

Hodnocení adsorpce polycyklických aromatických uhlovodíků na částicích PM_{2.5-10} a PM_{2.5}

František Božek ¹⁾, Jiří Huzlík ²⁾, Pavel Budínský ³⁾, Magdaléna Náplavová ⁴⁾

- 1) Vysoká škola regionálního rozvoje, Žalanského 68/54, 163 00 Praha 17 – Řepy, e-mail: frantisek.bozek@unob.cz
- 2) Centrum dopravního výzkumu, v.v.i., Líšeňská 33a, 636 00 Brno
- 3) Fakultní nemocnice v Motole, V Úvalu 84, 150 06 Praha 5
- 4) Vysoká škola regionálního rozvoje, Žalanského 68/54, 163 00 Praha 17 - Řepy

Abstrakt

V pražském tunelu Mrázovka byly odebrány vzorky pevných částic aerodynamického průměru $r_{2.5} \leq 2.5 \mu\text{m}$ a paralelně $r_{10} \leq 10 \mu\text{m}$. Po úpravě vzorků a jejich extrakci dichlormethanem byla v eluátech stanovena koncentrace 16 polycyklických aromatických uhlovodíků (PAHs) užitím plynové chromatografie v kombinaci s hmotnostní spektrometrií. Neparametrickou metodou Spearmanova koeficientu pořadové korelace bylo na hladině významnosti $p < 0.01$ prokázáno, že jednotlivé PAHs s výjimkou acenaphthylenu, acenaphthenu a indeno[1,2,3-cd]pyrenu, včetně jejich sumy, jsou vázány výhradně na částicích PM_{2.5}. Výjimka byla vysvětlena nízkými koncentracemi PAHs, které se pohybovaly v okolí meze stanovitelnosti, kde bylo možné předpokládat vyšší chybu stanovení.

Úvod

Paralelně s výhodami dynamického rozvoje dopravy lze zaznamenat i řadu negativních dopadů tohoto procesu. Mezi vysoce závažné následky patří vedle produkce značného kvanta odpadů a zvyšujícího se počtu havárií vozidel jde především o kontaminaci jednotlivých složek životního prostředí, zvláště ovzduší v okolí silničních komunikací.

Výfukové plyny obsahují značná množství plynných kontaminantů včetně tuhých částic, na něž se adsorbuje směs anorganických a organických sloučenin, které negativně ovlivňují kvalitu a hodnoty společenského majetku, funkce ekosystému, morbiditu a mortalitu obyvatelstva. Mezi zdravotně vysoce závadné kontaminanty produkované dopravou a vázané na tuhé částice patří PAHs, jež jsou vedle toxicity podezřelé z karcinogenních, mutagenních a teratogenních efektů. Zdravotní efekt je funkcí množství PAHs vázaných na částicích, které závisí na aerodynamickém průměru částic, teplotě, vlhkosti vzduchu a řadě dalších faktorů.

Analýza současného stavu

Nebezpečí pevných prachových částic suspendovaných v ovzduší nespočívá jen v jejich mechanických vlastnostech, nýbrž hlavně v kvantu adsorbovaných rizikových kontaminantů. Liang et al. identifikovali zhruba 90 organických sloučenin v podobě alkanů, PAHs, jejich alkyl derivátů, alkylbenzenů a alkanových kyselin vázaných na tuhé částice [1]. Jiní autoři popisují navíc přítomnost reakčních produktů zmíněných sloučenin a dalších extrémně toxických a persistentních polutantů [2, 3]. Tuhé částice jsou nosičem i řady anorganických látek, zvláště síranů, dusičnanů, amonných iontů, těžkých kovů, ale rovněž alergenů, plísní a mikroorganismů [4].

Výstupy epidemiologických studií přisuzují částicím suspendovaným v ovzduší nejen krátkodobé, nýbrž i dlouhodobé účinky, zejména při delší expozici. Krátkodobé efekty

se projevují ve formě mechanického poškození rohovky, ztíženého dýchání, zhoršování zdravotního stavu, poškození plicních tkání vedoucí až k fibrilaci plic aj. [5]. Dlouhodobé účinky spočívají ve zvýšeném výskytu bronchitid, kardiovaskulárních a reprodukčních poruch a při extrémní expozici i rakoviny hlavně respiračních orgánů [6].

Mezi výrazně toxické a persistentní polutanty adsorbované na suspendované tuhé částice náleží PAHs [7]. PAHs jsou spolu s částicemi absorbovány v plicích a trávicím traktu a metabolizovány cestou polyfunkčního systému oxidáz. Experimentální studie prokazují, že PAHs jsou podezřelé z karcinogenních, mutagenních a teratogenních účinků [8]. Benzo[a]pyrene je dle klasifikace IARC zařazen do skupiny 1 jako prokázaný lidský karcinogen, cyklopenta[cd]pyren, dibenz[a,h]anthracen a dibenzo[a,l]pyren do skupiny 2A jako pravděpodobně karcinogenní pro člověka a jedenáct dalších PAHs do skupiny 2B jako možné lidské karcinogeny [9]. U.S. EPA začleňuje do skupiny B2 jako pravděpodobný lidský karcinogen s dostatečnými důkazy u zvířat sedm PAHs, včetně benzo[a]pyrene [10].

Zdravotní efekt tuhých částic je výrazně ovlivněn velikostí. Částice aerodynamického průměru d [μm] \in $\langle 10; 100 \rangle$ jsou zachyceny v horních cestách dýchacích, nicméně i přesto mohou být pro lidské zdraví nebezpečné, zvláště obsahují-li těžké kovy [11]. Je to dáno jejich potenciálem tvorby reaktivní formy kyslíku a oxidačního stresu, který je příčinou poškození DNA a cytotoxicity [12]. Částice o průměru d [μm] \in $(2.5; 10)$ pronikají do dolních cest dýchacích a zatěžují tak samočisticí schopnost plic. Částice, jejichž $d \leq 2.5$ μm , se usazují v plicích, blokují reprodukci buněk a snižují obranyschopnost dýchacího traktu [13].

Pozornost je v poslední době věnována zastoupení kontaminantů částic v závislosti na jejich velikosti, neboť pro ultra jemnou frakci velikosti $d \leq 0,1$ μm byla pozorována zvýšená zdravotní rizika [14]. Verma et al. se zabývali zkoumáním obsahu těžkých kovů, konkrétně Cr, Cd, Ni, Pb, Cu a Fe v jemné ($\text{PM}_{1.8}$, PM_1 , $\text{PM}_{0.56}$, $\text{PM}_{0.32}$ a $\text{PM}_{0.18}$) a ultra jemné ($\text{PM}_{0.1}$ a $\text{PM}_{0.056}$) frakci částic v prostředí městské komunikace. Dospěli k závěru, že studované kovy jsou obsaženy v každé zkoumané frakci, přičemž rozložení koncentrace adsorbovaných kovů je funkcí nejen druhu kovu, nýbrž i ročního období, tedy teploty [11].

Di Filippo et al. realizovali studii distribuce množství adsorbovaných PAHs a jejich nitro- a methyl- derivátů jako funkci velikosti částic. Distribuci koncentrace adsorbovaných PAHs sledali unimodální, s modusem odpovídajícím $\text{PM}_{0.4}$, zatímco pro nitro- a methyl- deriváty vykazovala distribuce bimodální profil s maximem pro 0.1 a 0.4 μm . Dále zjistili, že 18 % toxických organických sloučenin bylo obsaženo ve frakci $\text{PM}_{0.1}$ a 76 % v jemné frakci d [μm] \in $\langle 0.18; 2.5 \rangle$, přičemž pro deriváty PAHs byla distribuce ultra jemné frakce v letních měsících posunuta směrem k vyšším hodnotám [15]. K podobným závěrům dospěli japonští vědci, kteří zjistili, že distribuce adsorbovaných částic je bimodální s peaky 0.48-0.68 μm a 3.5-5.1 μm , zatímco distribuce koncentrace individuálních PAHs, včetně jejich sumy, vykazovala unimodální charakter s maximem v oblasti 0.48-0.68 μm [16]. Výsledky jiných studií však uvádějí, že na frakci menší než 3 μm je vázáno pouze 56-89% PAHs [17, 18].

V relaci k výše uvedeným nesrovnalostem se naše skupina rozhodla provést experiment s cílem stanovit a srovnat koncentrace vázaných individuálních PAHs včetně jejich sumy na částicích $\text{PM}_{2.5-10}$ a ve frakci $\text{PM}_{2.5}$.

Použité metody, přístroje a chemikálie

Odběr vzorků z ovzduší probíhal 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 vyžehány 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 paralelně zachytit částice dvou různých aerodynamických průměrů. Po ukončení operace byly filtry

se vzorky zabaleny do Al-fólie, vloženy do polyethylenového sáčku a umístěny do chladicího boxu. Po převozu do laboratoře byly vzorky do doby analýzy uchovávány při teplotě -18°C.

PAHs zachycené na filtru byly extrahovány CH₂Cl₂ o čistotě pro reziduální analýzu (Chromservis, ČR) v extraktoru fexIKA® vario control (IKA®-Werke GmbH & Co. KG, Německo). Kapalinový extraktor zobrazený na obr. 2 pracoval na principu levné alternativy Soxhletovy extrakce na fluidním loži 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. Hodnoty teploty spolu s průběhem extrakční a čistící fáze jsou zachyceny v tab. 1.

Získaný extrakt byl zahuštěn stripováním dusíkem kvality N5 (SIAD S.p.A., Itálie) při teplotě 40 °C a tlaku proudu dusíku 70-140 kPa 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 žihán tři dny při 400 °C a před použitím sušen 3 hodiny při 160°C.



Obr. 1 **Středněobjemové čerpadlo LECKEL MVS6**



Obr. 2 **Extraktor fexIKA® Vario control**

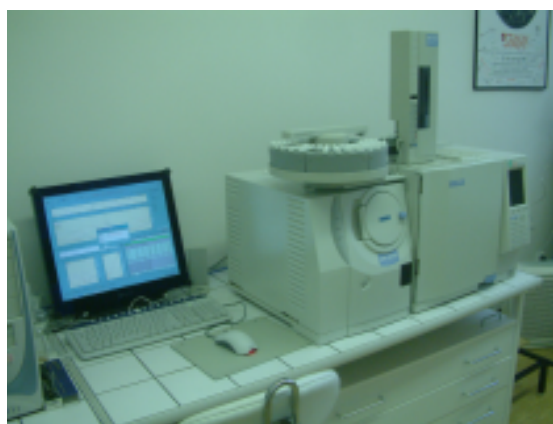
Tab. 1 **Program pro extrakci a čištění extraktorem fexIKA® vario control**

Množství DCM [ml]	Počet cyklů varu	Teplota zahřívání [°C]	Teplota chlazení [°C]
70	6 x 20min	60	30
70	2 x 20min	60	30

Do skleněné chromatografické kolony s vnitřním průměrem 10 mm byl vsypán silikagel upravený výše popsaným postupem do výšky 100 mm, zalit 10 ml n-hexanu pro organickou stopovou analýzu (Chromservis, ČR) a hladina n-hexanu odpuštěna do výšky 5 mm nad silikagel. Silikagel se vzorkem PAHs byl převeden do připravené kolony, která byla eluována 10 ml n-hexanu za účelem odstranění nepolárních interferujících alkanů a posléze čtyřikrát 5 ml CH₂Cl₂ do nádoby TurboVapu, přičemž prvních 15 kapek bylo odstraněno. Následoval přídavek 0.5 ml toluenu a za stejných podmínek jako po extrakci filtru byl roztok zahuštěn stripováním dusíkem na objem 0.5 ml. V závěrečné fázi byl roztok doplněn toluenem na 1 ml, převeden do hnědé vialky objemu 2 ml a naspikován 10 µl p-terfenyly sloužícím jako vnitřní

standard ke stanovení PAHs. Připravené vzorky byly uloženy do chladničky a do doby stanovení PAHs, udržovány při teplotě pod 10°C za nepřístupu světla.

Koncentrace PAHs byly stanoveny plynovou chromatografií v kombinaci s hmotnostní spektrometrií užitím zařízení Shimadzu QP2010 znázorněném na obr. 4. K rozdělení PAHs v závislosti na jejich afinitě k zakotvené fázi sloužila křemenná kapilární kolona DB-EUPAH s vnitřním průměrem 0.25 mm, která dovolí podrobnější rozdělení PAHs, než stávající běžně užívané kolony. Zakotvená fáze o tloušťce vrstvy 0.25 μm je patentována firmou Agilent Technologies. Jako nosný plyn bylo užito helium kvality He 6.0, SIAD S.p.A., Itálie. V MS kvadrupólovém detektoru, kam z GC kolony PAHs postupně přicházely, se nárazem elektronu molekuly PAHs fragmentovaly a ionizovaly a dráha nabitých částic se zakřivila úměrně intenzitě magnetického pole kvadrupólu. Výstupem 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. 3 **Zahušťovací zařízení TurboVap II** Obr. 4 **Přístroj GC/MS Shimadzu QP2010**

Analyty ke stanovení PAHs byly hodnoceny v SIM („selected ion monitoring“) módu, jež je citlivější než metoda „full scan“. Kalibrační křivky byly sestaveny pomocí standardních roztoků směsí PAHs, od výrobců Dr. Ehrenstorfer, Restek, Fluka a Supelco se stejnými koncentracemi každého PAH přítomného v příslušném standardu. Ze standardů byly připraveny kalibrační roztoky. Ke každé kalibrační úrovni byl p-terfenyl přidáván samostatně. K dávkování kalibračních roztoků a rozpouštědel byla aplikována elektronická pipeta eVol® XR, výrobce SGE, Austrálie s dávkovacími stříkačkami objemů 1 ml, 100 μl a 5 μl .

Výsledky odezvy z měření kalibračních roztoků byly zpracovány pomocí statistického softwarového balíku QC.Expert™, modul „Kalibrace“, jež je určen k vytváření kalibračních modelů pro lineární i nelineární kalibrační závislosti s možností automatické detekce linearity [19]. Díky užití metodě vážené regrese řeší tento modul i kalibrační modely s nekonstantní chybou, což je nutné zvláště při měření v blízkosti nuly, jelikož koncentrace PAHs v ovzduší jsou obvykle přítomny ve stopové kvantitě. Za těchto podmínek činila mez stanovení individuálních PAHs 0.02 ng m⁻³ s rozšířenou nepřesností \pm 20%. Pokud byla koncentrace PAH nižší než mez stanovení, brala se při výpočtech v úvahu její 50% hodnota.

K posouzení závislosti naměřených hodnot koncentrací PAHs adsorbovaných na částicích frakcí PM₁₀ a PM_{2.5} byl využit stejný softwarový balík QC.Expert™, modul „Porovnání dvou výběrů“, párové porovnání [19]. Protože soubory naměřených koncentrací PAHs nevykazují normální rozdělení, byla k porovnání aplikována neparametrická metoda Spearmanova koeficientu pořadové korelace [20]. Předpokladem aplikace této metody je, aby oba soubory měly stejný počet dat, nesmí se zaměnit jejich pořadí a oba údaje o jednom měření, získané

typicky ve stejném časovém období, musí být na témže řádku. Spearmanův korelační koeficient $r_{Sp}(PAH)$ pro každý ze sledovaných PAHs byl vypočten dle vztahu (1):

$$r_{Sp}(PAH) = 1 - \frac{6 \times \sum_{i=1}^n D_i^2(PAH)}{n \times (n^2 - 1)} \quad (1)$$

v němž $D_i^2(PAH)$ představuje druhou mocninu rozdílu mezi pořadím hodnot koncentrace $x_i(PAH)$ sledovaného PAH vázaného na částice PM_{10} a hodnot koncentrace $y_i(PAH)$ téhož PAH vázaného na částice $PM_{2.5}$ příslušné korelační dvojice a n je počet korelačních dvojic. Vypočtený koeficient $r_{Sp}(PAH)$ se porovná s tabelovanými kritickými hodnotami Spearmanova korelačního koeficientu $r_{Sp}(\alpha, n)$ pro kritickou oblast α a počet korelačních dvojic n . Jestliže je $|r_{Sp}(PAH)| > r_{Sp}(\alpha, n)$, koeficient pořadové korelace je významný na hladině významnosti α . Je-li $|r_{Sp}(PAH)| < r_{Sp}(\alpha, n)$ je závislost mezi oběma soubory dat na hladině významnosti α nevýznamná [20].

Výsledky a diskuze

Vzorky ovzduší byly odebírány v tunelu Mrázovka, Praha. Tunel je součástí městského okruhu, je dlouhý 1 260 m s rozdělením jízdních směrů do jednotlivých tubusů. Průměrná intenzita dopravy v místě odběru vzorků činila ve sledovaném období 2.3×10^4 vozidel den^{-1} s podílem 96% osobních automobilů. Měření bylo realizováno formou týdenních odběrových kampaní s výjimkou roku 2013. Průtok vzorkovaného ovzduší činil $2.3 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$. Analyzováno bylo sumárně 44 vzorků ovzduší a 3 blanky, jak je patrné z tab. 2.

Tab. 2 **Přehled odebraných vzorků ovzduší a blanků v silničním tunelu Mrázovka**

Číslo vzorku	Datum odběru	Aerodynamický průměr částic [μm]	Množství odebraného vzduchu [m^3]	Trvání odběru [h]
A-049_12	06. 06. 2012	2.5	54.99	23:55
A-050_12	06. 06. 2012	10.0	55.00	23:55
A-053_12	07. 06. 2012	2.5	55.18	24:00
A-054_12	07. 06. 2012	10.0	55.20	24:00
A-057_12	08. 06. 2012	2.5	55.17	24:00
A-058_12	08. 06. 2012	10.0	55.21	24:00
A-061_12	09. 06. 2012	2.5	54.98	23:55
A-062_12	09. 06. 2012	10.0	55.03	23:55
A-065_12	10. 06. 2012	2.5	54.98	23:55
A-066_12	10. 06. 2012	10.0	55.02	23:55
A-069_12	11. 06. 2012	2.5	54.62	23:45
A-070_12	11. 06. 2012	10.0	54.64	23:45
A-073_12	12. 06. 2012	2.5	53.83	23:25
A-074_12	12. 06. 2012	10.0	53.86	23:25
A-075_12	13. 06. 2012			Blank
A-097_12	05. 09. 2012	2.5	55.26	24:02
A-098_12	05. 09. 2012	10.0	55.30	24:02
A-101_12	06. 09. 2012	2.5	55.17	24:00
A-102_12	06. 09. 2012	10.0	55.21	24:00
A-105_12	07. 09. 2012	2.5	55.56	24:10
A-106_12	07. 09. 2012	10.0	55.59	24:10
A-109_12	08. 09. 2012	2.5	54.98	23:55
A-110_12	08. 09. 2012	10.0	55.02	23:55

Číslo vzorku	Datum odběru	Aerodynamický průměr částic [μm]	Množství odebraného vzduchu [m^3]	Trvání odběru [h]
A-113_12	09. 09. 2012	2.5	54.80	23:50
A-114_12	09. 09. 2012	10.0	54.84	23:50
A-117_12	10. 09. 2012	2.5	55.19	24:00
A-118_12	10. 09. 2012	10.0	55.23	24:00
A-121_12	11. 09. 2012	2.5	54.60	23:45
A-122_12	11. 09. 2012	10.0	54.63	23:45
A-123_12	12. 09. 2012			Blank
A-138_12	28. 11. 2012	2.5	54.93	23:53
A-139_12	28. 11. 2012	10.0	54.96	23:53
A-142_12	29. 11. 2012	2.5	54.83	23:51
A-143_12	29. 11. 2012	10.0	54.86	23:51
A-146_12	30. 11. 2012	2.5	55.18	24:00
A-147_12	30. 11. 2012	10.0	55.22	24:00
A-150_12	01. 12. 2012	2.5	54.97	23:55
A-151_12	01. 12. 2012	10.0	55.02	23:55
A-158_12	03. 12. 2012	2.5	54.80	23:50
A-159_12	03. 12. 2012	10.0	54.83	23:50
A-162_12	04. 12. 2012	2.5	56.43	24:33
A-163_12	04. 12. 2012	10.0	24.33	24:33
A-164_12	05. 12. 2012			Blank
A-003_13	20. 02. 2013	2.5	54.41	23:40
A-004_13	20. 02. 2013	10.0	54.45	23:40
A-007_13	21. 02. 2013	2.5	55.25	24:02
A-008_13	21. 02. 2013	10.0	55.08	24:02

Sledována byla koncentrace 16 prioritních PAHs dle U.S. EPA, z nichž benzo[a]pyren, benzo[a]anthracen, benzo[b]fluoranthen, benzo[k]fluoranthen, dibenz[a,h]anthracen, chrysen a indeno[1,2,3-cd]pyren jsou považovány za pravděpodobně karcinogenní pro člověka [21]. Nad rámec těchto PAHs byla sledována koncentrace 1-methylnaftalenu, benzo[e]pyrenu, 2-methylnaftalenu, 11H-benzo[c]fluorenu, benzo[j]fluoranthenu, 3-methylcholanthrenu, dibenz[a,h]akridinu a dibenz[a,i]akridinu, jež rovněž mohou vykazovat karcinogenní účinky na člověka [22]. V tomto článku jsou uvedeny výhradně výsledky měření koncentrací prioritních PAHs dle U.S. EPA, přičemž výsledky pro osm dalších PAHs a porovnání stupně korelace jejich adsorpce na částicích PM_{10} a $\text{PM}_{2.5}$ jsou k dispozici v naší laboratoři.

Výsledky analýz PAHs vázaných na částice PM_{10} jsou prezentovány v tab. 3 a PAHs vázaných na částice $\text{PM}_{2.5}$ v tab. 4. V obou případech jsou výsledky vztaženy na objemovou jednotku vzduchu za standardních podmínek, tj. na teplotu 20 °C a tlak 101.325 kPa.

Tab. 3 **Výsledky analýz koncentrace PAHs vázaných na PM_{10} [ng m^{-3}]**

Nap = naftalen, Acy = acenafthylen, Ace = acenafthen, Flu = fluoren, Phe = fenanthren, Ant = anthracen, Fla = fluoranthen, Py = pyren, BaA = benz[a]anthracen, Chry = chrysene, BbF = benzo[b]fluoranthen,

BkF = benzo[k]fluoranthén, BaP = benzo[a]pyren, DbA = dibenz[a,h]anthracén, lpy = indeno[1,2,3-cd]pyren, BPe = benzo[ghi]perylene

Vzorek	Koncentrace individuálních PAHs [ng m ⁻³]																Suma PAHs
	Nap	Acy	Ace	Flu	Phe	Ant	Fla	Py	BaA	Chry	BbF	BkF	BaP	DbA	lpy	BPe	
A-050_12	0.30	0.11	0.12	0.31	1.17	0.67	1.90	2.93	24.10	25.72	16.58	18.51	12.47	4.26	3.27	3.14	115.56
A-054_12	0.26	0.13	0.02	0.28	1.03	0.54	1.50	2.41	14.17	16.34	13.46	15.01	10.14	3.12	2.38	2.31	83.1
A-058_12	0.26	0.08	0.04	0.20	1.07	0.57	1.38	2.23	12.70	14.21	16.81	19.15	13.28	4.89	4.07	3.54	94.48
A-062_12	0.22	0.11	0.09	0.22	0.72	0.38	0.89	1.44	6.85	7.73	11.69	10.82	8.91	3.16	2.48	2.16	57.87
A-066_12	0.24	0.05	0.02	0.24	0.78	0.42	0.99	1.54	5.97	6.95	12.19	13.79	10.07	3.35	2.99	2.50	62.09
A-070_12	0.22	0.06	0.06	0.21	0.77	0.36	1.08	1.65	4.18	4.67	10.69	11.92	8.68	2.67	2.24	2.25	51.71
A-074_12	0.23	0.06	0.06	0.21	0.66	0.35	1.02	1.71	3.50	3.91	12.25	13.50	10.17	3.36	3.04	2.65	56.68
A-098_12	0.36	0.21	0.04	0.19	0.64	0.24	0.68	1.23	1.59	1.99	6.66	7.11	5.53	1.98	1.75	1.61	31.81
A-102_12	0.36	0.06	0.05	0.16	0.72	0.31	0.84	1.44	1.71	1.99	8.29	9.07	6.98	2.65	2.04	2.06	38.73
A-106_12	0.33	0.05	0.06	0.14	0.59	0.23	0.71	1.21	1.60	1.91	6.71	7.28	6.10	2.90	2.56	2.87	35.25
A-110_12	0.33	0.03	0.05	0.14	0.50	0.20	0.52	0.88	0.93	1.19	4.94	5.14	4.47	1.85	1.61	1.46	24.24
A-114_12	0.37	0.05	0.02	0.18	0.76	0.27	0.83	1.34	0.96	1.19	5.67	6.11	5.91	2.37	2.00	1.78	29.81
A-118_12	0.67	0.04	0.05	0.20	0.97	0.34	1.05	1.68	0.94	1.22	5.94	7.11	5.69	2.76	2.29	1.98	32.93
A-122_12	0.40	0.06	0.04	0.17	0.78	0.26	0.94	1.58	0.83	0.91	5.59	6.13	4.94	2.48	1.79	1.69	28.59
A-139_12	0.49	0.04	0.04	0.15	0.81	0.31	0.85	1.29	1.16	1.50	6.62	6.65	6.02	2.46	2.16	2.16	32.71
A-143_12	0.49	0.04	0.04	0.14	0.75	0.27	0.88	1.42	0.96	1.16	6.80	6.87	6.32	3.07	2.42	2.21	33.84
A-147_12	0.29	0.04	0.04	0.10	0.61	0.24	0.92	1.35	1.10	1.44	5.15	5.29	4.96	2.14	2.24	2.06	27.97
A-151_12	0.55	0.08	0.09	0.13	0.92	0.37	1.84	2.47	3.08	3.73	7.94	3.64	7.70	3.38	3.77	3.35	43.04
A-159_12	0.39	0.04	0.03	0.11	0.58	0.23	0.93	1.45	1.55	1.87	5.09	4.58	4.88	2.15	2.40	2.13	28.41
A-163_12	0.90	0.11	0.03	0.27	1.99	1.32	2.28	3.46	3.50	4.23	16.15	16.54	16.18	9.07	7.34	6.28	89.65
A-004_13	0.11	0.01	0.02	0.07	0.49	0.19	0.82	1.23	1.21	1.43	3.62	3.52	3.42	1.89	1.85	1.64	21.52
A-008_13	0.12	0.03	0.02	0.08	0.70	0.24	1.06	1.42	1.36	1.65	3.76	3.63	3.72	2.23	2.03	1.74	23.79

Tab. 4 Výsledky analýz koncentrace PAHs vázaných na PM2.5 [ng m⁻³]

Nap = naftalen, Acy = acenaftylen, Ace = acenaftén, Flu = fluoren, Phe = fenanthren, Ant = anthracén, Fla = fluoranthén, Py = pyren, BaA = benz[a]anthracén, Chry = chrysene, BbF = benzo[b]fluoranthén, BkF = benzo[k]fluoranthén, BaP = benzo[a]pyren, DbA = dibenz[a,h]anthracén, lpy = indeno[1,2,3-cd]pyren, BPe = benzo[ghi]perylene

Vzorek	Koncentrace individuálních PAHs [ng m ⁻³]																Suma PAHs
	Nap	Acy	Ace	Flu	Phe	Ant	Fla	Py	BaA	Chry	BbF	BkF	BaP	DbA	lpy	BPe	
A-049_12	0.29	0.05	0.17	0.34	1.17	0.66	1.83	2.77	21.42	21.82	12.73	14.31	9.47	3.16	2.25	2.41	94.85
A-053_12	0.28	0.08	0.10	0.33	1.07	0.60	1.69	2.64	18.49	20.18	15.06	16.62	11.57	3.57	2.67	2.57	97.52
A-057_12	0.32	0.13	0.08	0.28	0.96	0.47	1.40	2.20	12.91	14.55	14.07	15.67	11.04	3.51	2.74	2.51	82.84
A-061_12	0.23	0.09	0.02	0.27	0.91	0.53	1.07	1.74	9.75	11.49	13.59	14.81	9.95	3.63	3.11	2.72	73.91
A-065_12	0.21	0.08	0.11	0.28	0.73	0.41	0.90	1.50	6.77	8.15	13.14	14.15	10.30	3.96	3.16	2.86	66.71
A-069_12	0.24	0.04	0.11	0.23	0.73	0.37	1.09	1.72	5.15	5.53	12.50	13.95	10.16	3.27	3.14	2.50	60.73
A-073_12	0.22	0.06	0.02	0.19	0.67	0.36	1.01	1.67	3.71	4.29	11.21	12.49	9.19	3.24	2.78	2.54	53.65
A-097_12	0.31	0.05	0.05	0.18	0.62	0.24	0.70	1.29	1.79	2.19	7.06	7.71	5.61	2.15	1.92	1.74	33.61
A-101_12	0.32	0.03	0.05	0.13	0.66	0.25	0.80	1.36	1.47	1.76	6.43	6.99	5.37	2.05	1.86	1.54	31.07
A-105_12	0.48	0.02	0.02	0.20	0.75	0.30	0.87	1.51	1.60	1.90	7.84	8.41	7.22	2.80	2.36	1.91	38.19
A-109_12	0.53	0.04	0.02	0.15	0.61	0.25	0.59	0.98	1.26	1.35	6.68	7.13	5.85	2.28	1.99	1.69	31.4
A-113_12	0.39	0.05	0.05	0.17	0.68	0.22	0.85	1.32	1.01	1.27	6.32	6.72	5.57	2.22	1.98	1.68	30.5
A-117_12	0.52	0.05	0.08	0.16	0.75	0.31	0.91	1.43	1.17	1.33	7.18	7.95	6.29	2.67	2.49	2.14	35.43
A-121_12	0.45	0.05	0.06	0.18	0.86	0.31	1.13	1.85	1.03	1.13	6.83	7.45	6.55	2.97	2.80	2.21	35.86

Vzorek	Koncentrace individuálních PAHs [ng m ⁻³]																Suma PAHs
	Nap	Acy	Ace	Flu	Phe	Ant	Fla	Py	BaA	Chry	BbF	BkF	BaP	DbA	Ipy	BPe	
A-138_12	0.55	0.04	0.07	0.13	0.67	0.32	0.70	1.17	1.83	2.26	9.23	9.45	8.22	4.31	3.73	3.25	45.93
A-142_12	0.40	0.06	0.03	0.13	0.74	0.33	0.91	1.53	1.33	1.51	7.85	8.02	7.52	3.43	2.71	2.75	39.25
A-146_12	0.24	0.05	0.03	0.11	0.63	0.24	0.90	1.33	1.33	1.67	5.77	5.71	5.61	3.09	3.14	2.90	32.75
A-150_12	0.51	0.08	0.03	0.14	0.79	0.29	1.60	2.16	3.17	3.83	7.23	6.31	7.07	2.74	3.41	3.31	42.67
A-158_12	0.45	0.04	0.04	0.10	0.61	0.21	0.80	1.24	1.20	1.44	4.67	4.82	4.60	2.09	2.04	1.90	26.25
A-162_12	0.47	0.07	0.07	0.14	0.96	0.53	1.11	1.71	2.04	2.27	8.90	9.01	8.69	4.24	3.95	3.27	47.43
A-003_13	0.21	0.01	0.02	0.11	0.67	0.29	1.57	2.24	1.98	2.23	5.38	5.33	5.43	3.06	2.79	2.45	33.77
A-007_13	0.15	0.47	0.02	0.09	0.72	0.43	0.99	1.46	1.88	2.22	5.30	5.28	5.27	2.75	2.67	2.47	32.17

Získaná data sloužila k určení velikosti částic, na něž jsou PAHs přednostně navázány. K tomuto účelu byl použit Spearmanův test párového porovnání, jehož výsledky jsou zaznamenány v tab. 5. Odtud je zřejmé, že pro většinu PAHs je závislost mezi jejich koncentracemi adsorbovanými na částice aerodynamického průměru PM₁₀ a PM_{2.5} statisticky velmi vysoce významná (označeno s^{***}) s pravděpodobností $p < 10^{-3}$, ponejvíce ale $p < 10^{-5}$, přičemž p značí pravděpodobnost že testovaná statistika se nachází v kritickém oboru α . 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 ($p \approx 5.27 \times 10^{-3}$) byla shledána jako statisticky vysoce významná (s^{**}). Výjimku tvoří pouze indeno[1,2,3-cd]pyren s $p \approx 6.10 \times 10^{-2}$, acenapfhylen, kde $p \approx 7.66 \times 10^{-2}$ a acenaphthen s $p \approx 7.14 \times 10^{-1}$, u nichž je zmíněná závislost statisticky nevýznamná (ns). Tuto anomálii lze vysvětlit tím, že naměřené koncentrace zmíněných uhlovodíků se pohybují v okolí meze stanovitelnosti, mnohdy i pod ní, kde je chyba stanovení vyšší. S tímto tvrzením koresponduje i relevantně častěji naměřená koncentrace acenaphthenu na hranici meze stanovitelnosti 0.02 ng m⁻³ ve srovnání s acenaphthylenem a v relaci k tomu řádově vyšší pravděpodobnost odpovídající kritickému oboru α pro acenaphthen. Pro indeno[1,2,3-cd]pyren byla naměřena koncentrace podstatně nad úrovní meze stanovitelnosti, čemuž odpovídá i nižší pravděpodobnost výskytu koncentrací v kritickém oboru hodnot.

V případě indeno[1,2,3-cd]pyrenu se závislost mezi koncentracemi vázanými na tuhé částice PM₁₀ a PM_{2.5} pohybuje na hranici významnosti (s*) a nevýznamnosti (ns). Tento fakt může být spojen s nejistotou, že se peaky indeno[1,2,3-cd]pyrenu a dibenz[a,h]anthracenu v chromatogramu částečně překrývají.

Z výše uvedených zjištění je logické, že také sumární koncentrace PAHs vázaných na částice PM₁₀ a PM_{2.5} vykazuje statisticky vysoce těsnou korelaci (s^{***}) s odpovídající $p \approx 1.10 \times 10^{-6}$, jak je současně zřejmé z obr. 5.

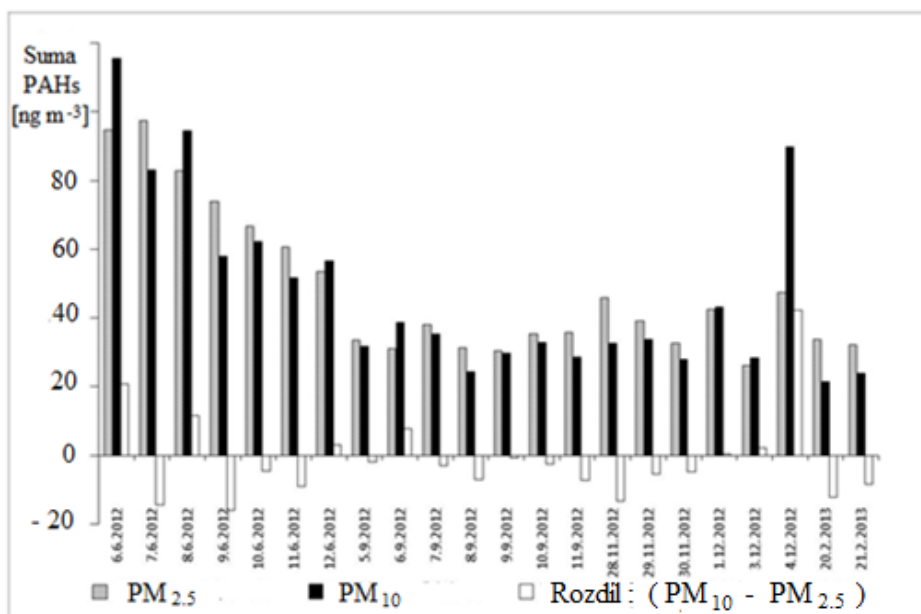
Tab. 5 **Míra korelace koncentrací PAHs vázaných na částicích PM₁₀ a PM_{2.5}**

Nap = naftalen, Acy = acenaphthylen, Ace = acenaphthen, Flu = fluoren, Phe = fenanthren, Ant = anthracen, Fla = fluoranthen, Py = pyren, BaA = benz[a]anthracen, Chr = chrysen, BbF = benzo[b]fluoranthren, BkF = benzo[k]fluoranthren, BaP = benzo[a]pyren, DbA = dibenz[a,h]anthracen, Ipy = indeno[1,2,3-cd]pyren, BPe = benzo[ghi]perylen.

Korelace: ns = statisticky nevýznamná; s* = statisticky významná; s** = statisticky vysoce významná; s*** = statisticky velmi vysoce významná.

Porovnávané průměry prachových částic	Počet dvojic	Spearmanův korelační koeficient r_{Sp}	Stupeň korelace
--	-----------------	--	--------------------

PM ₁₀	PM _{2.5}	n	Hodnota r_{Sp} (PAH)	Kritická hodnota r_{Sp} ($\alpha=0.05, n$)	Kritická hodnota r_{Sp} ($\alpha=0.01, n$)	Kritická hodnota r_{Sp} ($\alpha=0.001, n$)	
Nap PM ₁₀	Nap PM _{2.5}	22	0.8498	0.4060	0.5210	0.6420	s***
Acy PM ₁₀	Acy PM _{2.5}	22	0.4009	0.4060	0.5210	0.6420	ns
Ace PM ₁₀	Ace PM _{2.5}	22	- 0.0488	0.4060	0.5210	0.6420	ns
Flu PM ₁₀	Flu PM _{2.5}	22	0.8004	0.4060	0.5210	0.6420	s***
Phe PM ₁₀	Phe PM _{2.5}	22	0.7662	0.4060	0.5210	0.6420	s***
Ant PM ₁₀	Ant PM _{2.5}	22	0.7518	0.4060	0.5210	0.6420	s***
Fla PM ₁₀	Fla PM _{2.5}	22	0.7354	0.4060	0.5210	0.6420	s***
Py PM ₁₀	Py PM _{2.5}	22	0.6199	0.4060	0.5210	0.6420	s**
BaA PM ₁₀	BaA PM _{2.5}	22	0.9147	0.4060	0.5210	0.6420	s***
Chr PM ₁₀	Chr PM _{2.5}	22	0.9158	0.4060	0.5210	0.6420	s***
BbF PM ₁₀	BbF PM _{2.5}	22	0.8690	0.4060	0.5210	0.6420	s***
BkF PM ₁₀	BkF PM _{2.5}	22	0.8868	0.4060	0.5210	0.6420	s***
BaP PM ₁₀	BaP PM _{2.5}	22	0.8167	0.4060	0.5210	0.6420	s***
DbA PM ₁₀	DbA PM _{2.5}	22	0.5562	0.4060	0.5210	0.6420	s**
lpy PM ₁₀	lpy PM _{2.5}	22	0.4063	0.4060	0.5210	0.6420	s*
BPe PM ₁₀	BPe PM _{2.5}	22	0.5734	0.4060	0.5210	0.6420	s**
Suma PAHs PM ₁₀	Suma PAHs PM _{2.5}	22	0.8340	0.4060	0.5210	0.6420	s***



Obr. 5 **Porovnání sumy koncentrací PAHs adsorbovaných na tuhých částicích PM₁₀ a PM_{2.5}**

Protože frakce PM_{2.5} je zcela obsažena ve frakci PM₁₀ a závislosti koncentrací individuálních PAHs adsorbovaných na částice PM₁₀ a PM_{2.5} jsou vysoce těsné, lze učinit závěr, že všechny PAHs jsou adsorbovány téměř výhradně na částice s aerodynamickým průměrem $d \leq 2.5 \mu\text{m}$, zatímco na frakci PM_{2.5-10} nejsou PAHs vázány prakticky vůbec.

Analogické výstupy byly získány i pro osm dalších PAHs podezřelých z pravděpodobných karcinogenních účinků na člověka. Výjimku tvořil výhradně dibenz[*a,h*]akridin, jehož koncentrace v ovzduší kolísaly opět jen nepatrně nad mezí stanovitelnosti.

Závěr

Byly vyšetřovány koncentrace adsorbovaných individuálních PAHs, včetně jejich sumy, na tuhých částicích PM_{2.5-10} a analogická koncentrace na částicích PM_{2.5}. Za tímto účelem byly ve třech týdenních a jedné dvoudenní kampani odebrány vzorky ovzduší v pražském tunelu Mrázovka, kde se daly předpokládat zvýšené emise z dopravy. Vzorky 22 párových frakcí PM₁₀, a PM_{2.5} byly odebírány paralelně za stejných podmínek. V laboratoři byly zachycené částice extrahovány CH₂Cl₂, extrakty s obsahem PAHs po eliminaci interferujících nepolárních alkanů extrakcí n-hexanem zahuštěny a obsah individuálních PAHs stanoven plynovou chromatografií v kombinaci s hmotnostní spektrometrií (GC/MS).

Koncentrace singulárních párů každého PAH byly testovány neparametrickou metodou Spearmanova koeficientu pořadové korelace. Na hladině významnosti $p < 0.01$ bylo prokázáno, že zkoumané individuální PAHs, včetně jejich sumy, jsou adsorbovány téměř výhradně na frakci PM_{2.5}. Výjimku tvořil acenafthylen a acenafthen, patrně proto, že se jejich koncentrace pohybovaly v okolí meze stanovitelnosti, kde lze očekávat vyšší chybu měření.

Hodnoceno bylo sumárně šestnáct prioritních PAHs dle U.S. EPA a dalších osm PAHs, jež jsou podezřelé z pravděpodobných karcinogenních efektů pro člověka. Výstupy zjištěné těchto osm uhlovodíků nejsou prezentovány v tomto příspěvku, ale jsou dostupné jsou v naší laboratoři a vykazují analogický charakter jako pro prioritní PAHs sledované U.S. EPA.

Dosažené výsledky se shodují se závěry Di Filippa et al. [15] a Kawanaky, et al. [16] spíše než s výstupy prací Kertész-Sáringera et al. [17] a Alvese et al. [18]. V následujícím období předpokládáme experimenty rozšířit a stanovit distribuci koncentrací individuálních PAHs a jejich sumy ve frakcích v rozmezí 5-10 nm v oblasti jemných a ultra jemných částic, tedy v intervalu aerodynamického průměru tuhých částic $d [\mu\text{m}] \in \langle 0.006; 2.5 \rangle$.

Použitá literatura

- [1] Liang, F. et al. The Organic Composition of Diesel Particulate Matter, Diesel Fuel and Engine Oil of a Non-Road Diesel Generator, *Journal of Environmental Monitoring*, 2005, 7, 983-988.
- [2] Fang, G. et al. Ambient Suspended Particulate Matters and Related Chemicals Species Study in Central Taiwan, Taichung during 1998-2001, *Atmospheric Environment*, 2002, 36, 1021-1928.
- [3] Huzlik, J., Licbinsky, R., Durcanska, D. Polychlorinated Dibenzodioxins and Dibenzofurans Emissions from Transportation. *Komunikacie*, 2011, 13, (3), 41-47.
- [4] Pitts, J. N. et al. Atmospheric Reactions of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons: Facile Formation of Mutagenic Derivates. *Sciences*. 1978, 202, 515-519.
- [5] Cerdeira et al. Seasonality and Air Quality Effect in Health. In *Proceedings of the 5th WSEAS International Conference on Environment, Ecosystems and Development*. Venice: WSEAS, 2006, 355-362.
- [6] Peters A. et al. Associations between Mortality and Air Pollution in Central Europe. *Environmental Health Perspectives*, 2000, 108, 283-287.
- [7] Bozek, F. et al. Genotoxic Risk for Population in Vicinity of Traffic Communication Caused by PAHs Emissions. *WSEAS Transactions on Environment and Development*, 2010, 6, (3), 186-195.

- [8] Boström, C., et al. Cancer Risk Assessment, Indicators, and Guidelines for Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Ambient Air. *Environmental Health Perspectives*, 2002, 110, 451-488.
- [9] International Agency for Research on Cancer (IARC). *Agents Classified by the IARC Monographs, Volumes 1–111*. In *IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans* [online]. Last update: February 18, 2015. [Quoted 2015-02-26]. URL: <<http://monographs.iarc.fr/ENG/Classification/ClassificationsAlphaOrder.pdf>>.
- [10] United States Environmental Protection Agency (U.S. EPA). *Guidelines for Carcinogen Risk Assessment*. 51 FR 33992-34003. Washington, D.C.: U.S. EPA, 1986.
- [11] Verma, M. K. et al. The Traffic Linked Urban Ambient Air Superfine and Ultrafine PM₁ Mass Concentration, Contents of Pro-Oxidant Chemicals, and Their Seasonal Drifts in Lucknow, India, *Atmospheric Pollution Research*, 2014, 5, 677-685.
- [12] Strak, M. et al. Respiratory Health Effects of Airborne Particulate Matter: The Role of Particle Size, Composition, and Oxidative Potential. *Environmental Health Perspectives*, 2012, 120, 1183-1189.
- [13] Kreyling, W. G., Semmler–Behnke, M., Moller, W. Ultrafine Particle-Lung Interactions: Does Size Matter? *Journal of Aerosol Medicine–Deposition Clearance and Effects in the Lung*. 2006, 19, 74-83.
- [14] Pope, C. A., Dockery, D. W., Schwartz, J. Review of Epidemiological Evidence of Health Effects of Particulate Air Pollution, *Inhalation Toxicology*, 1995, 7, 1-18.
- [15] Di Filippo, P. et al. Concentrations of PAHs, and Nitro- and Methyl- Derivatives Associated with a Size-Segregated Urban Aerosol, *Atmospheric Environment*, 2010, 44, (23), 2742-2749.
- [16] Kawanaka, Y. et al. Size Distribution of Mutagenic Compounds and Mutagenicity in Atmospheric Particulate Matter Collected with Low-Pressure Cascade Impactor, *Atmospheric Environment*, 2004, 38, (14), 2125-2132.
- [17] Kertész-Sáringér, M. Mészáros, E., Várkonyi T. On the Size Distribution of benzo[a]pyrene Containing Particles in Urban Air. *Atmospheric Environment*, 1971, 5, 429-431.
- [18] Alves, C. A., Pio, C. A., Duarte, A. C. Particle Size Distributed Organic Compounds in a Forest Atmosphere. *Science & Technology*, 2000, 34, 4287-4293.
- [19] Kupka, K. *QC Expert. Interaktivní statistická analýza dat*. [Uživatelský manuál]. Pardubice, 2010.
- [20] Weathington, B. L., Cunningham, C. J. L., Pittenger, D. J. *Understanding Business Research*, 1st Ed. Hoboken: John Wiley & Sons, Inc., 2012, pp. 265-266; 454.
- [21] 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.
- [22] National Toxicology Program (NTP), *Report on Carcinogens*. 11th Ed. Washington, DC: Public Health Service, US Department of Health and Human Services, 2005.