

DÚ01 / E02

INVENTORY A ZAJIŠTĚNÍ PODKLADOVÝCH DAT: INVENTARIZACE KONCENTRACÍ PAHs, JEJICH REAKČNÍCH PRODUKTŮ A PŘÍBUZNÝCH LÁTEK V OVZDUŠÍ

Ivan Holoubek, Jiří Kohoutek

Obsah:

1.	Dostupné zdroje informací o výskytu POPs ve volném ovzduší	2
1.1	Úvod	2
1.2	Ministerstvo životního prostředí	2
1.2.1	Projekt Zephyr	2
1.2.2	Projekt GA 1582/94: Sledování cizorodých organických látek na území hlavního města Prahy	3
1.2.3	Projekt VaV 520/1/97: Výzkum a vývoj vědeckých podkladů kvantifikace znečišťování ovzduší v ČR	4
1.2.4	Projekt VaV 520/6/99: Studie výskytu persistentních organických látek v ovzduší a jejich depozice na území České republiky	5
1.2.5	Projekt VaV 340/2/00: Vliv komplexních směsí látek ve znečištěném ovzduší na zdravotní stav rizikových populačních skupin	6
1.3	Český hydrometeorologický ústav	7
1.4	Ministerstvo zdravotnictví	8
1.5	RECETOX – TOCOEN & Associates	9
1.5.1	Zlínsko	9
1.5.2	Beroun	10
1.5.3	Další projekty	10
1.5.4	Literatura ke kapitole 1.	10
2.	Monitoring POPs ve volném ovzduší v ČR	11
2.1	Rozsah sledovaných látek	11
2.2	Územní vykrytí v rámci ČR	11
2.3	Možnosti koordinace monitoringu POPs	11

1. DOSTUPNÉ ZDROJE INFORMACÍ O VÝSKYTU POPs VE VOLNÉM OVZDUŠÍ

1.1 Úvod

Obecné informace o monitorovacích programech zaměřených na POPs ve všech složkách životního prostředí byly shrnuty v závěrečné zprávě projektu za rok 2001. Následující kapitoly mají pouze doplňující a upřesňující charakter.

Všechna dostupná data o koncentracích POPs ve volném ovzduší jsou prezentována pouze v agregované podobě. Zdrojové matice nejsou majetkem zpracovatele a proto nemohou být součástí tohoto přehledu.

1.2 Ministerstvo životního prostředí

MŽP ČR je podle platného zákona o ovzduší povinno, prostřednictvím jím zřízené právnické osoby, zajišťovat provoz sítě stanic měřících znečištění ovzduší. Tuto činnost pro MŽP vykonává Český hydrometeorologický ústav, viz kapitola 1.3 této zprávy.

Mimo měření prováděná ČHMÚ je MŽP rovněž zadavatelem grantů v programu Vědy a výzkumu (tzv. Projekty VaV), v jejichž rámci byla zkoumána i kontaminace jednotlivých složek životního prostředí látkami typu POPs. Tyto projekty nemají a nemohou mít za cíl monitoring životního prostředí (byť MŽP k tomu ve svých požadavcích na řešitele mnohdy tenduje), přesto však v jejich rámci vznikají poměrně rozsáhlé soubory údajů. To se pochopitelně týká i dat o znečištění ovzduší imisemi PAHs.

Nedostatkem těchto dat je ve většině případů snaha pokrýt velké území co nejmenším počtem odebraných vzorků. To ve svých důsledcích vede k tomu, že na velkém počtu lokalit je odebrán vždy jeden vzorek, který je unikátní vzhledem k aktuálním meteorologickým podmínkám a často nemusí postihovat skutečný stav znečištění dané lokality. Následná interpretace takových souborů dat je velmi obtížná.

1.2.1 *Projekt Zephyr*

Projekt Zephyr byl experiment zaměřený na dálkový přenos vybraných polutantů, mimo jiné i PAHs. V rámci projektu byla na 7 věžích televizních vysílačů na našich hraničních horách (Praděd, Černá hora, Buková hora, Klínovec, Klet', Hradisko) a v Praze na Žižkově vybudována síť vzorkovacích zařízení pro odběry těžkých kovů a polycyklických aromatických uhlovodíků a dále zařízení pro monitorování směru a rychlosti větru. Odběrová zařízení byla umístěna ve výšce 40 až 130 m nad terénem. V letech 1996 – 2000 byly (vždy od dubna do listopadu) sledovány průměrné měsíční koncentrace uvedených škodlivin spolu s údaji o rychlosti a směru větru v daném vzorkovacím bodě.

Na základě matematické analýzy výsledků se podařilo získat informace o převládajících směrech přenosu organických a anorganických polutantů v mezní vrstvě atmosféry České republiky. Výsledky projektu rovněž umožňují lokalizaci hlavních zdrojů znečištění ovzduší těmito látkami a posouzení vlivu dálkového transportu.

Významný je i fakt, že pomocí zvolené strategie je možné odlišit lokální přenosy v rámci regionu od episod globálního charakteru s převládajícím směrem přenosu nad územím státu. To dovoluje kvalifikovaně posoudit zatížení ekosystému ČR ze zdrojů mimo její území. Výsledky také jednoznačně dokumentují limitovanou vypovídací hodnotu „pozemního“ monitoringu pro posouzení zátěže rozsáhlejšího území.

PAHs sledované v rámci projektu Zephyr: phenanthren, anthracen, fluoranthen, pyren, benzo(a)anthracen, chrysen, benzo(b)fluoranthren, benzo(k)fluoranthren, benzo(a)pyren, dibenz(a,h)anthracen, benzo(g,h,i)perylene a indeno(1,2,3-c,d)pyren.

V roce 2001 byl Projekt Zephyr pro nedostatek finančních prostředků zastaven a odběrové lokality byly zakonzervovány pro případné další pokračování projektu.

1.2.2 Projekt GA 1582/94: Sledování cizorodých organických látek na území hlavního města Prahy

Projekt „Sledování cizorodých organických látek na území hlavního města Prahy“ byl jedním z prvních projektů zabývajících se emisemi POPs a kontaminací ovzduší těmito látkami. Projekt byl součástí programu péče o životní prostředí MŽP ČR. Řešení projektu bylo postupně rozšiřováno v závislosti na financování a nakonec proběhlo ve čtyřech na sebe navazujících etapách, řešených v letech 1993 – 1996. Nositelem projektu byl Institut městské informatiky, Praha, řešitelem první etapy byla akciová společnost MEGA, Stráž pod Ralskem, další tři etapy řešila AXYS – Varilab, spol. s r.o.

Předmětem řešení bylo sledování koncentrací persistentních organických látek v ovzduší Prahy a identifikace jejich hlavních zdrojů. Pro stanovení PCBs a PAHs ve volném ovzduší byla užívána metod LR GC-MS, pro stanovení PCDDs/Fs metoda HR GC-MS. Doba odběru ovzduší byla ve většině případů 24 hodin.

Rozpočet projektu neumožňoval provádět systematická měření, která by pokryla větší časové období. Proto byla dána přednost kampaňovému programu, při kterém byla vždy provedena série měření na několika vytypovaných místech. Odběrová místa byla situována na stanicích AIM. V průběhu řešení čtyř etap projektu bylo provedeno celkem 47 stanovení PCDDs/Fs, PCBs a PAHs na celkem 13 různých stanovištích na území Prahy. V prvních dvou etapách řešení byly vzorky odebrány v zimním období, třetí a čtvrtá etapa byla zaměřena na vzorky podzimní a letní.

Koncentrace PCDD/F byly stanoveny v rozsahu od 11 fg TEQ/m³ do několika set fg TEQ/m³ s mediánem 64 fg TEQ/m³. U PAHs byla sledována sada 16 prioritních dle US EPA, přičemž souhrn základních údajů obsahuje následující tabulka.

Praha (1994 – 1996)	B(a)P	c-PAHs	S-PAHs
	(ng.m ⁻³)	(ng.m ⁻³)	(ng.m ⁻³)
Minimum (léto / zima)	0,11 / 0,20	0,70 / 1,90	11,86 / 22,10
Maximum (léto / zima)	1,40 / 7,20	18,30 / 43,40	99,20 / 267,90
Medián (léto / zima)	0,31 / 2,70	4,85 / 14,20	44,79 / 133,10

Pozn.: c-PAHs (8 karcinogenních PAHs): benzo(a)anthracen, chrysen, benzo(b)fluoranthren, benzo(k)fluoranthren, benzo(a)pyren, dibenz(a,h)anthracen, benzo(g,h,i)perylene a indeno(1,2,3-c,d)pyren.
S-PAHs (12 PAHs): c-PAHs, phenanthren, anthracen, fluoranthen a pyren.

1.2.3 Projekt VaV 520/1/97: Výzkum a vývoj vědeckých podkladů kvantifikace znečišťování ovzduší v ČR

Nositelem projektu bylo EGÚ Praha Engineering, a.s. Projekt byl rozdělen do šesti dílčích úkolů svěřených k řešení různým organizacím. Součástí dílčího úkolu DÚ 02 „Výzkum a identifikace zdrojů znečišťování ovzduší emisemi persistentních organických látek a získání objektivních informací o úrovni znečištění těmito látkami na území ČR“ byla i etapa E 03 „Získání objektivních informací o úrovni znečištění ovzduší látkami POP na území České republiky“.

Hlavním předmětem řešení etapy E 03 bylo měření znečištění ovzduší dioxiny a dalšími POPs ve vybraných regionech ČR. Jelikož rozpočet umožňoval pouze omezený počet stanovení (20 vzorků), byla zvolena strategie odběrových kampaní, při kterých byly současně na třech místech studovaného regionu provedeny dlouhodobé (týdenní) odběry vzorků ovzduší.

Měření znečištění ovzduší POPs bylo provedeno na podzim roku 1997 v severních Čechách a na jaře a na podzim roku 1998 v západních a jižních Čechách. Vzorky byly odebírány v celkem šesti vzorkovacích kampaních. Odběry byly situovány v blízkosti stanic AIM, aby bylo možno získané výsledky korelovat s úrovní znečištění běžně sledovanými škodlivinami a meteorologickými podmínkami. Zahrnuty byly jak lokality ve městech, tak i pozadové lokality. Přehled odběrových míst se sumárními výsledky je uveden v následující tabulce.

Lokalita	Odběrová kampaň	PCDDs/Fs (fg TEQ.m ⁻³)	Suma PCBs (pg.m ⁻³)	Suma PAHs (ng.m ⁻³)
Martiněves	11.-18.9.97	76,4	962	65
Ústí n.L. - město	11.-18.9.97	2214,6	2345	58
Litoměřice - OHS	11.-18.9.97	103,9	1232	25
Košetice	11.-18.9.97	4,3	NA	6
Souš	18.-25.9.97	25,3	332	7
Liberec-město	18.-25.9.97	252,0	3765	94
Břevniště	18.-25.9.97	119,8	546	13
Všechlapy	25.9.-2.10.97	390,3	1179	113
Most	25.9.-2.10.97	64,4	1338	45
Rudolice v Horách	25.9.-2.10.97	91,6	320	9
Tušimice	2.-9.10.97	34,8	772	37
Sokolov	2.-9.10.97	105,9	757	34
Měděnec	2.-9.10.97	16,1	303	11
Hojná Voda	20.-24.4.98	0,7	198	12
České Budějovice	20.-24.4.98	34,6	482	50
Plzeň - Doubravka	20.-24.4.98	23,1	540	34
Churáňov	1.-5.9.98	0,1	541	27
Klatovy - soud	1.-5.9.98	11,8	981	73
Plzeň - Slovany	1.-5.9.98	51,4	1021	78
Přimda	1.-5.9.98	1,1	682	13

Pozn.: V rámci projektu bylo sledováno 16 prioritních PAHs dle US EPA.

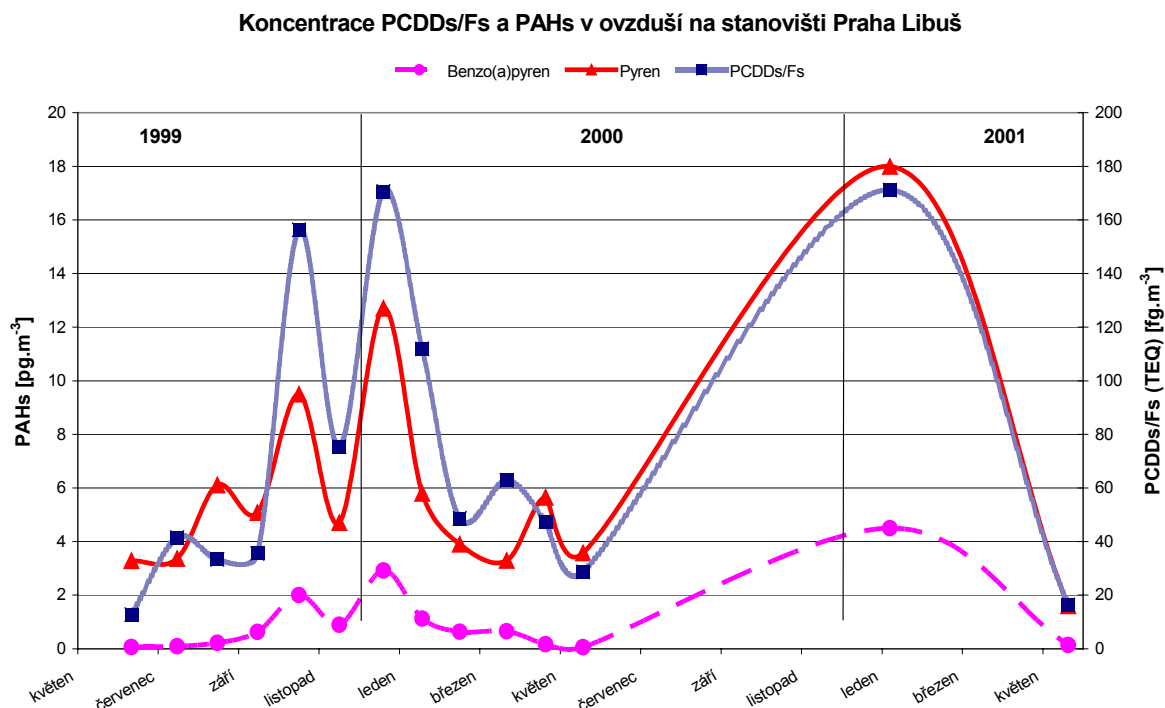
Suma PAHs uvedená v tabulce je součtem 12 PAHs: phenanthren, anthracen, fluoranthen, pyren, benzo(a)anthracen, chrysen, benzo(b)fluoranthen, benzo(k)fluoranthen, benzo(a)pyren, dibenz(a,h)anthracen, benzo(g,h,i)perylene a indeno(1,2,3-c,d)pyren.

Nejvyšší koncentrace PCDDs/Fs byla zjištěna v Ústí nad Labem. Výsledky tohoto měření byly výjimečné i neobvyklým zastoupením jednotlivých kongenerů, které neodpovídá spalovacím procesům ani jiným známým zdrojům. Nejnižší koncentrace PCDDs/Fs byly měřeny na jihočeských pozadových lokalitách (Churáňov, Hojná Voda a Přimda). Výsledky z těchto lokalit jsou ale zřejmě poněkud podhodnocené, neboť při těchto měřeních byly koncentrace kongenerů, které k celkové hodnotě TEQ nejvíce přispívají, pod mezí detekce.

1.2.4 Projekt VaV 520/6/99: Studie výskytu persistentních organických látek v ovzduší a jejich depozice na území České republiky

Tento výzkumný úkol byl řešen firmou AXYS – Varilab, spol. s r.o. a Ústavem hygieny 1. Lékařské fakulty UK. Byl rozčleněn na několik věcných etap, které v první pilotní fázi zahrnovaly dlouhodobé měření obsahu POPs v ovzduší v Praze – Libuši a měření rychlosti depozice a množství POPs deponovaných v půdě v různých situacích. V dalších fázích se měření obsahu POP v ovzduší a v půdě rozšířila na celé území ČR.

V průběhu prvního roku řešení bylo na stanovišti v Praze – Libuši realizováno dlouhodobé měření obsahu POPs v ovzduší. Měření bylo realizováno formou dlouhodobých odběrů vzorků vzduchu vždy v prvních dvou týdnech každého měsíce. Výsledky prokázaly silnou závislost obsahu POPs v ovzduší na ročním období. Maximální koncentrace PCDDs/Fs a netěkavých PAHs byly zjištěny v zimním období (viz obrázek), zatímco nejvyšší koncentrace PCBs byly zjištěny v létě.



V dalším průběhu řešení byla provedena měření obsahu PCDDs/Fs, PCBs a PAHs ve východních Čechách, na jižní a severní Moravě. Metodika odběru vzorků i jejich zpracování byla shodná s projektem VaV/520/1/97. Na rozdíl od něj však byly na všech odběrových místech provedeny dvě analýzy POPs, jedna v zimním období a jedna v letním.

Lokalita	letní kampaň		zimní kampaň	
	B(a)P (ng.m ⁻³)	Suma PAHs (ng.m ⁻³)	B(a)P (ng.m ⁻³)	Suma PAHs (ng.m ⁻³)
Bílý Kříž	0,29	22,99	1,20	30,79
Brno - Kroftova	0,21	33,84	1,10	36,64
Brno - Tuřany	0,12	13,52	0,48	31,81
Hr. Králové - observatoř	0,17	48,14	6,10	130,86
Kolín - OHS	0,08	23,17	1,70	118,77
Kostelní Myslová	0,07	12,02	0,76	33,21
Nakléřov	ND	6,87	NA	NA
Oleško	0,51	66,45	6,90	656,60
Ostrava - Přívoz	0,29	101,39	4,00	157,45
Ostrava - Poruba	0,33	32,56	2,70	89,24
Pardubice - Polabiny	0,11	20,53	1,60	133,09
Praha - Libuš	0,06 - 0,65	16,90 - 200,89	0,64 - 4,50	34,95 - 246,70
Praha - Vinohrady	ND	83,14	2,30	54,92
Skochovice	0,22	92,22	11,00	591,00
Studénka	0,74	137,91	3,30	109,23
Tunel Strahov	3,90	174,42	NA	NA
Uh. Hradiště	0,16	47,95	1,60	58,82
Ústí n.L. - město	NA	NA	2,90	123,00
Ústí n.L. - Moskevská	ND	39,41	2,60	116,90
Ústí n.Orl.	0,04	16,63	3,50	146,70
Vaňov	0,29	18,33	NA	NA

Pozn.: V rámci projektu bylo sledováno 16 prioritních PAHs dle US EPA.

Suma PAHs uvedená v tabulce je součtem 12 PAHs: phenanthren, anthracen, fluoranthen, pyren, benzo(a)anthracen, chrysen, benzo(b)fluoranthen, benzo(k)fluoranthen, benzo(a)pyren, dibenz(a,h)anthracen, benzo(g,h,i)perylene a indeno(1,2,3-c,d)pyren.

1.2.5 Projekt VaV 340/2/00: Vliv komplexních směsí látek ve znečištěném ovzduší na zdravotní stav rizikových populačních skupin

V letech 2000 až 2001 byly v rámci Programu znečištění ovzduší a zdraví odebrány na třech monitorovacích stanicích (Teplice, Praha-Smíchov a Praha-Libuš) vzorky pro analýzu PAHs. Vzorkování probíhalo ve dvou kampaních (letní a zimní) dvěma čerpadly na každé z lokalit. Vzorky odebrané velkoobjemovým čerpadlem pro odběr aerosolových částic PM₁₀ (Hi Vol) byly sloučeny do průměrného vzorku za celou sezónu, vzorky z druhého čerpadla (VAPS – PM_{2,5} a plynná fáze) byly analyzovány denně. Byly stanoveny průměrné sezónní koncentrace PAHs, PM₁₀, EOM a PAHs v polétavém prachu a sledovány jejich vzájemné vztahy a biologická aktivita.

Zjištěné průměrné hodnoty B(a)P a sumy 8 karcinogenních PAHs (c-PAHs) byly obdobné u obou typů odběrů, průměrná hodnota sumy všech 13 sledovaných PAHs (S-PAHs) byla vyšší u odběru čerpadlem VAPS (byly zachyceny i těkavější PAHs v plynné fázi). Vybrané výsledky jsou shrnuty v následující tabulce.

Lokalita	Sezóna	Čerpadlo Hi Vol					Čerpadlo VAPS		
		PM ₁₀ (ug.m ⁻³)	EOM (ug.m ⁻³)	B(a)P (ng.m ⁻³)	c-PAHs (ng.m ⁻³)	S-PAHs (ng.m ⁻³)	B(a)P (ng.m ⁻³)	c-PAHs (ng.m ⁻³)	S-PAHs (ng.m ⁻³)
Teplice	Léto	22,21	3,28	0,17	1,40	1,89	0,25	2,32	32,2
	Zima	59,80	12,22	3,10	22,24	36,78	3,39	22,82	129,6
Praha - Smíchov	Léto	36,91	4,96	0,28	2,29	3,13	0,28	2,96	52,3
	Zima	62,59	14,93	3,50	24,69	42,79	3,58	23,63	159,6
Praha - Libuš	Léto	26,39	3,72	0,17	1,32	1,78	0,13	1,52	12,6
	Zima	38,97	10,86	2,90	20,36	35,59	3,06	20,66	121,1

Pozn.: **c-PAHs** (8 karcinogenních PAHs): benzo(a)anthracen, chrysen, benzo(b)fluoranthén, benzo(k)fluoranthén, benzo(a)pyren, dibenz(a,h)anthracen, benzo(g,h,i)perylene a indeno(1,2,3-c,d)pyren.
S-PAHs (13 sledovaných PAHs): c-PAHs, phenanthren, anthracen, fluoranthén, pyren a coronen.

1.3 Český hydrometeorologický ústav

Český hydrometeorologický ústav jako organizace zastřešující aktivity v oblasti monitoringu znečištění ovzduší provádí souhrn všech pravidelně měřených dat, která následně ukládá do databáze ISKO a publikuje v ročence ČHMÚ. Aktuálně jsou v této databázi obsaženy údaje z observatoře Košetice a osmi stanic hygienické služby (viz dále).

Dnem 1. června 2002 nabyl účinnosti nový „Zákon o ovzduší“ (86/2002 Sb.) a následně v srpnu 2002 i příslušné prováděcí vyhlášky a vládní nařízení. Nařízení vlády č. 350/2002 Sb. mimo jiné v §3 stanoví imisní limity pro polycyklické aromatické uhlovodíky vyjádřené jako benzo(a)pyren. Dále §6 stanovuje povinnost ministerstva (MŽP) nebo jím zřízené právnické osoby (tedy ČHMÚ) zajišťovat provoz sítě stanic sloužících k měření koncentrací znečišťujících látek v ovzduší. Na základě těchto skutečností v současné době probíhá v rámci ČHMÚ příprava k zahájení monitoringu PAHs na vybraných stanicích.

Předpokládaný rozsah monitorovací sítě je 20 stanic, jejichž výběr by měl být proveden do konce roku 2002. Vzorkování by mělo probíhat každý třetí den ve 24-hodinovém cyklu, paralelně na všech lokalitách. PAHs budou analyzovány v prašném aerosolu (PM₁₀) a v plynné fázi. Po analytické stránce by celou síť měla zajišťovat pobočka Ústí nad Labem. Zahájení pravidelného monitoringu na prvních deseti stanicích se předpokládá na jaře roku 2003, druhá polovina stanic by měla být uvedena do provozu na podzim 2003.

Od roku 1988 realizuje ČHMÚ Praha ve spolupráci s výzkumným centrem RECETOX monitoring POPs na regionální požadové observatoři ČHMÚ v Košeticích. 24-hodinové odběry ovzduší pro analýzu PAHs a dalších sloučenin (PCBs, chlorovaných pesticidů) probíhají jedenkrát týdně, vždy ve středu od 08:00. Stanovováno je 16 prioritních PAHs dle US EPA, odběry i analýzy jsou realizovány dle metodik EMEP.

Vývoj naměřených koncentrací PAHs na observatoři Košetice v letech 1996 – 2000. V tabulce jsou uvedeny mediány celkových koncentrací v plynné fázi a aerosolu pro jednotlivé PAHs a pro sumu všech 16 sledovaných.

PAHs [ng.m ⁻³]	1996	1997	1998	1999	2000
Naftalen	1,5500	0,3500	0,2950	0,3420	0,4580
Acenaftýlen	0,1300	0,1800	0,0920	0,0730	0,0765
Acenaften	0,2300	0,1500	0,0745	0,1070	0,0800
Fluoren	3,2600	2,3500	1,3080	1,5025	1,1260
Phenanthren	7,6600	6,5400	3,5975	3,8985	3,5030
Anthracen	0,1800	0,2100	0,1010	0,0850	0,0605
Fluoranthren	1,9900	2,1600	1,3750	1,3460	1,0015
Pyren	1,1700	1,3700	0,7205	0,7575	0,5675
Benzo(a)anthracen	0,1200	0,1200	0,1120	0,1505	0,0610
Chrysen	0,2900	0,4800	0,2395	0,2710	0,1665
Benzo(b)fluoranthren	0,1300	0,2000	0,1850	0,2740	0,1205
Benzo(k)fluoranthren	0,0600	0,3700	0,1295	0,1500	0,0830
Benzo(a)pyren	0,0500	0,0800	0,0935	0,1350	0,0570
Indeno(123-cd)pyren	0,0700	0,2100	0,1280	0,2450	0,0655
Dibenz(ah)anthracen	0,0100	0,0200	0,0050	0,0250	0,0150
Benzo(ghi)perylene	0,0500	0,1300	0,1595	0,1945	0,0830
Suma 16 PAHs	18,31	13,94	9,05	9,82	7,55

1.4 Ministerstvo zdravotnictví

MZd ČR zajišťuje monitoring imisních koncentrací PAHs v rámci systému monitorování zdravotního stavu obyvatelstva podle Usnesení vlády ČR číslo 369 z roku 1991. Součástí tohoto monitoringu je i vlastní systém zabezpečení a řízení jakosti.

Vlastní odběry ovzduší realizují vybrané stanice HS od roku 1996. Systém procházel postupným vývojem, počet stanic se zvyšoval, přičemž stanice Benešov byla v roce 1998 vyřazena. V současné době je sledována na osmi lokalitách sada 12 PAHs:

stanice	měření	klasifikace + poznámky
Benešov – OHS	1997 – 1998	městská, pozad'ová; měření ukončeno
Brno – Černovice, Húskova	1996 – dosud	městská, pozad'ová
Hradec Králové – Sukovy sady	1999 – dosud	dopravní, městská
Karviná – OHS	1996 – dosud	dopravní, městská
Ostrava – Přívoz	2000 – dosud	městská, průmyslová; do 3.2001 pouze 8 c-PAHs
Plzeň – Roudná	1997 – dosud	předměstská, pozad'ová
Praha 10 – areál SZÚ, Šrobárova	1996 – dosud	městská, dopravní
Ústí nad Labem – KHS, Moskevská	1997 – dosud	městská, průmyslová
Žďár nad Sázavou	1996 – dosud	městská, pozad'ová

Výsledky shromažďuje a zpracovává SZÚ, data jsou dále poskytována do databáze ISKO spravované ČHMÚ.

Následující tabulka obsahuje mediány koncentrací jednotlivých sledovaných PAHs vždy za celé sledované období na každé z lokalit.

lokalita	Benešov	Brno	Hr. Králové	Karviná	Ostrava	Plzeň	Praha	Ústí n.L.	Žďár n.S.
PAHs [ng.m ⁻³]	1997 - 1998	1996 - 2000	1999 - 2000	1996 - 2000	2000	1997 - 2000	1996 - 2000	1997 - 2000	1996 - 2000
Fenantren	25,17	12,30	24,15	58,60	-	17,70	23,41	31,15	13,12
antracen	1,07	0,40	2,08	4,33	-	0,90	1,00	1,90	1,00
fluoranten	6,43	4,25	7,92	21,40	-	6,20	7,58	9,75	4,47
pyren	4,64	2,26	5,30	12,60	-	4,10	5,49	6,83	3,40
benzo(a)antracen	1,37	0,54	0,54	4,60	3,50	0,70	1,10	0,74	0,39
chrysen	1,80	0,78	0,85	2,70	4,00	1,40	1,60	1,76	0,74
benzo(b)fluoranten	1,17	0,65	0,45	3,61	4,40	1,00	1,37	0,90	0,40
benzo(k)fluoranten	1,25	0,22	0,21	1,70	2,20	0,50	1,09	0,50	0,20
benzo(a)pyren	0,90	0,39	0,32	2,60	3,50	0,80	0,87	0,80	0,30
dibenzo(a,h)antracen	0,14	0,05	0,15	0,50	0,60	0,10	0,18	0,16	0,20
benzo(g,h,i)perylene	0,94	0,11	0,62	1,40	4,30	1,00	0,91	1,10	0,49
indeno(1,2,3-cd)pyren	1,09	0,10	0,50	2,19	3,10	0,80	1,02	0,82	0,45
Suma 12 PAHs	49,06	22,90	42,23	110,00	-	35,70	45,57	53,40	25,04

1.5 RECETOX – TOCOEN & Associates

1.5.1 Zlínsko

Okres Zlín se stal pilotním projektem Výzkumného centra RECETOX v rámci dlouhodobé strategie sledování POPs v průmyslových regionech. První odběry pro posouzení kontaminace ovzduší ve zlínském regionu POPs proběhly v letech 1993/94 ve třech odběrových kampaních na 12 lokalitách. V roce 2001 bylo provedeno nové měření na třech lokalitách okresu Zlín. V roce 2002 byla zájmová oblast rozšířena na území celého Zlínského kraje, třídní odběrová kampaň pokryla pět lokalit ve větších městech regionu.

Následující tabulka shrnuje dosažené výsledky formou mediánů, vždy za celou odběrovou kampaň. Je zřejmé, že zatížení zlínské průmyslové aglomerace je výrazně vyšší, než zatížení celého kraje.

PAHs [ng.m ⁻³]	1993/94	2001	2002
Naftalen			5,11
Acenaftilen			7,13
Acenaften			1,42
Fluoren			10,53
Phenanthren			21,58
Anthracen			1,81
Fluoranthren			6,57
Pyren			4,83
Benzo(a)anthracen			0,99
Chrysen			1,66
Benzo(b)fluoranthren			1,83
Benzo(k)fluoranthren			0,71
Benzo(a)pyren	4,07	4,466	0,97
Indeno(123-cd)pyren			1,00
Dibenz(ah)anthracen			0,06
Benzo(ghi)perylene			1,01
Suma 16 PAHs	202,72	164,392	66,87

1.5.2 Beroun

V roce 2001 bylo zkoumáno celkové znečištění berounské kotliny, včetně koncentrací POPs v ovzduší. V rámci této studie proběhly na třech lokalitách tři týdenní odběrové kampaně (celkem bylo analyzováno 63 vzorků ovzduší). Souhrnné výsledky obsahuje následující tabulka:

Látka	Jednotky	Průměr	Medián	Minimum	Maximum	Spodní kvartil	Horní kvartil
Benzo(a)pyren	ng.m ⁻³	2,43	0,48	0,00	17,56	0,10	3,02
Suma PAHs	ng.m ⁻³	87,56	44,55	7,68	419,98	22,89	130,67

1.5.3 Další projekty

Pod záštitou konsorcia RECETOX – TOCOEN & Associated bylo prováděno vzorkování PAHs a jiných persistentních látek i na dalších lokalitách na území ČR (Mokrá, Vřesová aj.). Firmy, které získání těchto dat financovaly, však prozatím nedaly souhlas k jejich publikaci. Jedná se vesměs o menší soubory jednorázově měřených údajů, které nejsou, z hlediska tohoto projektu, nezbytné.

1.5.4 Literatura ke kapitole 1.

Projekt GA 1582/94: Sledování cizorodých organických látek na území hlavního města Prahy

Projekt VaV 520/1/97: Výzkum a vývoj vědeckých podkladů kvantifikace znečišťování ovzduší v ČR

Projekt VaV 520/6/99: Studie výskytu persistentních organických látek v ovzduší a jejich depozice na území České republiky

Projekt VaV 340/2/00: Vliv komplexních směsí látek ve znečištěném ovzduší na zdravotní stav rizikových populačních skupin

ČHMÚ (2001): Znečištění ovzduší na území České republiky v roce 2000. ČHMÚ, úsek ochrany čistoty ovzduší. Praha, 213 s.

Váňa, M., Holoubek, I. et al. (2001): Quality of the Natural Environment in the Czech Republic at the Regional Level (Results of the Košetice Observatory). Praha, ČHMÚ, 189 s.

2. MONITORING POPs VE VOLNÉM OVZDUŠÍ V ČR

2.1 Rozsah sledovaných látek

V rámci existujících monitorovacích programů POPs ve volném ovzduší jsou v současnosti sledovány následující skupiny látek:

PAHs (16 prioritních dle US EPA) – observatoř ČHMÚ Košetice

PAHs (16 prioritních dle US EPA, s výjimkou naftalenu, acenaftylenu, acenaftenu a fluorenu) – 8 stanic HS (Brno, Hradec Králové, Karviná, Ostrava, Plzeň, Praha, Ústí nad Labem a Žďár nad Sázavou)

PCBs (vybrané kongenery) – observatoř ČHMÚ Košetice

Chlorované pesticidy (DDTs, HCHs, HCB) – observatoř ČHMÚ Košetice

2.2 Územní vykrytí v rámci ČR

V rámci existujících monitorovacích programů PAHs je mezi devíti pravidelně sledovanými lokalitami sedm lokalit městských (středně až silně průmyslově a dopravně zatížené lokality v největších aglomeracích ČR, pouze lokalitu Žďár nad Sázavou lze považovat za méně znečištěnou), a jedna předměstská. Jedinou dlouhodobě sledovanou pozadovou lokalitou umístěnou v zemědělsko-lesní oblasti je observatoř ČHMÚ Košetice.

Aktuálně zcela chybí stanice v horských územích a v souvislých lesních oblastech (nejlépe na území některého NP či CHKO) a v intenzivně zemědělsky obhospodařovaných územích s řídkou obytnou zástavbou. Nakolik bude tento nedostatek napraven v rámci připravovaného monitoringu ČHMÚ bude zřejmé v průběhu roku 2003.

2.3 Možnosti koordinace monitoringu POPs

Sledování PAHs v rámci HS probíhá v současnosti na již výše uvedených osmi stanicích v ČR, a to každý šestý den (vyjma poruch a údržby odběrového zařízení). Odběry ovzduší pro analýzu PAHs a dalších sloučenin (PCBs, chlorovaných pesticidů) na observatoři ČHMÚ Košetice zajišťované ČHMÚ ve spolupráci s výzkumným centrem RECETOX probíhají vždy ve středu od 08:00. Oba programy pracují s 24-hodinovým odběrovým cyklem a rovněž metody analytického stanovení jsou obdobné. Vykazováno je 16 prioritních PAHs dle US EPA (pro lokalitu Košetice). Výsledky HS neobsahují těkavé PAHs z této skupiny, tedy naftalen, acenaftylen, acenaften a fluoren, u nichž se předpokládá nízká účinnost zachytu na používaných PUF filtrech.

Lze předpokládat, že připravovaný monitoring PAHs v síti ČHMÚ bude koncipován obdobně, jako předchozí dva. Plná koordinace těchto tří monitorovacích programů je nejen technicky možná, ale z hlediska plné kompatibility dat, i nezbytná. To se týká jak metodiky odběrů a analytického stanovení, tak i frekvence odběrů. Všechny tyto parametry by také měly být v souladu s dalšími existujícími monitorovacími programy (EMEP atd.).

DÚ02

SLEDOVÁNÍ VYBRANÝCH SKUPIN LÁTEK V PŘÍZEMNÍ VRSTVĚ OVZDUŠÍ NA MODELOVÝCH LOKALITÁCH

Ivan Holoubek, Jiří Kohoutek, Jiří Novák, Jan Leníček

Obsah:

1.	Sledování vybraných skupin látek v přízemní vrstvě ovzduší na modelových lokalitách	13
1.1	Úvod	13
1.2	Odběrová kampaň léto 2002	13
1.3	Použitá odběrová technika	15
1.4	Odběrové lokality	16
1.4.1	Ústí nad Labem	16
1.4.2	Košetice	17
1.4.3	Červenohorské sedlo	18
1.4.4	Karviná	20
1.5	Standardní operační postupy	21
1.5.1	Analýza karbonylových sloučenin	21
2.	Zpracování dat	27
2.1	Polétavý prach, frakce PM ₁₀ a PM _{2,5}	27
2.2	Těkavé organické látky (VOCs)	28
2.3	Frakcionace, PAHs a jejich deriváty	28
2.3.1	Alifatické uhlovodíky	29
2.3.2	Alifatické kyseliny	29
2.3.3	Basické látky	30
2.3.4	Shrnutí a komentář naměřených hodnot	30
2.3.5	Literatura pro kapitulu 2.3	33
2.4	Karbonylové sloučeniny (aldehydy)	34
3.	Závěry a doporučení	34

1. SLEDOVÁNÍ VYBRANÝCH SKUPIN LÁTEK V PŘÍZEMNÍ VRSTVĚ OVZDUŠÍ NA MODELOVÝCH LOKALITÁCH

1.1 Úvod

Cílem dílčího úkolu DÚ 02 je odběr a analýza reálných vzorků ovzduší s rozlišením antropogenními vlivy silně narušeného prostředí a volné krajiny. Pro vlastní umístění odběrových míst se využívá stávající imisní monitorovací sítě. Získané údaje jsou doplněny o sledování meteorologických parametrů ve spolupráci s ČHMÚ a dalšími institucemi.

V rámci druhého roku řešení projektu byly i nadále sledovány polycyklické aromatické uhlovodíky (PAHs), karbonylové sloučeniny (aldehydy), volatilní organické látky (VOCs), terpeny a další látky související s výskytem fotochemického smogu na vybraných modelových lokalitách charakterizujících různá prostředí – horskou oblast, požadovnou zemědělsko-lesní oblast a městskou oblast s průmyslovým impaktem (města střední velikosti).

V tomto roce byl již systém QA/QC celého projektu téměř stabilizován. Ke změně standardního operačního postupu došlo pouze pro analýzu aldehydů tak, aby byly zohledněny poznatky získané v prvním roce řešení projektu.

1.2 Odběrová kampaň léto 2002

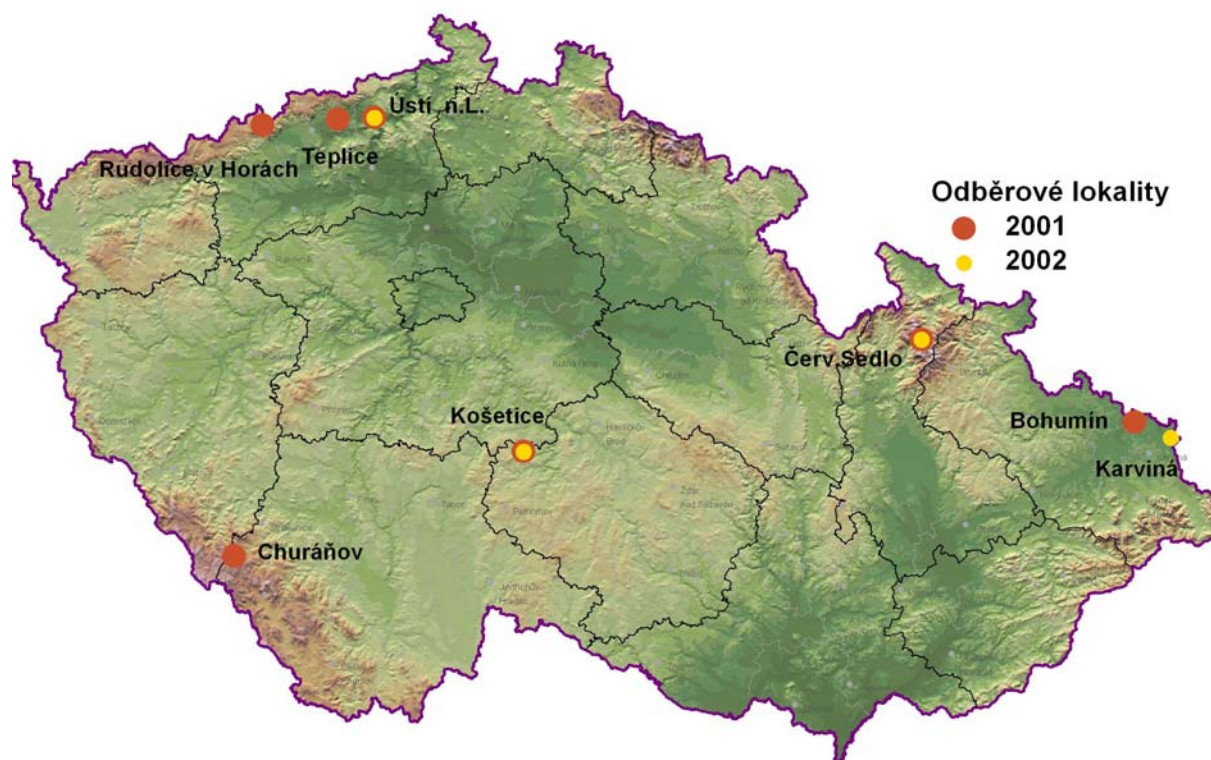
Po dohodě se zadavatelem projektu (MŽP) byla, vzhledem k dílčímu krácení finančních prostředků, odběrová kampaň naplánována jako desetidenní s termínem realizace v letních měsících. Tato desetidenní kampaň byla z důvodu nepřízně počasí operativně rozdělena na dvě pětidenní (12.7. – 17.7.2002 a 26.7. – 31.7.2002). Díky tomu se podařilo realizovat většinu odběrů ve dnech s minimálním množstvím srážek a dlouhou dobou trvání slunečního svitu, což je nezbytný předpoklad zachytu prekurzorů ozonu a dalších látek, na něž je projekt zaměřen.

Vzorkování PAHs a jejich derivátů, VOCs a prašnosti bylo prováděno ve 24-hodinových cyklech (zahájení odběrů v 08:00, výměna filtrů následujícího dne probíhala rovněž od 08:00). U aldehydů byl, na základě zkušeností z předchozího roku, zvolen 4-hodinový odběrový cyklus, což umožnilo sledovat denní variace koncentrací těchto škodlivin s předpokládanou vazbou na koncentrace přízemního ozonu.

Rovněž s ohledem na možnosti financování bylo dohodnuto snížení počtu odběrových lokalit z původních sedmi v roce 2001 (Ústí nad Labem, Teplice, Bohumín, Košetice, Červenohorské sedlo, Rudolice, Churáňov) na čtyři (Ústí nad Labem, Košetice, Červenohorské sedlo, Karviná). Tři z vybraných lokalit byly sledovány již v prvním roce řešení projektu, lokalita Bohumín byla nahrazena Karvinou (obdobný charakter zatížení, nižší finanční náklady).

Vlastní odběrová kampaň byla detailně připravena na poradách zástupců všech zúčastněných laboratoří. Obdobně jako v roce 2001 byla diskutována a technicky zajištěna dostupnost odběrové i analytické techniky. Koordinace odběrů vzorků a stanovení aldehydů bylo zajištěno TOCOEN, s.r.o. Stanovení VOCs a terpenů včetně čištění kanystrů provedla OHS Karviná, vážení filtrů PM_{2,5} a PM₁₀ proběhlo v laboratořích ČHMÚ Praha. Stanovení extrahovatelné organické hmoty (EOM), frakcionace směsných vzorků a analýzy PAHs, kyselé, neutrální a bazické frakce byly provedeny KHS Ústí nad Labem.

Mapa odběrových lokalit sledovaných v letech 2001 a 2002



1.3 Použitá odběrová technika

Pro odběry PAHs byla použita velkoobjemová čerpadla PS-1 (výrobce Graseby-Andersen, USA). V jejich odběrových hlavících byly umístěny dva filtry – polyuretanový filtr (PUF) a křemenný filtr (quartz). Křemenný filtr slouží k zachycení prašných částic s polutanty sorbovanými v tuhé fázi, PUF zachytí polutanty přítomné ve fázi plynné. Odběry byly prováděny na základě US EPA metodiky TO-13.



Pro vzorkování volatilních organických látek (VOCs) do summa pasivovaných nerezových kanistrů byla použita čerpadla AVOCS (Automated Volatile Organic Compounds Sampler; výrobce Graseby-Andersen, USA). Odběry byly prováděny na základě US EPA metodiky TO-14.



Dále bylo na lokalitách umístěno čerpadlo VAPS (Versatile Air Pollutant Sampler; výrobce URG, USA) pro odběr polévatého prachu ve frakcích PM_{10} a $PM_{2.5}$. Obě frakce byly zachycovány na teflonových filtrech a kvantifikovány metodou diferenčního vážení. Ve zbývajícím větví vzorkovacího modulu pro odběr frakce $PM_{2.5}$ byly umístěny PUF a quartz filtr na nichž bude po sloučení extraktů zkušebně provedena analýza genotoxického potenciálu.



Pro odběr karbonylových sloučenin (aldehydů) bylo použito čerpadlo M 401 s mokrým plynoměrem. Záchyt probíhal na speciálních trubičkách plněných silikagelem s 2,4-dinitrofenylhydrazinem (LpDNPH S10; Supelco, USA) s předřazeným ozonovým scrubberem (LpDNPH Ozone Scrubber) od téhož výrobce.

1.4 Odběrové lokality

Odběrová kampaň v roce 2002 proběhla na čtyřech modelových lokalitách. Snížení jejich počtu proti prvnímu roku řešení projektu bylo provedeno výběrem na základě podobnosti, tedy tak, aby byla zachována zvolená skladba lokalit charakterizující různá prostředí – horskou oblast, pozadřovou zemědělsko-lesní oblast a městskou oblast s průmyslovým impaktem.

1.4.1 *Ústí nad Labem*

Zeměpisné souřadnice:	50° 39' 53,22" sš; 14° 01' 36,09" vd
Nadmořská výška:	172 m
Umístění:	laboratoře KHS, Pasteurova ulice, Ústí nad Labem
Terén:	střední část povlnného svahu (do 8 %)
Krajina:	zástavba, převážně průmyslem užívané plochy
Reprezentativnost:	okrskové měřítko (0,5 až 4 km)



Popis lokality:

Odběrové místo leží asi 1 km severozápadně od středu města ve střední části povlnného svahu provětrávaného údolí, na okraji zelené plochy v areálu Masarykovy nemocnice, v bezprostřední blízkosti budovy laboratoří KHS. Budova je třípodlažní, zapuštěná do terénu tak, že hlavní vstup do budovy na severní straně je v úrovni druhého podlaží. Výška budovy je v tomto místě 8 m, šířka 15 m, délka 37 m. Asi 1,5 m severně a 1,0 m západně od rohu budovy je umístěna buňka s automatickými analyzátoři ovzduší. Buňka má rozměry 1,8 m x 3,5 m x 2,3 m (š x d x v). Na západní straně buňky je oplocení z drátěného pletiva o rozměrech 2,5 m x 3,5 m x 2,3 m podepřené v rozích ocelovou konstrukcí. Tento prostor je vydlážděn betonovými dlaždicemi. Asi 6 m severně je příjezdová komunikace k hlavnímu vchodu do budovy, kde přijíždějí vozidla se vzorky. Jejich počet se pohybuje mezi 2 – 10 denně. Nejbližší veřejná komunikace probíhá severojižním směrem 32 m východně od buňky.

Zde projíždí cca 100 vozidel denně. V okruhu přibližně 100 m jižně, západně a severně nejsou žádné další veřejné komunikace. Nejbližší 5ti podlažní budova leží asi 25 m severozápadně od buňky, nejbližší stromy pak přibližně 20 m na sever od buňky.

V buňce jsou umístěny automatické analyzátory na SO₂, ozon, NO_x, polévatý prach. Tyto analyzátory jsou napojeny na manifold, který je vyveden z buňky na západní straně, jeho horní konec sahá 1,3 m nad střešku buňky. Volatilní látky byly odebírány právě přes tento manifold. Ostatní odběrová zařízení byla umístěna v oploceném prostoru. Cca 1,2 m od stěny buňky byla umístěna kovová konstrukce se stříškou, kde byly přívodní trubice k VAPS a odběrová média pro odběr karbonylových sloučenin. Tyto přívodní trubice byly ve výšce 1,6 m nad terénem. Asi 2 m od stěny buňky bylo umístěno velkoodběrové zařízení pro odběr semivolatilních látek (viz foto).

1.4.2 Košetice

Zeměpisné souřadnice: 49° 34' 22.00" sš; 15° 04' 49.00" vd
 Nadmořská výška: 534 m
 Umístění: observatoř ČHMÚ Košetice, okres Pelhřimov
 Terén: horní část povlného svahu (do 8 %)
 Krajina: zemědělská půda, převažuje orná půda
 Reprezentativnost: regionální a globální měřítko (stovky až tisíce km)



Základní klimatologické informace:

průměrná teplota vzduchu	7,1 °C
roční úhrn srážek	621 mm
sluneční svit	1800 hod.

Popis lokality:

Odběrové místo leží ve volné krajině na travnaté ploše uvnitř oploceného areálu stanice. Nachází se cca 100 m V od vrcholu kopce, 30 m Z od budovy stanice a 3 m od dvou kontejnerů AIM. Celková situace je patrná z letecké fotografie. K budově stanice vede příjezdová komunikace s minimálním pohybem vozidel. Nejbližší veřejná komunikace je vzdálena cca 1 km V.

V kontejneru AIM jsou umístěny analyzátory na SO₂, ozon, CO, NO_x, poléťavý prach a PM 10. Odběrová zařízení - VAPS, M 401 + mokrý plynoměr (aldehydy), AVOCS, PS-1 (HI-VOL) - byla umístěna 3 m Z od jeho stěny směrem k vrcholu kopce.



Zdroje:

- v těsné blízkosti stanice se nenacházejí žádné významné zdroje emisí,
- osobní doprava na stanici (řádově do deseti aut denně),
- pojezd zemědělských strojů po okolních pozemcích (popř. jimi způsobená prašnost),
- lokální topeniště v okolních vesnicích (vzdálenost cca 1-2 km).

1.4.3 Červenohorské sedlo

Zeměpisné souřadnice: 50° 07' 18" sš; 17° 09' 25" vd
 Nadmořská výška: 1013 m
 Umístění: mobilní stanice Ekotoxa Opava, Červenohorské sedlo
 Terén: svah se SSZ expozicí
 Krajina: členitý horský terén
 Reprezentativnost: regionální měřítko

Popis lokality:

Stanice se nachází na pravém spodním okraji sjezdovky v blízkosti spodní stanice vleku. V její bezprostřední blízkosti není budova, jednotlivý strom ani les, který by převyšoval odběrové sondy (viz foto). Sjezdovka je krytá trvalým travním porostem, dále pak kultura smrku, ve vzdálenosti 200 m začíná malý komplex zapojeného lesa ve věku 40 let.

Měřicí stanice je sice umístěna v pozadové lokalitě s ohledem na výši koncentrací SO₂, koncentrace NO_x však mohou být ovlivněny liniovým zdrojem, který představuje silnice spojující města Šumperk a Jeseník.



Zdroje:

- v blízkosti měřicího místa je několik rekreačních budov které jsou vybaveny kotli na tuhá paliva,
- SSZ směrem je poměrně frekventovaná komunikace,
- lokální topeniště asi 300-500 m (ojediněle),
- významným zdrojem je dálkový přenos polutantů ze Šumperské kotliny, existuje zde i reálný předpoklad dálkového přenosu z východních Čech a zahraničních zdrojů (Otmuchovská průmyslová aglomerace v Polsku).

1.4.4 Karviná

Zeměpisné souřadnice:	49° 51' 32" sš; 18° 33' 28" vd
Nadmořská výška:	230 m
Umístění:	měřicí místo je totožné se stacionární manuální měřicí skříní Karviná, třída Těřeškovové (ISKO 517)
Terén:	rovina, velmi málo zvlněný terén
Krajina:	zástavba, převážně obytné plochy
Reprezentativnost:	okreskové měřítko (0,5 až 4 km) – cca 70 % města

Popis lokality:

Stanice je umístěna u hlavní silnice procházející sídlištěm ve středu města. S ohledem na zatížení dopravou se jedná o typickou dopravní stanici. Frekvence dopravy 10 tis. aut / 24 hodin. V těsné blízkosti odběrového místa je hlavní budova OHS Karviná (viz foto), v širším okolí jsou nižší stromy a panelové domy (5.pater). Silnice není obklopena vysokými domy v nejbližším okolí (nejedná se o uliční kaňon).



Zdroje:

- lokální topeniště, asi 200-500 m od stanice se nachází domková čtvrť,
- rozhodující místní zdroje znečištění ovzduší: Elektrárna Dětmárovice, některé šachty OKD, Kovona Karviná, Jakl Karviná,
- významným zdrojem je dálkový přenos polutantů z Ostravy a Třince,
- největší zátěž je z dopravy.

1.5 Standardní operační postupy

Shrnutí všech SOP podle nichž probíhalo vzorkování a následné analýzy sledovaných polutantů bylo provedeno v závěrečné zprávě tohoto projektu za rok 2001. Tato kapitola proto obsahuje pouze ty operační postupy, u nichž došlo na základě prvního roku řešení projektu k významnějším změnám.

1.5.1 Příprava vzorku a HPLC stanovení karbonylových sloučenin

I. Přehled analytů

Eluční pořadí	Analyt		CAS No.	Použitá zkratka
1	Formaldehyd	methanal	50-00-0	FA
2	Acetaldehyd	ethanal	75-07-0	AA
3	Aceton	2-propanon	67-64-1	AON
4	Akrolein	propenal, akrylaldehyd	107-02-8	AEIN
5	Propionaldehyd	propanal	123-38-6	PA
6	Krotonaldehyd	2-butenal, methylakrolein	4170-30-3	KA
7	Butyraldehyd	butanal	123-72-8	BUA
8	Benzaldehyd		100-52-7	BA
9	i-valeraldehyd	3-methylbutanal	590-86-3	IVA
10	Valeraldehyd	pentanal	110-62-3	VA
11	o-tolualdehyd	2-methylbenzaldehyd	529-20-4	oTA
12	m-tolualdehyd	3-methylbenzaldehyd	620-23-5	mTA
13	p-tolualdehyd	4-methylbenzaldehyd	104-87-0	pTA
14	Hexaldehyd	hexanal, kaproaldehyd	66-25-1	HA
15	2,5-dimethylbenzaldehyd	isoxylaldehyd	5779-94-2	2,5-DMBA

II. Princip

Odběrová trubička s karbonylovými sloučeninami zachycenými ve formě jejich 2,4-dinitrofenylhydrazonových derivátů je eluována acetonitrilem. Eluát je odpařen pod proudem dusíku a odparek je poté rozpuštěn v malém objemu acetonitrilu. Alikvot vzorku je nastříknut na HPLC kolonu malého průměru a karbonylové sloučeniny jsou po gradientové separaci fotometricky detekovány a kvantifikovány.

Upozornění:

- 1) Po otevření odběrových trubiček a při následné manipulaci s nimi musí být kontakt trubiček a eluátů s atmosférou co nejkratší. Eluce probíhá volně, bez prosávání vzduchu přes trubičku.
- 2) Manipulaci s trubičkou a s eluátem je nutno provádět v čistém prostředí nekontaminovaném karbonylovými sloučeninami.
- 3) Dusík používaný při eluci odběrových trubiček jako ochranná atmosféra a pro odpařování eluátů musí být čištěn průchodem přes 2 kolonky plněné silikagekem impregnovaným 2,4-dinitrofenylhydrazinem (LpDNPH S10, Supelco).
- 4) U vzorků, které nebyly při odběru chráněny před vzdušnou vlhkostí, případně i před ozonem (zvlhnutí jodidu draselného v ochranné patronce), dochází po eluci odběrových kolonek k vysrážení tuhé fáze žluté až oranžové barvy. Výsledky analýz těchto vzorků nelze považovat za hodnověrné.

III. Vybavení

- mrazák (-18 °C)
- ultrazvuková lázeň (Sonorex RK106, Bandelin, Německo)

- kapalinový chromatograf HP 1050 (kvarterní čerpadlo, programovatelný autosampler, fotometrický detektor s diodovým polem) s termostatem kolon HP 1100 a HP ChemStation A.07.01 (vše Hewlett-Packard, Německo)
- HPLC kolona Supelcosil LC-18, 250 x 2,1 mm vnitř. průměru plněná silikagelem s vázanou oktadecylovou fází o velikosti částic 3 µm (Supelco, USA)
- předkolona Supelguard LC-18, 20 x 2,1 mm vnitř. průměru, plněná stejným materiálem jako HPLC kolona – velikost částic výrobce nespecifikuje (Supelco, USA)
- odběrové trubičky obsahující silikagel s 2,4-dinitrofenylhydrazinem pro stanovení obsahu karbonylových sloučenin v laboratorním blanku a určení výtěžnosti (LpDNPH S10, Supelco, USA)
- certifikovaný standardní roztok derivátů karbonylových sloučenin s 2,4-dinitrofenylhydrazinem, roztok v acetonitrilu o koncentraci 15 µg/ml každého analytu (TO11/IP6A Carbonyl-DNPH Mix, Supelco, USA)
- vzduch technický pro ovládání nástřikového ventilu autosampleru
- helium čistoty 5.5 pro odplynění mobilní fáze
- dusík čistoty 4.8 dočištěný průchodem přes 2 odběrové trubičky se silikagelem impregnovaným 2,4-dinitrofenylhydrazinem
- EPA vialky, objem 20 ml
- fólie Seal-View (Norton Performance Plastics, USA)
- autosamplerové vialky, objem 2 ml
- skleněné Pasteurovy pipety, délka 150 mm
- stříkačky Hamilton, objem 25 µl a 1000 µl
- acetonitril, čistota pro HPLC gradient (ChromaSolv, Riedel-deHaën, Německo)
- voda pro HPLC připravovaná v zařízení Simplicity 185 (Millipore, USA)
- tetrahydrofuran, čistota pro HPLC (Lab-Scan, Irsko)

IV. Parametry HPLC metody

IV.1 Gradientová eluce

složky mobilní fáze

složka A: voda / acetonitril 95:5 v/v
složka B: acetonitril
složka C: tetrahydrofuran

průběh gradientu

Čas (min)	% A	% B	% C
0,0	62	30	8
30,0	42	50	8
40,0	52	40	8
65,0	42	50	8
80,0	42	50	8

doba analýzy: 80 min
ekvilibrace kolony po ukončení analýzy: 12 min, složka A
celková doba jednoho cyklu: 92 min

průtok: 0,20 ml/min

IV.2 Velikost nástřiku: 7,2 µl roztoku derivátů v acetonitrilu

IV.3 Teplota kolony: 20 ± 0,8 °C (laboratorní)

IV.4 Fotometrická detekce

stanovení při vlnové délce 374 ± 35 nm
referenční vlnová délka 585 ± 29 nm
registrace spekter v rozsahu od 230 do 600 nm

IV.5 Provozní charakteristiky metody

IV.5.1 Linearita kalibračního vztahu a pracovní rozsah, mez detekce a mez stanovitelnosti

Kalibrace byla provedena na 10 kalibračních roztoků připravených ředěním certifikovaného standardu acetonitrilem v koncentračním rozsahu 0,03 až 15 µg/ml (0,030; 0,052; 0,0977; 0,202; 0,375; 0,900; 2,100; 3,900; 7,950 a 15,000 µg/ml). V tomto rozsahu byla také ověřována linearita kalibračních závislostí. Pracovní rozsah je dán mezí stanovitelnosti jednotlivých analytů a nejvyšší dostupnou testovanou koncentrací, tj. 15 µg/ml.

Eluční pořadí	Analyt	Korelační koeficient ¹	Směrnice ¹ (plocha·ml/ng)	LOD ² (ng/ml)	LOQ ² (ng/ml)
1	formaldehyd	0,99999	0,5665	39,4	65,7
2	acetaldehyd	0,99999	0,4449	52,4	87,3
3	aceton	0,99997	0,4385	49,6	82,6
4	akrolein	1,00000	0,3401	64,3	107,2
5	propionaldehyd	0,99999	0,3499	66,0	110,0
6	krotonaldehyd	0,99998	0,3574	61,7	102,8
7	butyraldehyd	0,99999	0,2812	88,8	147,9
8	benzaldehyd	1,00000	0,2560	91,9	153,2
9	i-valeraldehyd	0,99999	0,2443	131,7	219,5
10	valeraldehyd	0,99990	0,2363	149,0	248,4
11	o-tolualdehyd	0,99998	0,2040	315,1	525,2
12	m-tolualdehyd	0,99479	0,1087	298,1	496,8
13	p-tolualdehyd	0,99984	0,3155	181,7	302,8
14	hexaldehyd	0,99999	0,1889	293,0	488,4
15	2,5-dimethylbenzaldehyd	0,99998	0,1914	236,3	393,8

1. Hodnoty pro kalibrační přímku procházející počátkem.

2. Hodnoty LOD (poměr S/N=3) a LOQ (S/N=5) stanoveny při koncentrační hladině 97,5 ng/ml. Úroveň šumu N=0,09746 mAU určena metodou ASTM (ASTM E 685-93, American Society for Testing and Materials).

IV.5.2 Výtěžnost metody

Výtěžnost metody byla určena na základě osmi paralelních experimentů s odběrovými trubičkami, které byly těsně před elucí obohaceny 25 µl roztoku o koncentraci 15 µg/ml (certifikovaný standard).

Eluční pořadí	Analyt	Výtěžnost ¹ (%)	s ¹ (%)
1	formaldehyd	99,8	16,0
2	acetaldehyd	95,2	7,6
3	aceton	107,9	9,6
4	akrolein	75,5	22,6
5	propionaldehyd	90,9	10,4
6	krotonaldehyd	95,0	14,8
7	butyraldehyd	90,6	7,8
8	benzaldehyd	92,8	7,6
9	i-valeraldehyd	81,8	7,2
10	valeraldehyd	90,2	6,5
11	o-tolualdehyd	92,9	9,3
12	m-tolualdehyd	93,5	9,5
13	p-tolualdehyd	92,8	10,0
14	hexaldehyd	95,4	11,5
15	2,5-dimethylbenzaldehyd	91,6	8,5

1. Průměrná hodnota výtěžnosti a odhad směrodatné odchylky průměru.

IV.5.3 Úroveň laboratorního blanku a rozlišení sousedních piků

Obsah analytů v laboratorním blanku a RSD těchto hodnot byly stanoveny na základě čtyř paralelních experimentů s neexponovanými odběrovými trubičkami, které byly zpracovány stejným způsobem jako vzorky. Hodnoty rozlišení R_s byly zjištěny z chromatogramů zředěných roztoků certifikovaného standardu.

Eluční pořadí	Analyt	Obsah v labor. blanku ¹ (ng)	RSD ² (%)	R_s
1	formaldehyd	193,3	3,37	/
2	acetaldehyd	138,1	6,13	5,62
3	aceton	1247,7	7,4	6,52
4	akrolein	NF	/	1,72
5	propionaldehyd	15,2	2,63	2,11
6	krotonaldehyd	NF	/	5,84
7	butyraldehyd	16,4	2,63	3,24
8	benzaldehyd	44,7	1,51	4,14
9	i-valeraldehyd	NF	/	3,67
10	valeraldehyd	36,2	3,05	1,46
11	o-tolualdehyd	NF	/	2,26
12	m-tolualdehyd	NF	/	/
13	p-tolualdehyd	NF	/	5,92
14	hexaldehyd	133,6	5,80	4,92
15	2,5-dimethylbenzaldehyd	NF	/	1,08

Průměrné hodnoty ze tří stanovení.

Relativní směrodatná odchylka průměru.

V. Pracovní postup

- 1) Uzavřené odběrové trubičky v transportním balení temperujeme po vyjmutí z mrazáku po dobu 30 min na teplotu laboratoře. Vzorky z lokality a příslušný terénní blank zpracováváme vždy současně.
- 2) Trubičky postupně vybalujeme a bezprostředně po odstranění koncových uzávěrů eluujeme čtyřmi dávkami po 1 ml acetonitrilu. Eluát je jímán do 20 ml vialek. Eluce probíhá samovolně, bez prosávání. Eluci provádíme pod ochrannou atmosférou dusíku, který je přiváděn jednak do horního ústí SPE kolonky nad hladinu rozpouštědla a jednak do vialky s eluátem.

Veškerou manipulaci s otevřenými trubičkami a eluátem je nutno provádět v čistém prostředí nekontaminovaném karbonylovými sloučeninami. Kontakt otevřených trubiček a eluátů s atmosférou musí být co nejkratší.
- 3) Pasteurovou pipetou zavádíme nad hladinu eluátu mírný proud dusíku a odpaříme jej do poslední kapky.
- 4) K odparku přidáme 0,8 ml acetonitrilu a zkumavku uzavřeme krycí fólií. Odparek rozpustíme a ponoříme vialku na 5 min do ultrazvukové lázně.
- 5) Roztok převedeme do vialky k HPLC analýze a vialku ihned uzavřeme.
- 6) Vzorky k HPLC analýze skladujeme v mrazáku při teplotě $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$.

VI. Kontrolní vzorky

Slepý nástřik (gradientový blank)

Zařazujeme pro kontrolu **čistoty chromatografického systému** na začátek sekvence ve dvou nebo třech opakováních a poté jednou po každých 15-ti nástřicích vzorků a standardů nebo na konci sekvence. Na chromatogramech registrovaných při vlnové délce $374 \pm 35\text{ nm}$ by neměly být nalezeny žádné píky interferentů.

Zředěný roztok certifikovaného standardu

Standardní roztok na koncentrační úrovni odpovídající přibližně předpokládané koncentraci analytů ve vzorcích zařazujeme na začátek sekvence po slepých nástřicích a poté po každých osmi nástřicích vzorků. **Kvantifikace** analytů by neměla vykazovat ve srovnání s teoretickými hodnotami odchylky větší než 10 % rel. **Rozlišení** kritických dvojic analytů, tj. m- a p-tolualdehydu a o- a m-tolualdehydu nesmí klesnout pod hodnoty 0,50 a 1,1.

Složení komponenty A mobilní fáze se v průběhu několikahodinové sekvence mírně mění v důsledku použitého způsobu odplynování mobilní fáze, při kterém dochází ke stripování organických modifikátorů heliem. Změny složení mobilní fáze se projeví zvyšováním **retence** všech analytů. V průběhu sekvence je proto nutno monitorovat posun retenčních časů a při vyhodnocování chromatogramů vzorků provádět korekci retenčních časů analytů v kalibrační tabulce na nástřik standardu, který byl v sekvenci zařazen nejbližší, aby nedocházelo k chybné identifikaci analytů ve vzorcích. Ve sporných případech lze identifikaci podpořit porovnáním spekter analytu naměřených při analýzách vzorku a standardního roztoku.

Laboratorní blank

Laboratorní blank je připraven a analyzován pro každou zpracovávanou sadu vzorků.

Terénní blank

Terénní blank je odebírán a analyzován společně se vzorky z dané lokality. Terénní blanky by měly být při déletrvajících odběrových kampaních odebírány nejméně jednou za tři dny nebo vždy jeden blank na 20 vzorků.

Výtěžnost

Výtěžnost je kontrolována zařazením obohaceného vzorku po analýze každých 15 vzorků nebo po intervalu delším než tři dny. Zjištěné hodnoty jsou monitorovány pomocí regulačního diagramu.

VII. Výpočet

Hodnoty laboratorního blanku naměřené současně s danou sérií vzorků se **odečítají**, nelze je zanedbat. Platí pro zpracování dat (odběry, terénní blanky) i pro sledování výtěžnosti.

Postup:

- odečtení hodnot laboratorního blanku
- případné záporné hodnoty koncentrací nalezených HPLC analýzou označit jako NF (not found)
- srovnání hodnot s mezí detekce metody (trojnásobek šumu určeného dle ASTM), hodnoty nižší než mez detekce označit <LOD
- srovnání hodnot s mezí stanovitelnosti metody (pětinásobek šumu určeného dle ASTM), hodnoty nižší než mez stanovitelnosti označit <LOQ
- přepočet koncentrací na ng analytů ve vzorku ($c \text{ (ng/ml)} \cdot V \text{ (ml)} = c \cdot 0,8$)
- hodnoty pro terénní blank ponechat v této podobě (ng na odběrovou trubičku) a sledovat jejich trendy
- hodnoty v ng nalezené pro jednotlivé odběry podělit objemem odebraného ovzduší v m^3

VIII. Literatura

1. Monitoring Carbonyls in Air Using the LpDNPH S10 Cartridge with Analysis by HPLC, Application Note 92, Supelco T396092A, Sigma-Aldrich 1996.
2. LpDNPH S10, S10x, S10L Cartridges, Product Specification, Supelco T495028B, Sigma-Aldrich 1997.

2. ZPRACOVÁNÍ DAT

V prvních dvou letech řešení projektu byly jednotlivými spolupracujícími organizacemi analyzovány následující počty vzorků:

2001

TOCOEN, s.r.o.	karbonylové sloučeniny (aldehydy) – 56 vzorků
ČHMÚ Praha	PM _{2,5} a PM ₁₀ – 98 vzorků
KHS Ústí nad Labem	PAHs – 7 směsných vzorků, frakcionace – 49 vzorků
OHS Karviná	VOCs, terpeny – 50 vzorků
OHS Teplice	anorganické ionty – 49 vzorků

2002

TOCOEN, s.r.o.	karbonylové sloučeniny (aldehydy) – 252 vzorků
ČHMÚ Praha	PM _{2,5} a PM ₁₀ – 80 vzorků
KHS Ústí nad Labem	PAHs – 4 směsné vzorky, frakcionace – 40 vzorků
OHS Karviná	VOCs, terpeny – 42 vzorků

Všechny již dostupné výsledky z těchto analýz jsou shrnuty do tabulek a grafů v následujících kapitolách.

2.1 Polétavý prach, frakce PM₁₀ a PM_{2,5}

Polétavý prach je dlouhodobě sledovaným faktorem znečištění ovzduší. Jedná se o složitou polydisperzní směs částic přítomných v atmosféře, jejichž velikost se pohybuje od několika nanometrů až do 0,5 mm. Tyto částice jsou tvořeny organickými i anorganickými látkami a mohou být jak antropogenního, tak přírodního původu. Nejvýznamnějším kritériem pro dělení částic je jejich velikost (aerodynamický průměr d_{ae}) a s ní spojené charakteristické vlastnosti jednotlivých frakcí.

Frakce PM_{2,5-10} ($2,5 \text{ } \mu\text{m} < d_{ae} < 10 \text{ } \mu\text{m}$) – hrubá, inhalovatelná frakce. Částice této velikosti již nejsou zachycovány v horních cestách dýchacích, pronikají jimi a deponují se na sliznici v oblasti průdušnice (tracheobronchiální frakce). Jejich zdrojem v přírodě je větrná eroze, pyl, spóry a mikroorganismy, z antropogenních zdrojů jsou nejvýznamnější víření průmyslových prachů ze silnic, těžby, výstavby a spalování olejů a uhlí. Nejvýznamnější součástí této frakce jsou minerální částice.

Frakce PM_{2,5} ($d_{ae} < 2,5 \text{ } \mu\text{m}$) – jemná, respirabilní frakce. Tyto částice jsou schopny pronikat až do plicních sklípků (alveolární frakce). Z ní může být dále vyčleněna frakce PM_{1,0} ($d_{ae} < 1 \text{ } \mu\text{m}$) – ultrajemná respirabilní frakce. Přírodním zdrojem jemné frakce mohou být například lesní požáry, z antropogenních zdrojů jsou to chemická výroba, všechny spalovací a vysokoteplotní procesy. Doba setrvání v atmosféře se u jemné frakce pohybuje v řádu dnů až týdnů, což umožňuje její dálkový transport na vzdálenost stovek až tisíců kilometrů. Velký měrný povrch částic a vysoký obsah organického uhlíku v této frakci jsou příčinami vyššího obsahu sorbovaných škodlivin (např. PAHs) a vytvářejí vhodné podmínky pro průběh atmosférických transformačních (degradačních i syntetických) reakcí.

Nařízením vlády č. 350/2002 Sb. jsou stanoveny imisní limity pro frakci PM_{10} , která je součtem výše popsaných frakcí $PM_{2,5-10}$ a $PM_{2,5}$. Samostatné posuzování úrovně znečištění frakcí $PM_{2,5}$ se provádí pouze v případě technické dostupnosti odpovídajících přístrojů.

Koncentrace poléťavého prachu byly stanovovány diferenčním vážením teflonových filtrů pro frakce $PM_{2,5-10}$ a $PM_{2,5}$. Součtem pak byla zjištěna jeho koncentrace ve frakci PM_{10} . Zjištěné hodnoty za rok 2001 a 2002 jsou uvedeny v tabulkách [2.1.1](#) a [2.1.2](#). Z tabulek je zřejmé, že koncentrace frakce $PM_{2,5}$ je až na výjimky výrazně vyšší než frakce $PM_{2,5-10}$. To je pochopitelné vzhledem jak k delší době setrvání menších částic v atmosféře, tak k vyššímu významu antropogenních zdrojů u frakce $PM_{2,5}$.

Koncentrace frakce PM_{10} zjištěné za rok 2001 ve městech jsou zhruba na úrovni letních koncentrací PM_{10} zjištěných v rámci projektu VaV 340/2/00 (viz kapitola 1.2.5 části DÚ01 / E02). Koncentrace poléťavých tuhých částic na pozadových lokalitách (Červenohorské sedlo, Churáňov, Košetice a Rudolice) jsou znatelně nižší. V roce 2002 byly rozdíly mezi prašností v městských a pozadových lokalitách velmi malé. Příčinou zřejmě bylo teplejší a sušší počasí v době odběrové kampaně, které mělo za následek zvýšení sekundární prašnosti (viz vyšší obsahy frakce $PM_{2,5-10}$ v Košeticích – zřejmě prašnost z okolních polí).

2.2 Těkavé organické látky (VOCs)

Naměřené koncentrace VOCs ($\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$) na jednotlivých lokalitách v roce 2001 jsou shrnuty v tabulkách [2.2.1 až 2.2.7](#). Údaje za rok 2002 jsou obsaženy v tabulkách [2.2.8 až 2.2.11](#). Tabeleární i grafické porovnání koncentrací vybraných VOCs (freon 12, freon 11, benzen, toluen a m,p-xylen) na všech sedmi, resp. čtyřech lokalitách obsahují tabulky [2.2.12 až 2.2.21](#).

Z tabulek i grafů je zřejmý vliv zastoupení chemického průmyslu ve skladbě emisních zdrojů v Teplicích (rok 2001 – tabulky [2.2.12 a 2.2.13](#)) i v Ústí nad Labem (rok 2002 – tabulky [2.2.17 a 2.2.18](#)), kde byly zjištěny významně vyšší koncentrace freonů, než na všech zbývajících lokalitách. Průmyslové zdroje jsou zřejmě původcem zvýšených koncentrací toluenu a xylenů na všech městských lokalitách (Bohumín, Teplice a Ústí nad Labem v roce 2001 a Karviná a Ústí nad Labem v roce 2002). Naproti tomu koncentrace benzenu, u něž je za hlavní zdroj emisí považována automobilová doprava, byly na všech lokalitách srovnatelné (byť se znatelným zvýšením např. v dopravou velmi exponované Karvině).

Vyšší koncentrace toluenu a xylenů (na úrovni průmyslově zatížených lokalit) z počátku odběrové kampaně v červenci 2002 vykazovala i lokalita Košetice. V tomto případě lze vyslovit hypotézu, že se jedná o důsledek budování nové asfaltové komunikace v areálu observatoře. Koncentrace těchto látek se v průběhu odběrové kampaně postupně snižovaly (viz tabulky [2.2.20 a 2.2.21](#)).

2.3 Frakcionace, PAHs a jejich deriváty

Vzorky určené pro analýzu SVOC byly extrahovány a v extraktu byla stanovena EOM (extrahovatelná organická hmota). Po oddělení kyselin byly extrakty z jednotlivých lokalit za celou dobu trvání odběrové kampaně spojeny do jediného vzorku. Ze spojených extraktů byly izolovány bazické látky a neutrální frakce. V neutrální frakci byly stanoveny alifatické

uhlovodíky C₁₂-C₃₄ a polycyklické aromatické uhlovodíky (PAHs). V prvním roce řešení projektu byly rovněž stanovovány oxo- a nitro-deriváty PAHs. V bazické frakci byly kvantitativně stanoveny některé bazické látky a identifikována řada dalších sloučenin. Výsledky jsou shrnuty v tabulkách [2.3.1 až 2.3.10](#).

2.3.1 Alifatické uhlovodíky

Koncentrační rozmezí n-alkanů udává Simoneit (1986) pro městské ovzduší 180-360 ng.m⁻³ a pro venkovní 1-390 ng.m⁻³. Kvantitativní data byla získána na jednotlivých lokalitách pro n-alkany C₁₂ - C₃₄.

Indexy CPI (carbon preference index) byly vypočteny jako podíl lichých C_n / sudých C_n. Pokud je CPI = asi 1 jsou převažujícím zdrojem spalné procesy – mobilní a stacionární zdroje. Látky biogenního původu především emise z rostlinných vosků obsahují téměř výhradně liché uhlovodíky C₂₅ - C₃₃ a hodnota CPI >> 1.

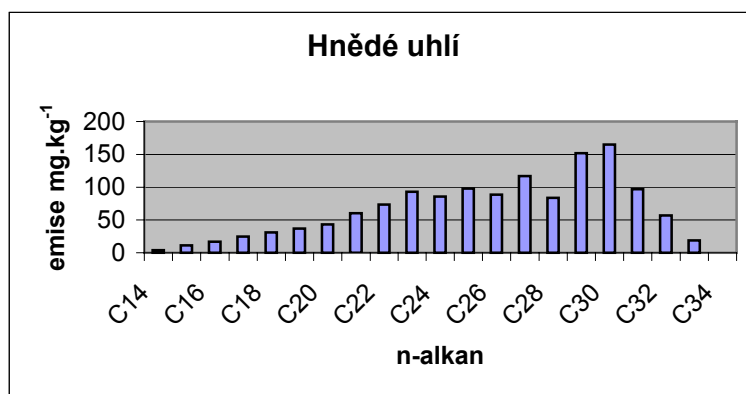
Podíl emitovaný z rostlinných vosků pro jednotlivé uhlovodíky byl vypočten na základě vztahu

$$wax C_n = [C_n] - [C_{n+1} - C_{n-1}] / 2$$

z procentického zastoupení C_{wax} v jednotlivých vzorcích byl získán odhad podílu biogenních uhlovodíků a tím i kontaminace ovzduší antropogenní činností (případné záporné hodnoty = 0). Procentické obsahy v městském aerosolu (Evropa, Delft) udává Wills (1982): léto 37-42 %, zima 1-18 %.

Mobilní zdroje mají výrazná maxima C_{max} v oblasti C₂₀ a hodnoty CPI = asi 1.

Spalování hnědého uhlí – koncentrace uhlovodíků stoupá se zvyšujícím se počtem uhlíků maximální koncentrace C₃₀, ale bez výrazných maxim, CPI = 1,1 (Oros 2000). Profil emitovaných uhlovodíků je na následujícím obrázku.



2.3.2 Alifatické kyseliny

Index CPI je dán poměrem koncentrací sudých a lichých kyselin. Pokud je jeho hodnota vyšší než 3, jsou emitovány především z biogenních zdrojů. Kyseliny < C₂₀ jsou převážně mikrobiálního původu, homology C₂₂ a vyšší mají původ v rostlinném vosku (Simoneit 1986).

2.3.3 Basické látky

Jsou to látky emitované při procesech nedokonalého spalování fosilních paliv. Především uhlí obsahuje poměrně vysoký obsah heterocyklických dusíkatých látek a jejich průkaz v atmosféře je indikátorem spalovacích procesů. Jako markery však nejsou často používány pravděpodobně vzhledem k jejich malé persistenci (Chen 1998).

Nikotin byl prokázán téměř ve všech lokalitách, což je v souladu s předchozími nálezy v Teplicích (Leníček 2000). Hildemann (1994) udává, že organický uhlík v jemném aerosolu emitovaný do ovzduší Los Angeles v roce 1982 z cigaret tvořil 2,7 % celkových emisí !

2.3.4 Shrnutí a komentář naměřených hodnot

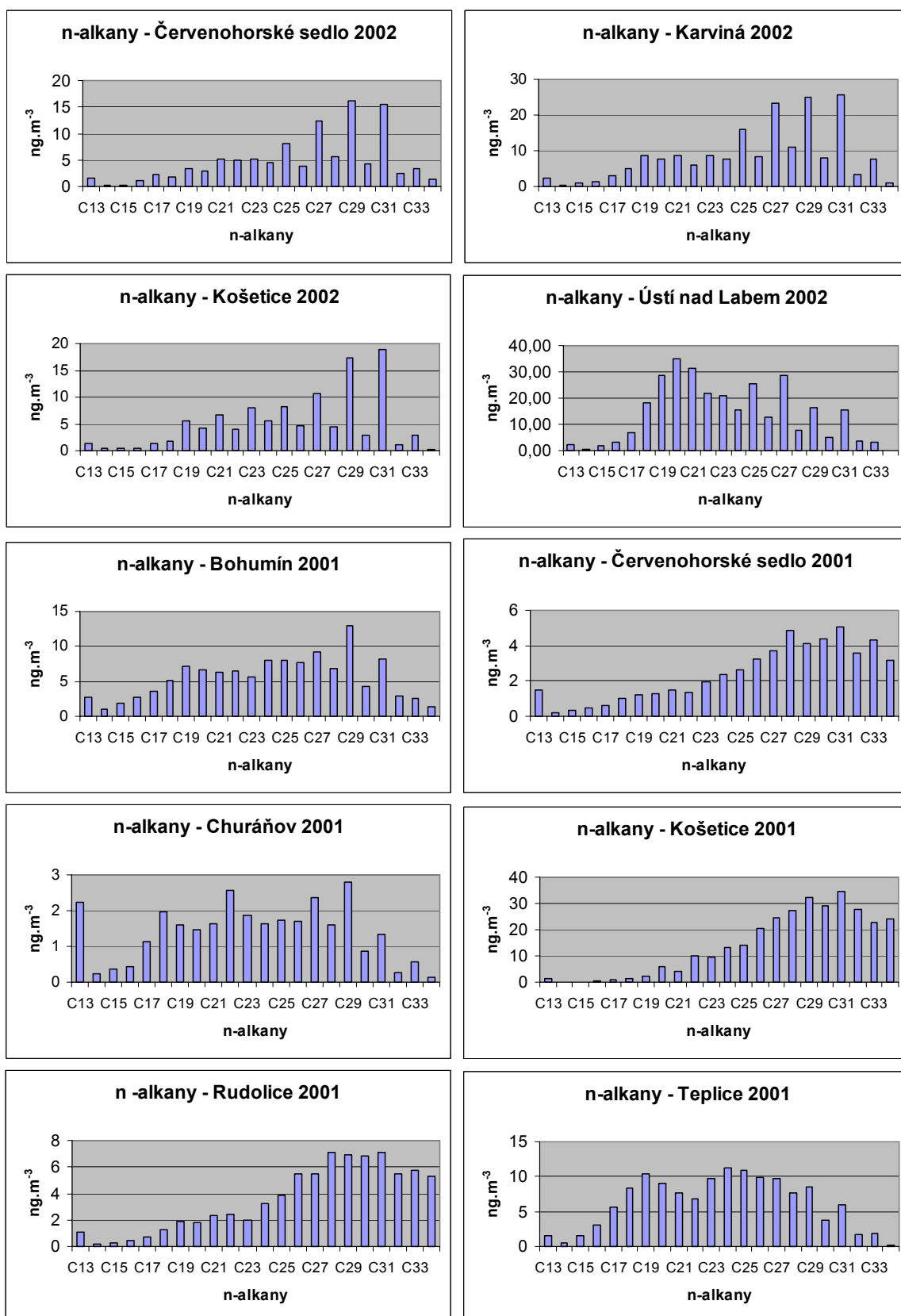
Přehledné shrnutí dat získaných při frakcionaci odebraných vzorků obsahuje následující tabulka.

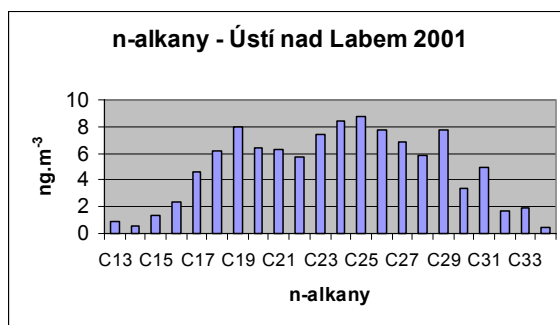
Lokalita / rok odběru	Σ alkany C_{13-34} (ng.m ⁻³)	CPI _{alkany}	$C_{max-alkan}$	C_{wax} (%)	Σ kyseliny C_{6-26} (ng.m ⁻³)	CPI _{kyseliny}	Σ PAH (ng.m ⁻³)
Rudolice / 01	77	0,95	C_{31}	1,7	300	8,0	6,1
Ústí n.L. / 01	107	1,20	C_{25}	6,6	333	6,8	26,8
Churáňov / 01	31	1,37	C_{29}	11,5	223	10,9	5,7
Košetice / 01	306	0,92	C_{31}	3,5	369	5,6	6,6
Teplice / 01	135	1,18	C_{24}	6,0	278	4,3	30,1
Bohumín / 01	121	1,28	C_{29}	12	435	7,1	61,1
ČH sedlo / 01	53	1,04	C_{31}	3,9	128	8,0	3,1
ČH sedlo / 02	106	2,29	C_{31}	36			3,5
Košetice / 02	111	2,75	C_{31}	38			3,9
Karviná / 02	190	2,18	C_{31}	31			33,4
Ústí n.L. / 02	304	1,47	C_{20}	17			33,9

Z naměřených dat a výpočtů v tabulce lze usoudit:

- vzorky odebrané v září 2001 byly ovlivněny především spalovacími procesy, mají minimální procentický obsah biogenních n-alkanů (1,7-12 %), hodnoty CPI jsou v rozmezí (0,92-1,37).
- vzorky z Ústí n.L., Teplic a Bohumína vykazovaly výrazné maximum v oblasti C_{19} , zdrojem těchto uhlovodíků je s největší pravděpodobností doprava.
- profily uhlovodíků z Rudolic, Košetic a Červenohorského sedla se blíží spalování hnědého uhlí. Původ vysokých hodnot n-alkanů $C_{25} - C_{34}$ v Košeticích není zcela jasný. Může se jednat o emise ze olejů. Vzhledem k nízkým hodnotám PAHs je nepravděpodobné nedokonalé spalování fosilních paliv (uhlí).
- ve vzorcích z letních měsíců 2002 byly biogenní n-alkany prokázány na mnohem vyšších hladinách (17-38 %). Zajímavý je vysoký podíl dopravy ve vzorku z Ústí n.L.

Názorně jsou jednotlivé profily dobře vidět na přiložených grafech.

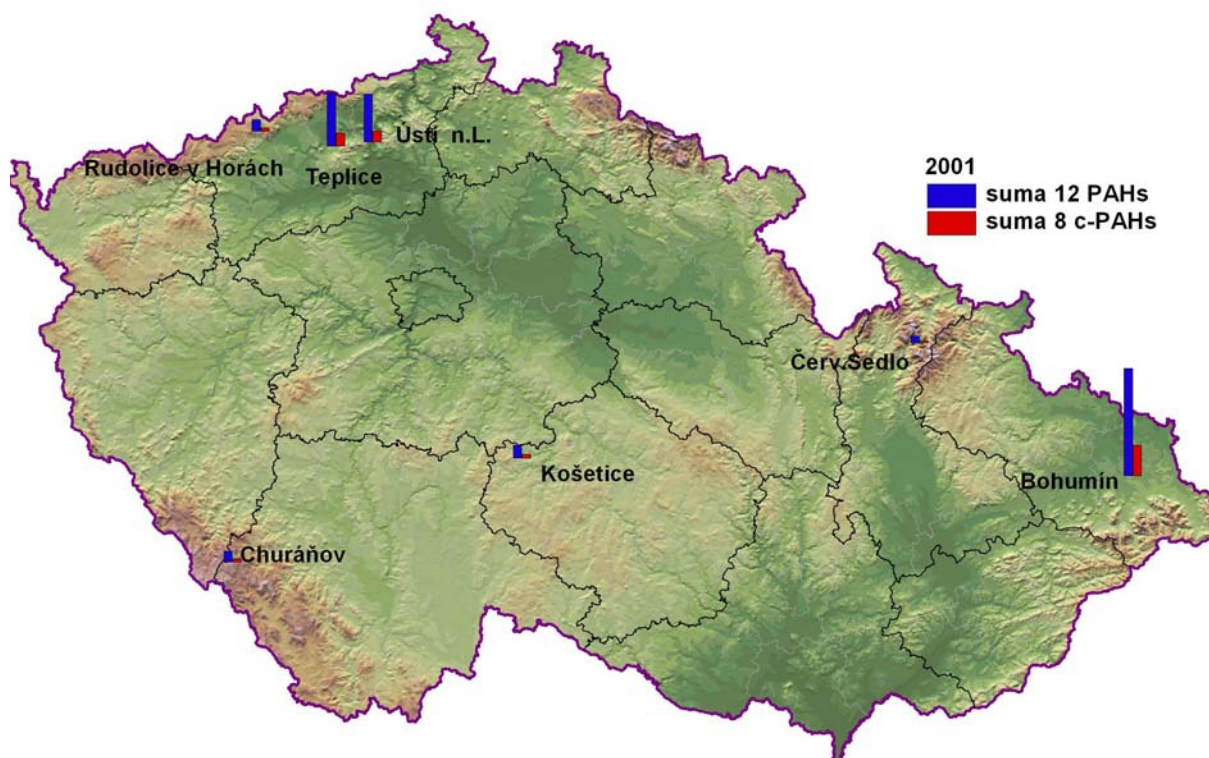




Naměřené koncentrace PAHs byly, obdobně jako u PM₁₀, porovnány s hodnotami PAHs zjištěnými v projektu VaV 340/2/00 (viz souhrnná tabulka v kapitole 1.2.5 části DÚ01 / E02).

Vzorky odebrané na podzim roku 2001 obsahují vyšší koncentrace PAHs než vzorky z letní kampaně 2002. Příčinou bylo zřejmě chladné počasí v září 2001 a tedy vyšší vliv spalování fosilních paliv. Vzorky z Teplic, Ústí n.L. a zejména Bohumína proto byly nad úrovní letních vzorků z publikovaných dlouhodobých sledování (Binková 2002), i když poměrně hluboko pod zimními koncentracemi. Naopak vzorky z Karviné a Ústí n.L. odebrané v červenci 2002 jsou s publikovanými hodnotami plně srovnatelné. To platí i pro koncentrace PAHs vztažené k EOM.

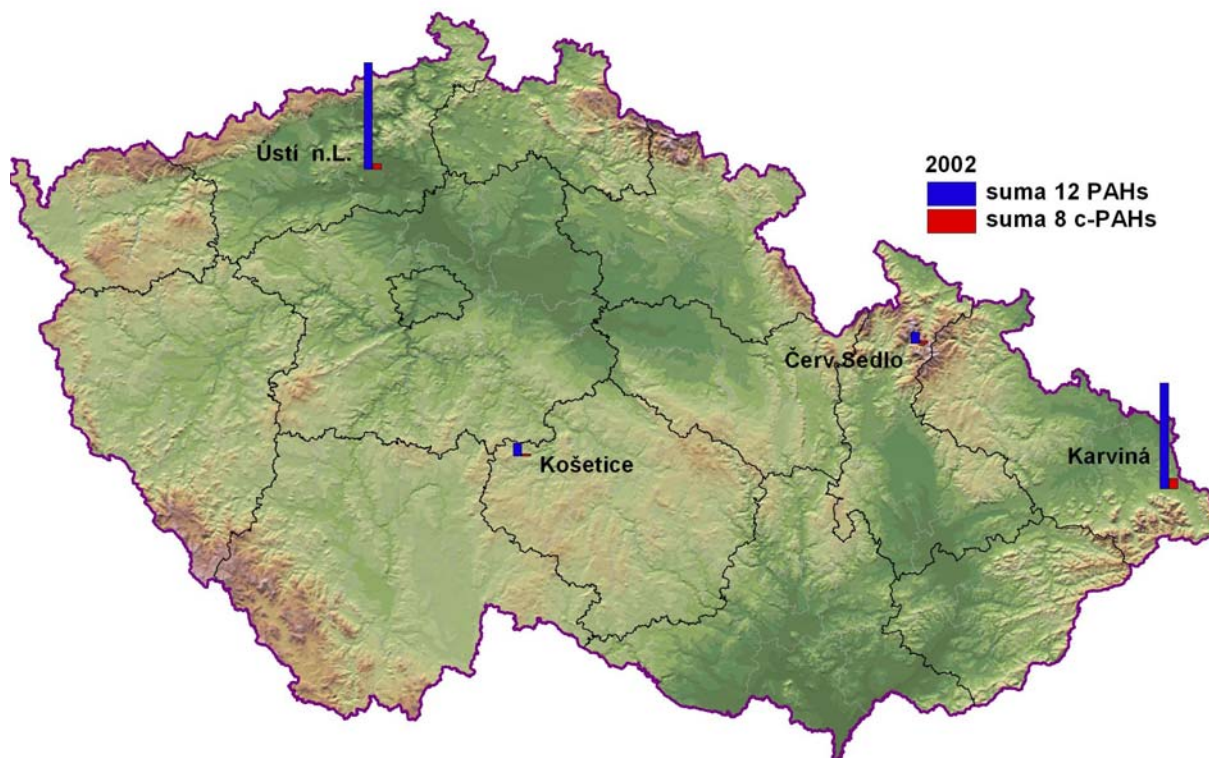
Zjištěné koncentrace 12 sledovaných PAHs a 8 karcinogenních PAHs v roce 2001



Mimoměstské lokality vykazovaly koncentrace PAHs pod úrovní dlouhodobých letních sledování jak v roce 2001, tak i 2002. I zde jsou však patrně výrazně nižší hodnoty z července 2002 naměřené na Červenohorském sedle a v Košeticích (suma 12 PAHs byla pod úrovní

všech dat z referenčních projektů uvedených v části DÚ01 / E02). Tato skutečnost je zřejmě důsledkem teplého a slunečného počasí v době odběrové kampaně, kdy se neuplatnil ani dílčí vliv spalovacích procesů v lokálních topeništích z okolních obcí.

Zjištěné koncentrace 12 sledovaných PAHs a 8 karcinogenních PAHs v roce 2002



Podíl benzo(g,h,i) perylenu a indeno(c,d)pyrenu na sumě karcinogenních PAHs byl v roce 2002 vyšší (vliv dopravy), v roce 2001 byl vesměs vyšší podíl benzo(a)anthracenu a chrysenu (spalovací procesy). Rozdíly však nebyly tak významné jako v publikaci Binková (2002) a byly pozorovatelné především na méně znečištěných lokalitách.

2.3.5 Literatura pro kapitulu 2.3

- Binková B., Šrám R.J., Biroš E., Černá M., Pastorková A., Jelínek R., Beneš I., Novák J. Ochrana ovzduší 5, 3-8 (2002).
- Chen H.Y. and Preston M.R., Environ. Sci. Technol. 32, 577-583 (1998).
- Hildemann L.M., Klinedinst D.B., Klouda G.A., Currie L.A., Cass G.R. Environ. Sci. Technol. 28(9), 1565-1567 (1994).
- Leníček J., Sekyra M., Bednářková K., Beneš I., Šípek F. Inter. J. Environ. Anal. Chem. 77 (4), 269-288 (2000).
- Oros D.R., Simoneit B.R.T. Fuel 79, 515-536 (2000).
- Simoneit B.R.T., Mazurek M.A. Atmospheric Environment, 16, 2139-2159 (1982).
- Simoneit B.R.T. Inter. J. Environ. Anal. Chem. 23, 207-237 (1986).
- Wills E.R., Hulst A.G., den Hartog J.C. Chemosphere 11, 1087 (1982).

2.4 Karbonylové sloučeniny (aldehydy)

Karbonylové sloučeniny (aldehydy) byly v prvním roce řešení projektu odebírány ve 24-hodinovém cyklu obdobně jako všechny ostatní typy škodlivin. S ohledem na předpokládanou souvislost jejich koncentrací s koncentracemi přízemního ozonu a intenzitou slunečního záření (tedy s veličinami silně proměnnými během dne) bylo v druhém roce trvání projektu rozhodnuto o vzorkování ve 4-hodinovém odběrovém cyklu.

Výsledky za první rok řešení projektu (2001) jsou shrnuty v tabulce [2.4.1](#). Výsledky za rok 2002 jsou v tabulkách [2.4.2 až 2.4.5](#). Část z 15 sledovaných karbonylových sloučenin se ve většině odebraných vzorků nacházela pod mezí kvantifikace, popř. nebyla ve vzorcích vůbec nalezena. K hodnocení zatížení ovzduší karbonylovými sloučeninami proto bylo možno použít pouze koncentrace formaldehydu, acetaldehydu, benzaldehydu a acetonu.

V roce 2001 byly nalezeny trvale vyšší koncentrace formaldehydu a acetaldehydu na lokalitách Bohumín a Teplice. Rozdíly mezi ostatními lokalitami byly malé a úroveň zatížení jednotlivých lokalit byla pro rozdílná pro různé sloučeniny. Koncentrace acetonu byly ovlivněny kontaminací laboratoře a nebyly pro rok 2001 do hodnocení zahrnuty.

Z tabulek a grafů vytvořených z údajů za rok 2002 je přes řadu rušivých vlivů možno vysledovat závislost koncentrací karbonylových sloučenin na denní době s obvyklým minimem mezi 4:00 a 8:00. Ojedinelé extrémně vysoké koncentrace byly nalezeny většinou v poškozených vzorcích, popř. ve vzorcích s velmi malým odebraným množstvím (příčinou obou vad byla nejčastěji vysoká vlhkost vzduchu v průběhu vlastního odběru). Porovnání získaných hodnot s meteorologickými údaji bude provedeno po shromáždění kompletních meteorodat ze všech odběrových lokalit.

3. ZÁVĚRY A DOPORUČENÍ

Na základě současného stavu vyhodnocení získaných dat je možno konstatovat, že potvrzují teoretické poznatky o chování sledovaných škodlivin v ovzduší a jejich vzájemné interakci získané v rešeršní fázi projektu. Některé další možné souvislosti dosavadní měření naznačila, avšak vzhledem k malému počtu odebraných vzorků je nutné se závěry vyčkat do poslední fáze řešení projektu.

Doporučení pro přípravu odběrové kampaně v roce 2003:

- lokalitu Ústí nad Labem nahradit lokalitou Teplice. Její zatížení má obdobný charakter, zjištěné koncentrace však byly vesměs vyšší.
- provádět vzorkování VOCs a derivátů PAHs ve 4-hodinovém cyklu stejně jako u aldehydů, aby bylo možno posoudit denní chod koncentrací VOCs.
- vzhledem k předchozímu bodu snížit počet modelových lokalit na 2-3 (popř. zkrátit odběrovou kampaň).
- zvážit možnost použití staničních údajů o prašnosti PM₁₀.