi rušivých složek jsou tyto zásahy neúčinné a je tedy nutné stanovované analyty z matrice separovat. Za isotopy, s nimiž lze dosahovat uspokojivých výsledků kvantitativního stanovení metodou ICP-MS, lze považovat ^{195}Pt , ^{105}Pd a ^{103}Rh . Významný vliv na kvalitu stanovení má jeden z hlavních kroků analýzy, tj. rozpouštění vzorků (digesce), především volba anorganických kyselin a podmínek rozpouštění [9]. Způsob úpravy vzorků musí respektovat jak fyzikálně chemické vlastnosti stanovovaného analytu a jeho sloučenin, tak specifické nároky použité analytické koncovky. V důsledku velmi dobrých detekčních možností ICP-MS na jedné straně a složitosti probíhajících procesů v argonovém plazmatu i nesnadnosti při zvládnutí různých interferencí na druhé straně klade tato metoda velmi vysoké požadavky na kvalifikovanost a zkušenosti analytiků. Při analýze konkrétních vzorků (zvláště environmentálních) je třeba důsledně zvažovat všechny možnosti zkreslení výsledků.

Vzhledem k odlišné historii rozšíření automobilů vybavených katalyzátory v různých zemích i ke změnám ve složení aktivní katalytické vrstvy, k nimž během let docházelo, jsou nalezené hodnoty obsahů jednotlivých PTK i jejich vzájemné poměry v environmentálních složkách v různých částech světa často velmi odlišné. Jak již bylo uvedeno, v České republice došlo k významnému rozšíření autokatalyzátorů mnohem později a lze tedy obecně předpokládat obecně nižší obsahy PTK ve srovnání s ostatními zeměmi EU.

Problematika stanovení PTK v různých složkách ŽP na našem území zůstala dlouho neřešená a v této oblasti tedy u nás neexistují velké zkušenosti. Naše pracoviště navázalo kontakt s Institutem analytické chemie, mikro- a radiochemie Technické Univerzity v Grazu. Toto pracoviště se více než 10 let zabývá danou problematikou po všech stránkách, nejen problematikou instrumentálního stanovení, ale i metodiky odběrů. Současně se zapojilo do tvorby certifikovaného referenčního materiálu, sjednocení metodik stanovení platinových kovů v rámci EU, i monitoringu evropské environmentální zátěže. Vedle Německa, které se stanovení PTK v souvislosti s dopravou zabývá nejdéle (20 let) a má v této oblasti nejvíce zkušeností (dokladem je počet zapojených pracovišť s nejvíce dosud publikovanými údaji), přispělo právě i Rakousko ve velké míře k posunu znalostí o roli platinových kovů v ŽP.

PRAKTICKÁ ČÁST

Míra znečištění venkovního ovzduší - imisní situace - je objektivně zjišťována monitorováním koncentrací znečišťujících látek. Při studiu kontaminace atmosféry platinovými kovy se analyzuje vzdušný prach zachytávaný na filtry.

Za účelem stanovení platinových kovů v prachových částicích vzduchu byla v roce 2003 v rámci pravidelných podzimních odběrů Sekce životního prostředí CDV ve čtyřech po sobě jdoucích pracovních dnech v měsíci říjnu provedena v Brně 24hodinová vzorkování pomocí dvou typů čerpadel: středně objemového čerpadla VAPS a vysokoobjemového PS-1.

Pro vzorkování byla zvolena dvě dopravou odlišně zatížená místa: 1. stanoviště (ul. Kotlářská) je situováno v bezprostřední blízkosti dopravou silně zatížené křižovatky řízené semaforem, 2. stanoviště (ul. Kroftova) je v dopravně poměrně klidné části (bez nákladní dopravy).

Vzorkování polétavých prachových částic

Čerpadlo VAPS (Versatile Air Pollution Sampler, výrobce UGR, USA) umožňuje rozdělení prašných částic do dvou frakcí: $PM_{2,5}$ (odebraný objem vzduchu se pohyboval mezi 22 - 26 m^3 za 24 hodin) a PM_{10} (objem odebraného vzduchu cca 5 m^3 za 24 hodin). Odběry jsou uskutečňovány ve dvou paralelních kanálech pro frakci $PM_{2,5}$ a jednom pro PM_{10} . Pro analýzy platinových kovů v zachycených prachových částicích byly testovány filtry nitrocelulóзовé (Typ AE98, 5 μm) a polykarbonátové (Typ PC40, 0,4 μm) firmy Schleicher-Schuell.

Čerpadlo PS-1 (výrobce Graseby-Andersen, USA) dovoluje během 24 hodin odběry vzduchu mezi 250 – 400 m^3 . Tento typ je s použitím filtru (průměr 102 mm) z křemenných či skelných vláken určen pro zachyt prachových částic se sorpcí škodlivých organických látek (EPA metody), přičemž není specifikována jejich velikost. Použití filtrů z těchto materiálů se obecně pro stanovení rizikových mikroelementů v polétavém prachu nedoporučuje. Ačkoliv bylo osloveno několik renomovaných výrobců filtrů, nepodařilo se získat pro daný průměr doporučené filtry z polykarbonátu či nitrocelulózy s porézností odpovídající předpokládaným rychlostem průtoku vzduchu. Dle sdělení výrobců lze polykarbonátové filtry obecně vyrobit v homogenní kvalitě pouze do průměru 50 mm. Filtry z nitrocelulózy byly s požadovaným průměrem 102 mm (AE100, 12 μm a AE99 8 μm) získány od fy Schleicher-Schuell jako tzv. „demofiltry“, neboť nemohla být zaručena jejich kvalita pro předpokládanou rychlost čerpání vzduchu. Tyto nitrocelulóзовé filtry sloužící k zachytu částic TSP (Total Suspended Particles) byly v čerpadle vždy umístěny na podložce z křemenných vláken pro zamezení protržení filtru při expozici prachovými částicemi. Po vyjmutí z čerpadla byl filtr vždy vložen do Petriho misky a následně zataven do PE folie. Takto byl uchováván až do okamžiku analytického zpracování před měřením na TU Graz.

Rozklady vzorků a měření

Filtry byly rozkládány vysoce účinným mikrovlnným rozkladným systémem [10] Multiwave (výrobce Anton Paar GmbH, Rakousko) dle programu 6 v uzavřených křemenných nádobkách za vysokého tlaku a teploty. Rozkladný cyklus (program 6) probíhal 45 minut v P-modu ($P_{max}=70MPa$). Po následném automatickém 15ti minutovém chlazení bylo možno otevřít ochranné obaly a běžně s rozkladnými nádobkami manipulovat. U filtrů s průměrem 47 mm byl rozkládán celý filtr ve směsi 2 ml konc. HNO_3 + 0,5 ml konc. HCl (obě čistoty Suprapur Fy Merck dále přečištěné technikou subboiling Fa Kürner).

K rozkladu filtrů o průměru 102 mm byla primárně použita polovina filtru. Po ochlazení digestátu byly zjištěny uhlíkaté zbytky na stěnách rozkladných nádobek, proto byl rozkladný cyklus po dalším přidání dekompozičního media ještě jednou opakován. Výsledkem byl čirý

roztok. Při následném opakování se čtvrtinovými částmi filtrů bylo dosaženo dokonalé digesce v jednom rozkladném cyklu. Pro všechny typy filtrů byly pro možnost vyloučení kontaminací rovněž analyzovány blanky, neexponované filtry ze stejné šarže.

Měření byla prováděna na hmotnostním spektrometru s indukčně vázaným plazmatem ELAN DRC plus s dynamickou reakční komorou (Perkin-Elmer, USA).

Rozklady vzorků i měření byly realizovány za přísného režimu pro zamezení kontaminace v superčistých laboratořích (cleaning rooms) na Institutu analytické chemie, mikro- a radiochemie na TU Graz (Rakousko).

Výsledky a diskuse

Získané výsledky jsou shrnuty v Tabulkách 1 a 2. Jde o celkové stanovené hmotnosti analyzovaných kovů určené analýzou celého filtru pro čerpadlo VAPS, resp. části filtru u čerpadla PS-1.

V Tabulce 1 jsou uvedeny výsledky stanovení platiny, palladia a rhodia v částech filtrů z vysokoobjemového čerpadla PS 1 exponovaných prachovými částicemi bez velikostního rozlišení TSP (Total Suspended Particles). Celkový obsah jednotlivých PTK v polovině či čtvrtině filtru lze vztáhnout na objem 200 a 100 m³ čerpaného vzduchu, neboť části byly pro analýzy připraveny poměrným (geometrickým) dělením filtru jako celku. V tomto případě byly v důsledku poměrně vysokého objemu čerpaného vzduchu očekávány celkem vysoké obsahy platinových kovů. Při samotném analytickém stanovení se však vyskytla řada problémů. Pro platinu se u 1. stanoviště se silnějším dopravním provozem (ul. Kotlářská) vzhledem k velmi vysokým hodnotám hafnia ani v jediném případě nepodařilo získat výsledky (viz označení: ?) i při několikanásobných změnách podmínek měření a aplikaci různých matematických korekcí. Při nižších koncentracích hafnia u 2. stanoviště pak interference oxidů hafnia byly odstraněny matematickou korekcí a stanovené obsahy platiny se pohybují v intervalu 0,31 - 0,63 ng, což prezentuje asi 1,5 - 3,2 pg Pt v m³ vzduchu. Jak je z Tabulky 1 patrné, obsahy pro rhodium rušivých prvků: stroncia, yttria a rubidia se pohybují v hodnotách o tři řády výše (v µg). Proto se u rhodia všechna experimentálně technická řešení a rovněž matematické korekce ukázaly jako neúčinné a nepodařilo se obsahy Rh v analyzovaných částech filtrů stanovit (označení ?). Potvrdilo se, že ne vždy větší odebrané množství analyzovaného materiálu musí představovat jednodušší řešení při stanovení daného analytu.

V Tabulce 2 A, B jsou výsledky analýz filtrů exponovaných frakcemi prachových částic PM_{2,5} a PM₁₀.

Z tabulky 2 A je patrná velmi dobrá shoda u výsledků dvou paralelních odběrových kanálů pro částice PM_{2,5} u jednotlivých stanovišť. Stanovená množství jsou v prvních třech dnech pro 1. stanoviště se silnějším dopravním zatížením (ul. Kotlářská) pro všechny platinové kovy vyšší než u dopravně klidnějšího 2. stanoviště (ul. Kroftova). Filtry ze čtvrtého odběrového dne (viz označení *) byly měřeny na jiném pracovišti (VŠCHT Praha, Ústav analytické chemie) s odlišným digesčním postupem (v lučavce královské) a jiným modelem přístroje ICP MS (Elan 6000, Perkin-Elmer, USA). Toto pracoviště nemělo zkušenosti s analýzou filtrů exponovaných prachovými částicemi.

V části 2B jsou výsledky pro filtry exponované prachovými částicemi frakce PM₁₀. Ve dvou dnech (první a třetí odběrový den) byly pro platinu naměřeny vyšší hodnoty na stanovišti s klidnějším dopravním provozem (ul. Kroftova). Ve dvou případech se pro rhodium i u této

frakce nepodařilo ani po několikerém opakování měření při různých parametrech přístroje i zavedení různých korekcí získat spolehlivé výsledky (viz označení : ?) z důvodů vysokých koncentrací rušivého stroncia a rubidia.

Tabulka 1 - Obsahy rizikových prvků v TSP, $V_{\text{vzduch}} = 400 \text{ m}^3$ (celý filtr)

			1. stanoviště (ul. Kotlářská)		2. stanoviště (ul. Kroftova)	
<i>Dny</i>	<i>m</i>	<i>Prvek</i>				
1	ng	Pt	?	?	0,62	0,31
		Hf	35,00	20,60	8,90	5,90
		Pd	4,40	2,30	2,20	0,73
		Rh	?	?	?	?
	µg	Sr	38,80	19,20	16,00	9,00
		Y	2,12	1,07	0,56	0,34
		Rb	10,7	5,27	4,03	2,35
	část filtru		1/2	1/4	1/2	1/4
2	ng	Pt	?	?	0,63	0,39
		Hf	30,10	17,80	7,80	4,30
		Pd	10,10	4,60	3,80	1,90
		Rh	?	?	?	?
	µg	Sr	25,50	12,00	12,50	6,36
		Y	0,98	0,54	0,20	0,10
		Rb	6,41	3,14	2,60	1,32
	část filtru		1/2	1/4	1/2	1/4
3	ng	Pt		?	?	0,44
		Hf		27,00	28,00	6,10
		Pd		3,60	4,60	1,90
		Rh		?	?	?
	µg	Sr		30,10	31,50	12,70
		Y		1,72	1,73	0,34
		Rb		7,58	8,08	1,91
	část filtru			1/4		1/4

Stanovené obsahy pro platinu, palladium a rhodium pro frakci PM_{10} jsou v rozmezí 0,10 - 0,71 ng, 0,72 – 1,7 ng a 0,15 – 0,30 ng, což při přepočtu na nasátý objem vzduchu představuje koncentrace 19 – 128 pg Pt / m^3 , 122 – 307 pg Pd / m^3 a 28 – 51 pg Rh / m^3 .

Pro frakci $\text{PM}_{2,5}$ se obsahy nalezené na TU Graz pohybovaly: u platiny v intervalu 0,11 – 0,25 ng a koncentrace ve 4,3 – 9,3 pg / m^3 , u palladia 0,51 – 1,10 ng a 19 – 51 pg / m^3 , pro rhodium pak 0,10 – 0,21 ng s koncentračním intervalem 4,7 – 7,8 pg / m^3 .

Tabulka 2 A,B:
Obsahy RP [ng] v suspendovaných částicích (čerpadlo VAPS)

A

		1. stanoviště - ul. Kotlářská		2. stanoviště - ul. Kroftova	
částice		PM_{2,5}		PM_{2,5}	
V_{vzduchu}		21 - 26 m³		21 - 26 m³	
1	Pt	< 0,10	0,25	< 0,10	< 0,10
	Pd	0,51	0,59	< 0,50	< 0,50
	Rh	0,14	0,16	< 0,10	< 0,10
2	Pt	0,11	0,12	< 0,10	< 0,10
	Pd	0,63	0,65	< 0,50	< 0,50
	Rh	0,16	0,18	< 0,10	< 0,10
3	Pt	0,16	0,16	< 0,10	< 0,10
	Pd	1,00	1,10	0,62	0,60
	Rh	0,19	0,21	0,10	0,12
4		*	*	*	*
	Pt	< 0,20	< 0,20	0,50	< 0,20
	Pd	< 0,50	< 0,50	0,90	< 0,50
	Rh	< 0,10	< 0,10	0,30	0,10

B

		1. Stanoviště - ul. Kotlářská	2. Stanoviště - ul. Kroftova
částice		PM₁₀	PM₁₀
V_{vzduchu}		5 - 6 m³	5 - 6 m³
1	Pt	< 0,10	0,43
	Pd	< 0,50	< 0,50
	Rh	< 0,10	?
2	Pt	0,34	< 0,10
	Pd	0,72	< 0,50
	Rh	0,30	< 0,10
3	Pt	< 0,10	0,10
	Pd	1,70	0,70
	Rh	?	0,15
4	Pt	0,71	< 0,10
	Pd	< 0,50	< 0,50
	Rh	?	< 0,10

Pro srovnání získaných dat s publikovanými údaji se nenabízí tolik možností jako v případě měření prachu z tunelů či okolí frekventovaných silnic a dálnic. V r. 1989 byla

nalezena zvýšená koncentrace platiny u dálnice ve Frankfurtu, kde bylo naměřeno až $13 \text{ pg} / \text{m}^3$ (pro srovnání ve venkovských oblastech se tato hodnota pohybovala kolem $1,8 \text{ pg} / \text{m}^3$).

V té době bylo v SRN vybaveno katalyzátory ještě poměrně málo automobilů.

Daleko závažnějším problémem je koncentrace platiny v ovzduší tunelů. Zde byly zjištěny koncentrace o řád vyšší než v okolí frekventovaných silnic a dosahovaly až desítek ng / m^3 vzduchu. Obecně však platina dosahuje nejvyšších koncentrací v prachovém spadu z okolí křižovatek, frekventovaných silnic a v tunelech [11]. Při jednom měření prachu v Japonsku v průběhu 3 dnů naměřili hodnoty od 73 do $180 \text{ ng} / \text{g}$ [12]. Jedna švédská pracovní skupina zkoumala v letech 1984 a 1991 vzorky prachu jednoho velkého parkoviště ve Stockholmu. Byl pozorován nárůst koncentrací platiny z 2 na $10 \text{ ng} / \text{g}$, přičemž koncentrace olova v těchto sedmi letech klesla z 326 na $182 \text{ } \mu\text{g} / \text{g}$ [13].

Jedno z prvních systematických měření obsahu platiny v městském ovzduší uskutečnili v průběhu 12 měsíců v Dortmundu v letech 1991-1992 Alt aj. [14], kteří analyzovali vzdušný prach zachycený na filtrech. Koncentrace platiny se pohybovaly v rozmezí $0,02 - 5,1 \text{ pg} / \text{m}^3$, což byly hodnoty o čtyři řády nižší než koncentrace stanovené ve výfukových plynech, pohybující se v intervalu $3 - 40 \text{ ng} / \text{m}^3$. Pokusili se také o stanovení koncentrací v různých frakcích prachových částic ($0,5 - 16 \text{ } \mu\text{m}$) a nejnižší koncentrace našli pro částice s největším aerodynamickým průměrem. Schierl [15] analyzoval v Mnichově platinu ve 166 filtrech exponovaných v průběhu let 1993-96 prachovými částicemi ve veřejné dopravě. Ze srovnání stanovených hodnot ($7,31 \pm 6,5 \text{ pg} / \text{m}^3$) pro období 1993-94 a ($21,5 \pm 13,8 \text{ pg} / \text{m}^3$) pro roky 1995-96 vyplývá podstatný nárůst koncentrací platiny v poměrně krátkém období. Nejvyšší nalezená hodnota byla $62 \text{ pg} / \text{m}^3$. Jako řada jiných autorů upozornil i Schierl na velký rozptyl jednotlivých stanovovaných koncentrací platiny. Například ve dvou následujících dnech, kdy bylo nasbíráno téměř stejné množství prachu (29 a $28 \text{ } \mu\text{g}$) byla koncentrace platiny v jednom případě $0,74$ a ve druhém $0,05 \text{ pg} / \text{m}^3$. V letech 1998-2000 Morrison [16] v centru Göteborgu stanovoval koncentrace platinových kovů v prachových frakcích vzduchu (PM_{10} a $\text{PM}_{2,5}$). Pro frakci PM_{10} získal hodnoty u platiny, palladia, rhodia: $8,1 \text{ pg} / \text{m}^3$, $3,4 \text{ pg} / \text{m}^3$ a $1,8 \text{ pg} / \text{m}^3$ a $4,0 \text{ pg} / \text{m}^3$, $1,4 \text{ pg} / \text{m}^3$, $1,0 \text{ pg} / \text{m}^3$ u prachové frakce $\text{PM}_{2,5}$.

Hodnoty obsahů platiny prezentované v této práci jsou v dobrém souladu s údaji publikovanými Altem aj. [14] i hodnotami SCHIERLA [15] z prvního období, kdy podíl automobilů vybavených katalyzátory v SRN nebyl vysoký. Při porovnání s hodnotami z centra Göteborgu jsou zde uváděné hodnoty pro jednotlivé platinové kovy ve velmi dobré shodě pro frakci $\text{PM}_{2,5}$.

ZÁVĚR

Záměrem této práce bylo poukázat na nutnost řešení problematiky stanovení rizikových mikroelementů, zvláště platinových kovů v ovzduší v souvislosti s nárůstem automobilové dopravy v ČR. Prezentované výsledky obsahů platiny, palladia a rhodia charakterizují pouze první fázi studia o zatížení životního prostředí v naší republice těmito mikroelementy. Vzhledem k tomu, že pro platinové kovy je v environmentálních složkách charakteristická nehomogenní distribuce a jejich obsahy se tu pohybují řádově v $\text{pg} - \text{ng} / \text{g}$, může se stát vhodný odběr a následné zpracování rozhodujícím krokem správného výsledku analýzy. Rovněž je nezbytné zvážit použití finální analytické metody (analytické koncovky).

LITERATURA

1. RABL, P.: Information ueber Abgase de Kraftfahrzeugverkehrs, *Verkehr und Mobile Messungen*, 2002, No 1/6, s.2-21.
2. Bayerisches StMLU, Einfluss des Kraftfahrzeugverkehrs im Bellastungszentrum Muenchen auf allergische und astmatische Erkrankungen ortsansaessiger Kinder, Muenchen, 2001.
3. J. HEINRICH, V.Grote, A.Peters, H.E.Wichmann, *Umweltmedizin in Forschung und Praxis* 2002, s. 791-99.
4. SCHWELA D., *Reviews on Environmental Health* 2000, 15, s.13-42.
5. HOEK, G., FISCHER, P., VAN DEN BRANDT, P., GOLDBOHN, S., BRUNEKREEF, B. *J.Expo.Anal.Environ.Epidemiol.* 2001, 6, s. 459-469.
6. HOEK, G., BRUNEKREEF, B., GOLDBOHN, S., FISCHER, P., VAN DEN BRANDT, P. *Lancet* 2002, 19, s. 1203-9.
7. NOBEL, W., KOSTKA-RICK, R., HONNEN, W., BLUM, T., *Verth.Ges.Oekologie (Cottbus2002)* 32, Verlag Die Werkstatt, s.365.
8. BAREFOOT, R.R., VAN LOON, J.C. *Talanta* 1999, 49, s.1-14.
9. MODOVAN M., *J.Anal.At.Spectrom.* 1999, 14, 1163-1169.
10. ZISCHKA, M., KETTISCH, P., SCHALK, A., KNAPP, G. *Fresenius´J.Anal.Chem.* 1998, 36, s.90-95.
11. ZERENI, F., *Z.Umweltchem. Ökotox.* 1997, s.193-200.
12. MUKAI, H., AMBE, Y., MORITA, M., *J.Anal.At.Spectrom.* 1990, 5, s.75-80.
13. WEI, C., MORISSON, G.M., *Sci.Environm.* 1994, 146, s.169-174.
14. ALT, F.M, BAMBAUER, A., HOPPSTOCK, K., MERGLER, B., TÖLG, G., *Fresenius J.Anal.Chem.* 1993, 346, s.693-696.
15. SCHIERL, R., *Microchem.J.* 2000, 67, s.245-248.
16. RAUCH, S., LU, M., MORRISON, G.M., *Environment Science&Technology*(in press)