



ADSORPCE POLYCYKlickÝCH AROMATICKÝCH UHLOVODÍKŮ NA VYBRANÝCH FRAKcÍCH TUHÝCH ČÁSTIC

Zpracovali: Ing. Jiří Jedlička, RNDr. Jiří Huzlík (Centrum dopravního výzkumu, v.v.i.)

Souhrn

V roce 2015 byly aktivity zaměřeny na hodnocení poměru zachycených polycyklických aromatických uhlovodíků (PAHs) na částicích PM_{2.5-10} a PM_{2.5}. Ve třech týdenních a jedné dvoudenní kampani byly paralelně odebrány vzorky ovzduší 22 párových frakcí PM₁₀ a PM_{2.5} v pražském tunelu Mrázovka. Koncentrace individuálních PAHs byly po úpravě vzorků k měření stanoveny plynovou chromatografií v kombinaci s hmotnostní spektrometrií.

Oblast použití

Získané poznatky budou sloužit jako podklad pro návrh metodiky pro podporu rozhodování v oblasti řízení dopravy ve vazbě na kvalitu ovzduší.

Metodika a postup řešení

Odběr vzorků z ovzduší byl realizován po dobu 24 hodin středněobjemovým vzorkovačem Leckel MVS6 znázorněným na obr. 1. Částice byly zachyceny na filtru z křemenných vláken s průměrem filtru 47 mm (Milipore). Před odběrem byly filtry vyžháný při teplotě 400°C, aby se odstranily organické látky, jež by mohly negativně ovlivnit výsledky analýz. K odběru bylo použito dvou vzorkovacích zařízení s různými průměry trysek, což dovolilo zachytit částice dvou různých aerodynamických průměrů. Po ukončení operace byly filtry se vzorky přeloženy exponovanou stranou k sobě, zabaleny do Al-fólie, poté vloženy do polyethylenového sáčku se zipovým uzávěrem a umístěny do chladicího boxu. Po převozu do laboratoře byly vzorky do doby analýzy uchovávány v mrazničce při teplotě 18°C.

PAHs zachycené na filtru byly extrahovány dichlormethanem o čistotě pro reziduální analýzu (Chromservis, Česká republika) v kapalinovém extraktoru fexIKA® vario control (IKA®-Werke GmbH & Co. KG, Německo). Extraktor zobrazený na obr. 2 pracoval na principu fluidizied bed extraction. Extrakce probíhala za cyklicky se měnící teploty. V průběhu zahřívání se rozpustily PAHs adsorbované na filtru a během chladicí periody se

vlivem vzniklého podtlaku extrakt nasál zpět do varné nádoby. Pórovitost vnitřního filtru FF1 aparatury činila 10-20 μm. Po každé extrakci byla zařazena čistící fáze extraktoru. Získaný extrakt byl zahuštěn stripováním dusíkem kvality N5 (SIAD S.p.A., Itálie) při teplotě 40 °C a tlaku proudu dusíku 10 – 20 psi na objem 1 ml v zařízení TurboVap II (Zymark, USA) znázorněném na obr. 3. Zahuštěný extrakt byl převeden na zhruba 2 g suchého předčištěného silikagelu 60/80 (Merck, Německo), který byl žhán tři dny při 400 °C a před použitím sušen 3 hodiny při 160 °C.



Obr. 1 Středněobjemové čerpadlo.

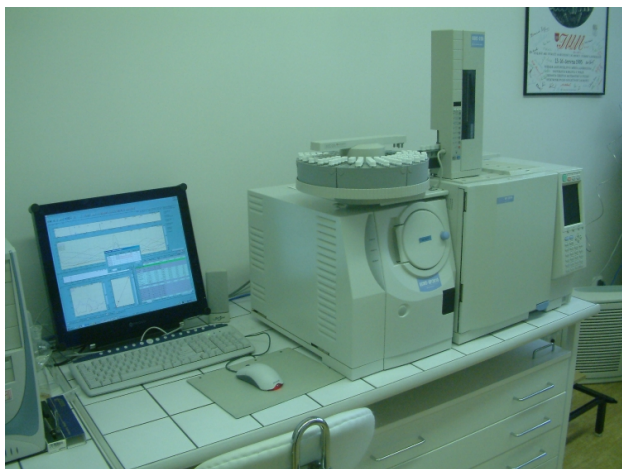


Obr. 2 Extraktor fexIKA® Vario control.



Obr. 3 Zahušťovací zařízení TurboVap II.

Koncentrace PAHs byly stanoveny plynovou chromatografií (GC) v kombinaci s hmotnostní spektrometrií (MS) s využitím zařízení Shimadzu QP2010, které je znázorněno na obr. 4. K rozdělení PAHs v závislosti na jejich afinitě k zakotvené fázi sloužila GC křemenná kapilární kolona DB-EUPAH s vnitřním průměrem 0,25 mm, u níž je deklarováno podrobnější rozdělení PAHs než u stávajících běžně užívaných kolon. Zakotvená fáze o tloušťce vrstvy 0,25 μm je patentována firmou J&W [28]. Jako nosného plynu bylo použito helia kvality He 6.0, SIAD S.p.A., Itálie. V kvadrupólovém detektoru MS, kam z GC kolony jednotlivé PAHs postupně přicházely, se nárazem elektronu molekuly PAHs fragmentovaly a současně ionizovaly, přičemž dráha nabitých částic se zakřivila úměrně intenzitě magnetického pole kvadrupólu. Výsledkem bylo hmotnostní spektrum, jehož intenzita je úměrná koncentraci každého PAH ve vzorku a profil (daný poměrem M/z jednotlivých peaků) charakterizující jeho identitu. Každý PAH bylo tedy možné identifikovat jednak na základě hmotnostního spektra a jednak na základě retenčního času, za nějž prošel kolonou.



Obr. 4 Přístroj GC/MS Shimadzu QP2010.

Výsledky

Zkoumaná korelace v případě dibenz[a,h]anthracenu ($p \approx 8.12 \times 10^{-3}$), pyrenu ($p \approx 2.09 \times 10^{-3}$) a benzo[ghi]perylenu ($p \approx 8.27 \times 10^{-3}$) byla shledána jako statisticky vysoce významná (s^{**}) a pro indeno[1,2,3-cd]pyrene jako významná (s^*) s pravděpodobností $p \approx 5.00 \times 10^{-2}$. Výjimku tvoří pouze acenaphthylen ($p \approx 7.66 \times 10^{-2}$) a acenaphthen ($p \approx 7.14 \times 10^{-1}$), u nichž je zmíněný druh závislosti statisticky nevýznamný (ns). Tuto anomálii lze vysvětlit tím, že naměřené koncentrace zmíněných uhlovodíků se pohybují v okolí meze stanovitelnosti, mnohdy i pod ní, kde je chyba měření vyšší. Z výše uvedených zjištění je logické, že také sumární koncentrace PAHs vázaných na částice PM10 a PM2.5 vykazuje statisticky vysoce těsnou korelaci (s^{***}) odpovídající $p \approx 1.10 \times 10^{-6}$.

Závěr

Z důvodů nejednotnosti výsledků prezentovaných v odborné literatuře byl vyšetřován poměr adsorbovaných PAHs, včetně jejich sumy na částicích PM2.5-10 a PM2.5. Hodnoceno bylo sumárně 16 prioritních PAHs dle U.S. EPA a dalších 8 PAHs podezřelých z pravděpodobné karcinogenity pro člověka. V příspěvku jsou prezentovány výsledky výhradně pro 16-PAHs, byť obdobné závěry byly zjištěny i v případě ostatních 8 uhlovodíků. Koncentrace singulárních párů každého PAH byly testovány neparametrickou metodou Spearmanova koeficientu pořadové korelace. Na hladině významnosti $p \approx 0.01$ bylo prokázáno, že všechny individuální PAH, včetně jejich sumy, jsou vázány na frakci PM2.5. Výjimku tvořil acenaphthylene a acenaphthene, patrně proto, že se jejich koncentrace pohybovaly v okolí meze stanovitelnosti, kde lze očekávat vyšší chybu měření.

Literatura

- [1] Di Filippo, P. et al. Concentrations of PAHs, and Nitro- and Methyl- Derivatives Associated with a Size-Segregated Urban Aerosol, Atmospheric Environment, 2010, Vol. 44, No. 23, pp. 2742-2749.
- [2] United States Environmental Protection Agency (U.S. EPA). Documentation of 7-PAH and 16-PAH National Emission Estimates. Appendix B. Washington, D.C.: U.S. EPA, 1998, p. B-2.