

UNIVERZITA PARDUBICE
FAKULTA CHEMICKO-TECHNOLOGICKÁ

Hodnocení míry kontaminace ovzduší
polycyklickými aromatickými uhlovodíky
s využitím pasivního vzorkování

Radek Lhotka

Bakalářská práce

2017

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Radek Lhotka**
Osobní číslo: **C14026**
Studijní program: **B2807 Chemické a procesní inženýrství**
Studijní obor: **Ochrana životního prostředí**
Název tématu: **Hodnocení míry kontaminace ovzduší polycyklickými aromatickými uhlovodíky s využitím pasivního vzorkování**
Zadávající katedra: **Ústav environmentálního a chemického inženýrství**

Z á s a d y p r o v y p r a c o v á n í :

1. Zpracujte literární rešerši zaměřenou na možnosti využití pasivního vzorkování pro potřeby hodnocení míry kontaminace ovzduší polycyklickými aromatickými uhlovodíky. Diskutujte výhody a nevýhody tohoto postupu ve srovnání s jinými postupy vzorkování ovzduší a popište základní zdroje variability dat daného postupu.
2. Diskutujte možnosti využití dat z pasivního vzorkování pro určení zdrojů polycyklických aromatických uhlovodíků v ovzduší. Zaměřte se zejména na parametry, které mohou komplikovat využitelnost techniky diagnostických poměrů jako je lokální a sezónní charakter emisí, vliv počasí apod.
3. Proveďte pasivní vzorkování ovzduší v lokalitě Lukavec. Srovnajte naměřená data s legislativně danými limity a hodnotami zjištěnými v jiných lokalitách. Popište, jaká zdravotní rizika jsou spojena s překročením limitních hodnot polycyklických aromatických uhlovodíků v ovzduší. Pokuste se využít techniku diagnostických poměrů pro určení hlavních zdrojů polycyklických aromatických uhlovodíků v lokalitě Lukavec.
4. Bakalářskou práci zpracujte v souladu se Směrnicí UPa č. 9/2012 "Pravidla pro zveřejňování závěrečných prací a jejich základní jednotnou formální úpravu" v platném znění.

Rozsah grafických prací:

Rozsah pracovní zprávy:

Forma zpracování bakalářské práce: **tištěná**

Seznam odborné literatury:

Vedoucí bakalářské práce:

doc. Ing. Miloslav Pouzar, Ph.D.

Ústav environmentálního a chemického inženýrství

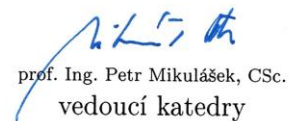
Datum zadání bakalářské práce: **30. ledna 2017**

Termín odevzdání bakalářské práce: **7. července 2017**



prof. Ing. Petr Kalenda, CSc.
děkan

L.S.



prof. Ing. Petr Mikulášek, CSc.
vedoucí katedry

V Pardubicích dne 30. ledna 2017

Prohlašuji: Tuto práci jsem vypracoval samostatně. Veškeré literární prameny a informace, které jsem v práci využil, jsou uvedeny v seznamu použité literatury. Byl jsem seznámen s tím, že se na moji práci vztahují práva a povinnosti vyplývající ze zákona č. 121/2000 Sb., autorský zákon, zejména se skutečností, že Univerzita Pardubice má právo na uzavření licenční smlouvy o užití této práce jako školního díla podle § 60 odst. 1 autorského zákona, a s tím, že pokud dojde k užití této práce mnou nebo bude poskytnuta licence o užití jinému subjektu, je Univerzita Pardubice oprávněna ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které na vytvoření díla vynaložila, a to podle okolností až do jejich skutečné výše. Souhlasím s prezenčním zpřístupněním své práce v Univerzitní knihovně.

V Pardubicích dne:

Radek Lhotka

Anotace

Tato práce ukazuje možnosti využití pasivního vzorkování při sledování úrovně znečištění ovzduší vybranými látkami na dvou blízkých lokalitách. Jako sorpční médium byla při monitoringu polycyklických aromatických uhlovodíků využita polyuretanová pěna. Díky skutečnosti, že pasivní vzorkovače ovzduší jsou levné, nenáročné na odbornou obsluhu a zároveň velmi jednoduché na provoz, (k jejich fungování není zapotřebí elektrická energie) staly se vhodným prostředkem pro sledování znečištění ovzduší na globální úrovni.

Další část práce se věnuje výpočtům a studiu parametrů, které ovlivňují využitelnost metody diagnostických poměrů. Mezi tyto parametry patří například volba vhodného diagnostického poměru pro danou lokalitu nebo vývoj hodnot diagnostických poměrů v průběhu roku. Poměry jednotlivých perzistentních organických polutantů přítomných v ovzduší se staly více či méně vhodnou metodou používanou k určování zdrojů těchto látek v životním prostředí. Cílem této práce je také studium odchylek spojených s využitím techniky diagnostických poměrů (například rozdílné reaktivity vybraných zástupců polycyklických aromatických uhlovodíků přítomných v poměru).

Klíčová slova

perzistentní organické polutanty, polycyklické aromatické uhlovodíky, pasivní vzorkování ovzduší, diagnostické poměry, toxický ekvivalentní faktor

Title

Assessment of air contamination by polycyclic aromatic hydrocarbons using passive sampling

Annotation

First part of the study is focused on the evaluation of possibility of usage of the passive air sampling by monitoring two locations nearby. Monitoring was done through the sorption medium of polycyclic aromatic hydrocarbons and polyurethane disc base. Key benefit of usage of the passive air sampling lies in the ease of installation, operations (i.e. not dependent on availability of the electricity) and technology is not demanding on resources. This enables passive air sampling for a global usage.

Second part of the work is mainly studying and statistically comparing parameters influencing methodology of diagnostic ratios. Evaluation mainly studies selection of the right parameter for a specific location and development and changes of those throughout a year. Ratios of persistent organic pollutants became a standard methodology and is widely used to spot the sources of pollutants in the environment. Integral part of the evaluation is also measurement of variances

due to given methodology. (i.e. different reactivity of selected polycyclic aromatic hydrocarbons and their ratio.).

Keywords

persistent organic pollutants, polycyclic aromatic hydrocarbons, passive air sampling, diagnostic ratios, toxic equivalency factor

Obsah

Seznam tabulek	8
Seznam obrázků.....	9
Seznam zkratek	9
Úvod.....	11
Teoretická část	13
1. Zdroje POPs	13
1.1 Zdroje PAHs.....	13
1.1.1 Mobilní zdroje PAHs	14
1.1.2 Emise PAHs z lokálních topenišť	14
1.1.3 Emise PAHs z velkých zdrojů znečištění ovzduší	15
2. Vzorkování ovzduší	16
2.1 Pasivní vzorkování ovzduší.....	16
2.2 Aktivní vzorkování ovzduší	20
3. Vlastnosti PAHs, určování zdrojů emisí PAHs	21
3.1 Diagnostické poměry	23
3.2 Používané diagnostické poměry.....	24
3.3 Použití diagnostických poměrů	28
4. Biologická dostupnost, toxicita PAHs	30
4.1 Limity POPs	31
4.1.1 Limity PAHs v legislativě České republiky	31
4.1.2 Limity PAHs v legislativě Evropské unie.....	32
4.2 Vyjadřování toxicity směsi PAHs, PCBs (TEF, TEQ)	33
4.2.1 Toxicita PCBs	33
4.2.2 Toxicita PAHs.....	34
4.2.3 Použití TEQ	34

Praktická část	36
5. Experimentální část.....	36
5.1 Vzorkování.....	36
5.1.1 Vzorkovací lokality.....	36
5.1.2 Pasivní vzorkování ovzduší, Vzorkovací plán.....	39
5.1.3 Laboratorní zpracování vzorku.....	40
Výsledky a diskuze	42
Závěr	48
Seznam použité literatury	50
Přílohy.....	58

Seznam tabulek

<i>Tabulka 1</i> Distribuce PAHs mezi částicovou a plynou fází.....	22
<i>Tabulka 2</i> PAHs, které jsou nejčastěji využívány v diagnostických poměrech.....	24
<i>Tabulka 3</i> Diagnostické poměry zvolených PAHs a vybraných zdrojů znečištění ovzduší.....	26
<i>Tabulka 4</i> Hodnoty rychlostní konstanty druhého řádu vybraných PAHs.....	27
<i>Tabulka 5</i> Poločas života [hod] při fotodegradaci PAHs na různých materiálech.....	28
<i>Tabulka 6</i> Diagnostické poměry CPAH/TPAH Ústí nad Labem.....	29
<i>Tabulka 7</i> Diagnostické poměry Ústí nad Labem.....	29
<i>Tabulka 8</i> Diagnostické poměry Šanghaj.....	30
<i>Tabulka 9</i> Diagnostické poměry zjištěné v provincii Zonguldak.....	30
<i>Tabulka 10</i> Meze tolerance pro koncentrace BaP.....	32
<i>Tabulka 11</i> TEF vybraných PCBs sloučenin, dle Nařízení vlády č. 350/2002 Sb.....	33
<i>Tabulka 12</i> TEF vybraných PAHs sloučenin.....	34
<i>Tabulka 13</i> Klimatická oblast MT 4.....	36
<i>Tabulka 14</i> Vývoj diagnostických poměrů PAHs na lokalitě Lukavec a na lokalitě Košetice.....	46

Seznam obrázků

Obrázek 1 Schéma spalovacích zařízení (zleva: odhořivací, prohořivací, automatické, zplyňovací a krbová kamna).....	15
Obrázek 2 Schéma pasivního vzorkovače ovzduší.....	18
Obrázek 3 Pasivní vzorkovače ovzduší GAPS.....	19
Obrázek 4 Aktivní vzorkovač ovzduší, ČHMÚ Košetice.....	20
Obrázek 5 Aktivní vzorkovač ovzduší, ČHMÚ Košetice.....	21
Obrázek 6 Poloha měřistvu Lukavec a ČHMÚ Košetice.....	38
Obrázek 7 Poloha měřistvu Lukavec, pasivního vzorkovače ovzduší.....	39
Obrázek 8 Buchi B-811 Extraction Systém.....	42

Seznam zkratk

ACTRIS	Aerosols, Clouds and Trace Gases Research Infrastructure Network
AhR	Ah receptor
ANT	Antracen
BaA	Benzo(a)antracen
BaP	Benzo(a)pyren
BbF	Benzo(b)fluoroanthen
BeP	Benzo(e)pyren
BghiP	Benzo(ghi)perylene
COR	Coronen
CPAH	Součet koncentrací devíti PAHs vznikajících při spalovacích procesech
ČHMÚ	Český hydrometeorologický ústav
DBahA	Dibenzo(ah)antracen
DDL	Dřevozpracujícím družstvu Lukavec
DDT	1,1,1-trichlor-2,2-bis(4-chlorfenyl)ethan
EF	Emisní faktor
EIA	Posuzování vlivů na životní prostředí
EMEP/ECE	Co-operative Programme for Monitoring and Evaluation of Long-range Transmission of Air Pollutants in Europe
GAW/WMO	Global Atmosphere Watch

FLA	Fluoranten
GAPS	Globální síť pasivního vzorkování ovzduší
GC-MS	Plynová chromatografie s hmotnostní detekcí
CHRY	Chrysen
ICP-IM	International Co-operative Programme on Integrated Monitorin
IP	Indeno(1,2,3-cd)pyren
LAH PAHs	PAHs s nízkou molekulovou hmotností
MONET	Monitorovací síť centra RECETOX
NO/NO ₂ /NO _x	Oxidy dusíku
OCP	Organochlorové pesticidy
PAHs	Polycyklické aromatické uhlovodíky
PCB	Polychlorované bifenyly
PCDD	Polychlorované dibenzodioxiny
PCDF	Polychlorované dibenzofurany
PHE	Fenanthren
PM _{2,5}	Pevné aerosoly o průměru částic do 2,5 μm
PM ₁₀	Pevné aerosoly o průměru částic do 10 μm
POPs	Perzistentní organické polutanty
PUF	Polyuretanová pěna
PY	Pyren
RECETOX	Centrum pro výzkum toxických látek v prostředí, Masarykovy Univerzity Brno
RET	Reten
SO ₂	Oxid siřičitý
TEF	Toxický ekvivalenční faktor
TEQ	Toxický ekvivalent
TPAHs	Celková koncentrace 16 PAHs
US EPA	Americká agentura pro životní prostředí
VOC	Těkavé organické uhlovodíky
WHO	Světová zdravotnická organizace
XAD	Pryskyřice hydrofobní, absorpční, nepolární pryskyřice
ZD Lukavec	Zemědělském družstvu Lukavec
2,3,7,8-TCDD	2, 3, 7, 8-tetrachlordibenzo-p-dioxin

Úvod

Znečištění životního prostředí na planetě Zemi představuje dalekosáhlý problém. Skupina látek, které jsou označovány jako POPs (perzistentní organické polutanty) se stala typickým ukazatelem vlivu člověka na míru kontaminace jeho okolního prostředí. POPs se díky celé řadě svých velmi nebezpečných vlastností, například mutagenitě, toxicitě, persistenci v životním prostředí, tendenci k akumulaci v potravních řetězcích nebo dálkovému transportu vzdušnými masami, staly předmětem zájmu nejen chemiků životního prostředí, ale i obyčejných lidí. Do skupiny POPs řadíme především PAHs (polycyklické aromatické uhlovodíky); PCBs (polychlorované bifenyly); OCPs (organochlorované pesticidy); naftaleny; terfenyly; PCDD a PCDF (polychlorované dibenzodioxiny a polychlorované dibenzofurany) [1].

Vybrané sloučeniny ze skupiny POPs jsou regulovány například Úmluvou o perzistentních organických polutantech (Stockholmskou úmluvou); ta byla sepsána roku 2001 a vstoupila v platnost roku 2004. Základním principem úmluvy je předběžná opatrnost vůči rizikům perzistentních organických sloučenin. Na základě jejího stvrzení došlo postupně k omezování použití, dovozu a vývozu POPs uvedených v úmluvě. Dále docházelo a stále by docházet mělo k jejich bezpečné likvidaci, zneškodnění a snížení rizika úniku těchto látek do životního prostředí. Mezi první látky, které byly úmluvou omezeny, patří pesticidy (aldrin, DDT (1,1,1-trichlor-2,2-bis(4-chlorfenyl) ethan), dieldrin, endrin, heptachlor, chlordan, mirex, toxafen), průmyslové chemikálie (hexachlorbenzen a polychlorované bifenyly) a PCDD, resp. PCDF. Původní seznam látek Úmluvy se postupně rozšiřuje o další látky, dnes je jich celkem 22 látek. Mezi signatáře úmluvy patří dohromady 152 států. Dalších 28 zemí se řadí pouze mezi účastníky této dohody. Tyto země neplní výše popsané požadavky do takové míry, jako státy které úmluvu ratifikovaly, ale k jistému omezení používání těchto látek zde rovněž dochází [1]. Většina PAHs vzniká nedokonalým spalováním organické hmoty. Během spalování dochází také ke vzniku prachových částic. Malé prachové částice mají velký specifický povrch, na který se PAHs váží. Největší množství emisí BaP (Benzo(a)Pyrenu), což je polyaromatický uhlovodík, u nás produkují lokální topeniště. V České republice hodnota BaP měří nejčastěji. V roce 2015 lokální topeniště vyprodukovala 84 % celorepublikových emisí BaP (toto číslo se od roku 2007 příliš nezměnilo). V tomto roce byl imisní limit (1 ng/m^3) pro BaP překročen na 20,3 % plochy území ČR, kde žije cca 51 % obyvatel ČR. Průměrná koncentrace BaP na našem území byla $1,77 \text{ ng/m}^3$. Celkem byl BaP v roce 2015 měřen na 31 stanicích [2].

Tato bakalářská práce si klade za cíl zpracování literární rešerše zabývající se možnostmi využití pasivního vzorkování ovzduší pro potřebu hodnocení kontaminace polycyklickými

aromatickými uhlovodíky. V další části práce jsou diskutovány zdroje POPs a PAHs v ovzduší, resp. problematika využití techniky diagnostických poměrů. Ty se využívají jako více či méně účinný nástroj k určení zdrojů PAHs ve zvolené lokalitě. V neposlední řadě se práce zaměřuje na zdravotní rizika spojená s překročením limitních hodnot kontaminace ovzduší polycyklickými aromatickými uhlovodíky a polychlorovanými bifenyly.

Hlavním cílem praktické části bakalářské práce je hodnotit výsledky pasivního vzorkování ovzduší v lokalitě Lukavec u Pacova. Exponované absorpční disky z PUF (polyuretanové pěny), na nichž docházelo k záchytu PAHs, byly v pravidelných intervalech dopravovány do laboratoří RECETOX (Centrum pro výzkum toxických látek v prostředí, Masarykova Univerzita Brno) a zpracovány k následné analýze. Získané výsledky byly porovnány s daty naměřenými na nedaleké pozadřové stanici ČHMÚ Košetice. V práci je diskutováno, zda je ovzduší v lokalitě Lukavec u Pacova znečištěno POPs vyšší měrou než ovzduší v okolí pozadřové stanice ČHMÚ Košetice.

Teoretická část

1. Zdroje POPs

Zdroje POPs můžeme rozdělit na přírodní a související s lidskou činností (antropogenní). Antropogenní emise POPs výrazně převyšují množství látek vyprodukované během přírodních procesů. Znečištění životního prostředí POPs je tak dobrým indikátorem vlivu člověka na ekosystémy [3]. POPs mohou být do atmosféry emitovány přímo; například rozprašováním (OCPs), jako vedlejší produkty spalování (PCDD, PAHs) nebo při průmyslové výrobě látek (PCBs); i nepřímo a to větrnou erozí s jemnými částicemi (resuspenze) nebo výparem (z půdy, z vodního prostředí) [3, 4]. Mezi přírodní zdroje znečištění ovzduší POPs patří lesní a stepní požáry, výbuchy sopek nebo jiné přírodní katastrofy. V menší míře POPs vznikají i biosyntézou terestrickými rostlinami, řasami a mikroorganismy. Mezi přírodní zdroje patří také kosmický spad [5].

Antropogenní zdroje POPs v prostředí dominují. Mezi ně řadíme především lokální topeniště, doprava, zemědělství, stavebnictví a těžký průmysl. Díky dálkovému transportu těchto látek mohou být naměřeny jisté koncentrace POPs i v oblastech bez významných lokálních zdrojů znečištění [6].

1.1 Zdroje PAHs

Výchozí komponentou pro syntézu PAHs bývají nasycené uhlovodíky. Látky s obsahem nasycených uhlovodíků se běžně vyskytují jako součásti uhlí, olejů, dřeva nebo dehtů. Dva hlavní kroky, které vedou ke vzniku těchto sloučenin, jsou pyrolýza a pyrosyntéza [7]. Při teplotě od 500 do 800°C dochází k přerušování vazeb uhlík-uhlík a uhlík-vodík v organické hmotě a vzniku prekurzorů PAHs - volných radikálů, popřípadě fragmentů. Ty se pak ve fázi pyrosyntézy rekombinují za vzniku stabilních aromatických jader. Emise PAHs jsou tak součástí jakéhokoliv tepelného procesu, při kterém dochází k oxidaci uhlíkatých látek. K produkci PAHs přestupujících do volného ovzduší tedy dochází například při hoření uhlí, dřeva, ropných produktů, odpadů, plastů, vlhké biomasy, při zpracování bavlny, kouření cigaret nebo během zahradního grilování [8].

1.1.1 Mobilní zdroje PAHs

Ve většině rozvinutých zemí světa jsou nejvýznamnějšími mobilními zdroji PAHs osobní automobily. Emise výfukových plynů ze všech mobilních zdrojů obecně vznikají třemi odlišnými mechanismy:

- I. Syntézou z jednodušších molekul v palivu a to zejména z aromatických sloučenin
- II. Hromaděním nespálených uhlovodíků ve spalinových cestách a jejich následnou reakcí
- III. Pyrolýzou z mazadel (olejů) [9]

U benzínových i naftových vozidel je nejdůležitějším zdrojem emisí PAHs přítomnost těchto látek v samotném palivu. Palivo s obsahem 7–11 % hm. diaromatických uhlovodíků a 1–3 % triaromatických uhlovodíků zpravidla produkuje vyšší hodnoty emisí PAHs než palivo, které diaromáty a triaromáty obsahuje pouze v malém množství [10].

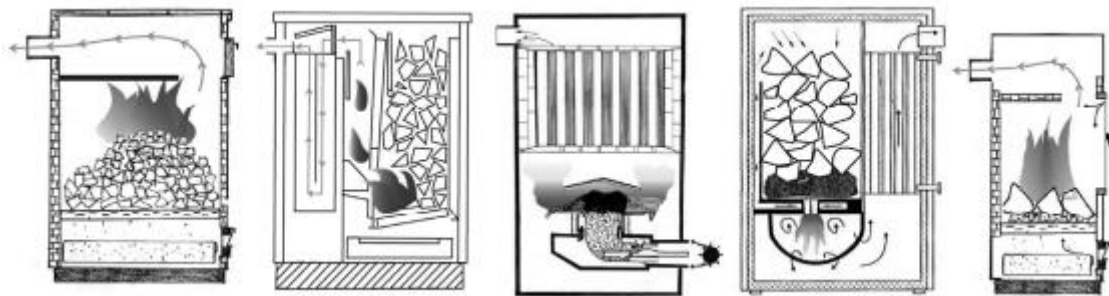
1.1.2 Emise PAHs z lokálních topenišť

Mezi lokální zdroje emisí řadíme stacionární neprůmyslová zařízení určená ke spalování paliv o tepelném výkonu nižším než 0,2 MW. Hlavním úskalím odhadu množství emisí produkovaných těmito zdroji je nepravidelné rozmístění zdrojů na sledovaném území, různá konstrukce těchto spalovacích zařízení a proměnné složení používaných paliv. Množství emisí znečišťující látky vzniklé spálením vybraného paliva se proto stanovuje výpočtem dle vztahu (1).

$$E_l = \sum p(A_p * EF_{l,p}) \quad (1)$$

V tomto vztahu p označuje druh paliva, A spotřebu paliva, EF emisní faktor a E množství sledované znečišťující látky.

EF dané znečišťující látky pro dané palivo je empiricky stanovená veličina, která vyjadřuje střední množství sledované škodliviny vztažené například na spálené jednotkové množství zvoleného paliva. Další veličinou, na které EF různou měrou rovněž závisí, je konstrukce spalovacího zařízení. V České republice jsou nejčastěji zastoupenými spalovacími zařízeními prohořivací, odhořivací, automatické a zplyňovací kotle nebo krbová kamna viz **Obr. 1**.



Obrázek 1 Schéma spalovacích zařízení (zleva: odhořivací, prohořivací, automatické, zplyňovací a krbová kamna) zdroj: [11]

Dalším parametrem, který má zásadní vliv na množství emisí znečišťujících látek, jež jsou lokálními topeništi vyprodukovány, je způsob dopravy paliva (vhodnější je kontinuálně - automaticky, v porovnání s dávkově – ručně). Důležitou roli při sledování množství vzniklých emisí mají také provozní podmínky spalovacího zařízení (teplota ve spalovací komoře (čím vyšší, tím je spalování dokonalejší), regulace přívodu spalovacího vzduchu (nadbytek kyslíku snižuje vznik PAHs), kvalifikovanost obsluhy, čištění spalinových cest atd.).

V neposlední řadě množství vyprodukovaných emisí ovlivňují vlastnosti paliva samotného. Druh paliva (vyšší emise PAHs většinou vznikají při spalování hnědého uhlí, méně pak při spalování černého uhlí a suchého dřeva), místo jeho původu (uhlí z různých lokalit vykazuje odlišné složení), vlhkost spalovaného materiálu (čím vyšší vlhkost paliva je, tím nedokonalejší spalování), podíl a vlastnosti popeloviny (čím vyšší obsah popeloviny je, tím nedokonalejší spalování) nebo granulometrie paliva.

Vyšší měrné emise PAHs vykazují kotle starší konstrukce (prohořivací a odhořivací) v porovnání s kotli moderními (zplyňovací, automatické) [11].

1.1.3 Emise PAHs z velkých zdrojů znečišťování ovzduší

Emise vznikající při spalování paliv ve velkých zdrojích znečišťování ovzduší (teplárny, elektrárny, cementárny, koksovny atd.) jsou závislé zejména na vlastnostech použitého paliva, konstrukci spalovacího zařízení a na spalovacích podmínkách. Množství emisí PAHs vznikajících v těchto zařízeních se pravidelně měří, na základě těchto měření se následně určí celkové množství emitovaných sloučenin. Mechanismus vzniku emisí PAHs v těchto zdrojích je objasněn například v práci *Ritze a kol. 2003*.

K formování základních stavebních jednotek pro vznik PAHs dochází vlivem kombinace pyrolytických a spalovacích procesů. Samotný vznik emisí PAHs (a taktéž ostatních těkavých organických polutantů) je komplexním procesem postupných reakcí malých uhlovodíkových

řetězců (např. C_2H_2 či CH_3) s aromáty. K dalšímu nárůstu molekulové hmotnosti vznikajících vysokomolekulárních PAHs dochází vlivem adice stavebních bloků C_xH_y , která je následována dehydrogenací. Jako jedna z dalších možných cest vzniku PAHs se ukazuje reakce benzenu s alifatickými uhlovodíky. Vzniku emisí PAHs ve velkých spalovacích zařízeních se předchází zejména zvýšením obsahu kyslíku ve spalovacím prostoru z obvyklých 5 % na 10 % a zvýšením teploty spalování z $850^\circ C$ na $1200^\circ C$. Při dalším zvyšování obsahu kyslíku ve spalovacím zařízení dochází ke snížení produkce již pouze PAHs vícejaderných (čtyř- až pětijaderných). Docházet však bude k růstu emisí PAHs dvou- až tříjaderných. Velká část emisí PAHs vznikajících při hoření materiálů organického původu (odpadu ve spalovnách komunálního, resp. nebezpečného odpadu; uhlí, biomasy v elektrárnách a teplárnách atd.) je sorbována na tuhých částicích. Emise aerosolů jsou v těchto zařízeních zachytávány suchými nebo mokrymi odlučovacími zařízeními (elektrostatickými odlučovači, mokrymi pračkami, tkaninovými filtry atd.). Účinnost těchto zařízení (pokud jsou však provozována správně) určených k čištění spalin od emisí respirabilní frakce aerosolu v ovzduší (frakce PM_{10} (pevné částice o průměru částic do 10 μm) a $PM_{2,5}$ (pevné částice o průměru částic do 2,5 μm)) dosahuje až 95% u elektrostatického odlučovače; resp. 88% u mokré pračky; resp. 99 % u tkaninového filtru. Pokud budeme srovnávat emise z lokálních topenišť s emisemi z velkých průmyslových zdrojů, pak je možno učinit závěr, že tepelná elektrárna o výkonu 4 x 200 MW vyprodukuje hodinově takové množství emisí PAHs jako obec s přibližně 100 lokálními topeništi za stejný časový úsek. Rozdíl je však samozřejmě v rozptylové výšce emisí. Ta se v případě elektráren pohybuje v intervalu 200-300 m nad terénem, zatímco u lokálních topenišť bývá okolo 10 m nad terénem. Rozptyl je dále ovlivňován nižší tepelnou vydatností spalin z lokálních topenišť [12].

2. Vzorkování ovzduší

Používané metody vzorkování ovzduší můžeme rozdělit na postupy pasivního a aktivního vzorkování [13].

2.1 Pasivní vzorkování ovzduší

Pasivní vzorkování ovzduší využívá principu samovolného proudění molekul látky z analyzovaného prostředí do sběrného média. Měření je založeno na vyrovnávání rozdílů chemických potenciálů analytu v těchto médiích. Tento proces probíhá do té doby, dokud nedojde k ustanovení rovnováhy mezi oběma prostředími nebo není vzorkování ukončeno

pověřenou osobou. Provoz těchto vzorkovačů je poměrně jednoduchý, levný (spojen s nízkými investičními i provozními náklady) a tichý. K jejich fungování není zapotřebí připojení ke zdroji elektrické energie. Dané vlastnosti umožňují dosáhnout většího počtu odběrových míst na jednotku plochy sledovaného území. Výměna filtrů v pasivním vzorkovači může být zajišťována i nekvalifikovanou osobou, proto jsou pasivní vzorkovače často využívány pro monitorování plošného rozšíření sledovaných polutantů v životním prostředí [14, 15].

Při aplikaci pasivních vzorkovačů si však musíme uvědomit jednu z jejich velkých nevýhod. Určení přesné koncentrace analyzované látky v ovzduší je na většině monitorovacích stanic nemožné. Existuje však několik metod, díky kterým můžeme z koncentrace látky ve využitém médiu provést odhad její koncentrace v atmosféře.

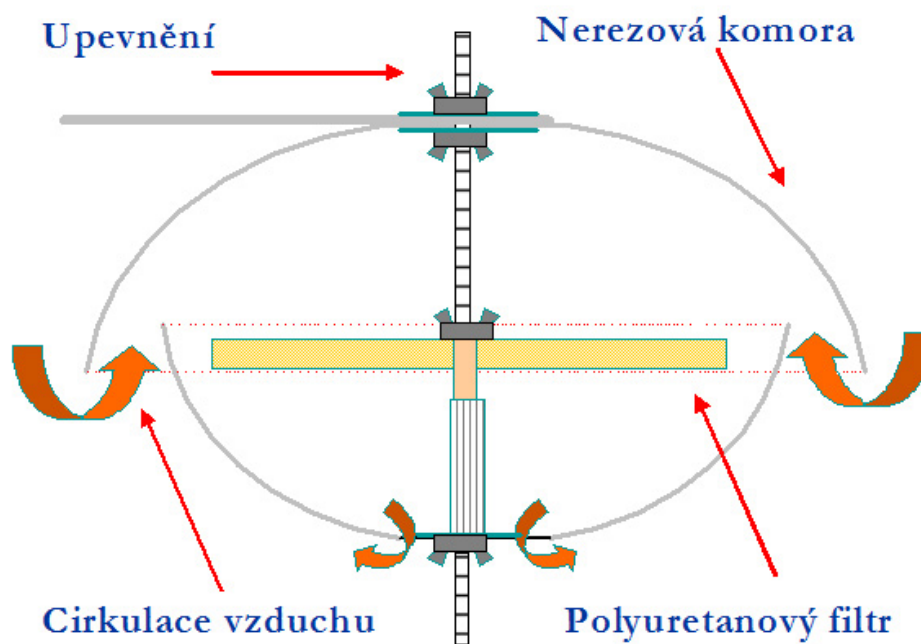
První z nich je porovnání pasivních vzorkovačů se vzorkovači aktivními. V aktivním vzorkovači je množství vzorkovaného vzduchu pevně dáno. Z porovnání koncentrace znečišťující látky zachycené při pasivním vzorkování a koncentrace látky naměřené metodou aktivní můžeme odvodit vzorkovací rychlost, která je charakteristická pro danou oblast a právě panující povětrnostní podmínky. Údaje získané touto metodou jsou velmi těžko přenositelné mezi jednotlivými lokalitami nebo povětrnostními podmínkami.

Druhým způsobem určení objemu vzorkovaného vzduchu je použití referenčních látek. Tyto látky se nanášejí na vzorkovací médium a sleduje se jejich úbytek během stanovené doby expozice. Pracuje se přitom s předpokladem, že rychlost záchytu PAHs je přímo úměrná rychlosti úbytku referenční látky. Třetí možností je využití atmosférického modelu [16].

Techniky pasivního vzorkování ovzduší můžeme obecně rozdělit na metody integrativní a rovnovážné. Metody integrativní jsou využívány při sledování extrémních hodnot koncentrací látek v životním prostředí, metody rovnovážné při sledování dlouhodobé úrovně znečištění složek životního prostředí. Při pasivním vzorkování ovzduší je používána celá řada sorpčních médií. Ty jsou rozděleny na sorpční materiály biotické a abiotické. Biotickými sorpčními médii rozumíme živé (popřípadě mrtvé) organismy nebo jejich části. Mezi abiotická sorpční média patří PUF, XAD pryskyřice (hydrofobní, absorpční, nepolární pryskyřice), polyetylenová polopropustná membrána s náplní trioleinu nebo silikonová guma [17]. Nejpoužívanějším odběrovým médiem pro měření koncentrace PAHs v plynné fázi je polyuretanová pěna.

Při pasivním vzorkování ovzduší je využívána nejen celá řada sorpčních médií, ale také mnoho typů vzorkovacích zařízení. Nejčastěji používanými pasivními vzorkovači ovzduší a to jak v České republice tak celosvětově, jsou pasivní vzorkovače ovzduší používané v monitorovací síti MONET (monitorovací síť centra RECETOX) a pasivní vzorkovače užívané v rámci sítě GAPS (Globální síť pasivního vzorkování ovzduší). Příklad pasivních vzorkovačů

ovzduší sítě GAPS je vidět na **Obr. 3**. Vzorkovač využívaný v síti MONET i jeden ze vzorkovačů sítě GAPS (na obrázku č. 3 je označen číslem jedna) je složen ze dvou ocelových misek různé velikosti, mezi kterými je na středové tyči umístěn PUF disk. Obě zařízení pracují na stejném principu (viz **Obr. 2**) [18], [19].



Obrázek 2 Schéma pasivního vzorkovače ovzduší, zdroj: [18].

Druhým pasivním vzorkovačem, který je využíván sítě GAPS, je XAD vzorkovač (na **Obr. 3** je označen číslem dva). Tento vzorkovač byl navržen v práci *Wania a kol. 2003*. Vzorkovač se skládá z nerezové sítě složené do tvaru válce, která je vyplněna XAD pryskyřicí. Válec je uložen v nerezovém pouzdře, sloužící jako ochranný kryt proti větru a kontaminaci XAD. Vzorkovač se otevírá zespodu a v jeho horní části jsou otvory pro zajištění proudění vzduchu [20]. Častěji využívaným pasivním vzorkovačem ovzduší je (například díky nižší ceně polyuretanu v porovnání s XAD pryskyřicí) pasivní vzorkovač s PUF diskem. Další popis je proto zaměřen na problematiku záchytu látek v tomto vzorkovacím zařízení.



Obrázek 3 Pasivní vzorkovače ovzduší sítě GAPS.

K hromadění látek na PUF disku dochází na základě kombinace absorpčních a eliminačních procesů. Rychlost přestupu vzduchu do tohoto vzorkovače je částečně omezena ochrannými miskami. Ty však rovněž brání rozkladu látek sorbovaných na PUF disku, k degradaci sloučenin by mohlo docházet například vlivem slunečního záření [21]. Jedním z úskalí využití pasivního vzorkovače je určení množství aerosolových částic, které se na PUF disku zachytí. V práci *Bohlin a kol. 2014* byla stanovena empirická hodnota zachyceného množství vybraných POPs sorbovaných na aerosolových částicích PUF diskem na 35 %. Tyto výsledky byly získány při pasivním vzorkování ovzduší v interiéru budov [22]. V další práci *Bohlin a kol. 2014* bylo porovnáváno množství zachycených PAHs přítomných v plynné fázi při pasivním, resp. aktivním vzorkování ovzduší (využitým sorbentem byla polyuretanová pěna). Autoři umístili 24 vzorkovačů ovzduší na střeche budovy a následně jednou za týden analyzovali exponované PUF disky. Výsledky studie naznačují, že minimální doba expozice potřebná k vyrovnání koncentrací mezi volným ovzduším a PUF diskem pro PAHs přítomné v plynné fázi (PAHs se 3 a 4 aromatickými kruhy) jsou dva týdny, resp. pro PAHs sorbovaných na částice (PAHs s 5 a 6 aromatickými kruhy) týdny čtyři. Nejvýhodnější délka expozice byla stanovena na čtyři týdny. Pokud by byl filtr na exponované lokalitě po delší dobu, než je jeden měsíc, docházelo by k postupné desorpci PAHs z PUF disku. Celkové množství zachycených PAHs přítomných v plynné fázi bylo poměrně vysoké (pro sledované sloučeniny 80% až 100%) [23]. Malá rychlost sorpce PAHs vázaných na částice je přičítána schopnosti odběrné komory odfiltrovat hrubé částice. Na filtr je poté sorbována pouze jemná, popřípadě ultrajemná frakce částic z ovzduší [24].

2.2 Aktivní vzorkování ovzduší

Druhou skupinou metod, které jsou používány pro sledování kvality venkovního ovzduší, jsou metody aktivního vzorkování. Aktivní vzorkovače ovzduší odebírají pomocí tlakových čerpadel předem určený objem vzduchu a to po předem určenou dobu vzorkování [25]. Nevýhodou těchto metod je nutnost připojení ke zdroji elektrické energie a vyšší provozní hlučnost. S jejich pořízením a provozem jsou rovněž spjaty vyšší ekonomické náklady, než je tomu u pasivních vzorkovačů. Metody aktivního vzorkování ovzduší dělíme do tří skupin a to na postupy kontinuální, semi-kontinuální a diskontinuální. Diskontinuální metody odběru dělíme podle analyzovaného objemu na metody velkoobjemové, středně-objemové a nízkoobjemové. Velkoobjemové odběry (kdy průtok čerpadlem přesahuje 1m^3 za minutu) se používají pro vzorkování ovzduší v případě, že se sledovaná látka v životním prostředí vyskytuje v nízké koncentraci a je zapotřebí zajistit dostatečně velký objem protékané vzdušiny v krátkém časovém horizontu. Tyto vzorkovače jsou vhodné například pro měření prašnosti (koncentrace aerosolu v ovzduší) [26, 27].

Středně-objemové odběry (kdy čerpadlem proteče přibližně 280 dm^3 vzduchu za minutu) se používají například pro vzorkování PAHs. V tomto zařízení prochází analyzované ovzduší přes 2 filtry. První, který slouží k záchytu prachových částic, je filtr křemenný. Druhý filtr (vyrobený z polyuretanové pěny) slouží k záchytu PAHs volných, obsažených v plynné frakci. Aktivní vzorkovač ovzduší je na **Obr. 4 a 5** [28].

Finální separace a detekce většiny vzorků s obsahem POPs se provádí za pomoci plynové chromatografie spojené s několika typy detektorů (například hmotnostním, detektorem elektronového záchytu ap.). Druhou možností separace a detekce je využití chromatografie kapalinové s detekcí hmotnostní, popřípadě s fotodiodovým detektorem POPs [16].



Obrázek 4 Aktivní vzorkovač ovzduší, ČHMÚ Košetice



Obrázek 5 Aktivní vzorkovač ovzduší, ČHMÚ Košetice

3. Vlastnosti PAHs, určování zdrojů emisí PAHs

Polyaromatické uhlovodíky mohou být rozděleny do dvou kategorií. První skupinou jsou PAHs s nízkou molekulovou hmotností. Zástupci této skupiny se skládají z méně než čtyř aromatických kruhů (naftalen, antracen, atp.). Druhou skupinou PAHs jsou sloučeniny s vysokou molekulovou hmotností, jejichž molekuly jsou tvořeny čtyřmi (pyren) nebo více než čtyřmi aromatickými kruhy (BaP, COR, BghiP atd.). Čisté PAHs jsou za normální teploty většinou bezbarvé nebo bílé krystalické pevné látky [29]. Fyzikální vlastnosti PAHs se odvíjejí od jejich molekulové hmotnosti a celkové struktury. Například jejich tenze par klesá se zvyšující se molekulovou hmotností [30]. Vysokomolekulární PAHs jsou silně lipofilní a jejich rozpustnost ve vodě klesá s každým dalším kruhem přidaným do molekuly sloučeniny. Většina zástupců PAHs je charakteristická také svými fluorescenčními, či luminiscenčními přechody při vhodně zvolené vlnové délce budícího záření [31].

Obecně platí, že PAHs s nízkou molekulovou hmotností (tj. se dvěma, třemi nebo čtyřmi kruhy) jsou více volatilní (těkavé) a existují tak převážně v plynné fázi [32]. Distribuce jednotlivých PAHs vyskytujících se v atmosféře mezi částicovou a plynnou fází je uvedena v **Tab. 1**.

Tabulka 1 Distribuce PAHs mezi částicovou a plynou fází

PAHs (počet aromatických kruhů, zkratky)	PAHs vázané na pevné částice [%]
Naftalen (2)	2
Fluoranten (3) (FLA)	5
Acenaften (2)	4
Acenaftylen (2)	11
Fenanthren (3) (PHE)	9
Antracen (3) (ANT)	8
Fluoranthren (3) (FLT)	16
Pyren (4) (PY)	55
Benzo(a)anthracene (4) (BaA)	78
Chrysen (4) (CHRY)	89
Benzo(b)fluoranthren (4) (BbF)	91
Benzo(a)pyren (5) (BaP)	89
Benzo(e)pyren (5) (BeP)	85
Perylen (4)	100
Benzo(ghi)perylen (5) (BghiP)	83
Indeno(1,2,3-cd)pyren (5) (IP)	100
Anthanthren (6)	100
Coronen (6) (COR)	100

zdroj: [33]

Nízkomolekulární PAHs jsou považovány za méně toxické, jsou však schopny reagovat s jinými znečišťujícími látkami v ovzduší (jako je například ozon, oxidy dusíku a oxid siřičitý) za vzniku diono-, nitro- a dinitro-PAHs nebo derivátů kyseliny sírové. Toxicita těchto reaktivních sloučenin poté může být mnohem vyšší než toxicita PAHs samotných [34].

PAHs se čtyřmi a více aromatickými kruhy těkají do okolního prostředí již jen zanedbatelně [32], většina těžších PAHs se tak v důsledku nízké tenze par vyskytuje pevně vázána na drobný aerosol [35]. Významná korelace byla nalezena mezi množstvím prachu v ovzduší a koncentrací PAHs v částicové fázi. Koncentrace PAHs v plynné fázi je proto vyšší v létě nebo obecně v tropických oblastech, zatímco koncentrace PAHs sorbovaných na částice je dominantní během zimy nebo obecně v arktických oblastech [32].

Transport POPs (především PAHs) atmosférou je hlavní cestou, kterou se tyto látky přenášejí od zdroje znečištění ovzduší do dalších oblastí. Dochází přitom k jejich rozptylu, transformaci (fyzikální či chemické) nebo depozici.

Identifikace emisí POPs u zdroje znečištění je velmi obtížná, pouhé měření emisí u velkých zdrojů znečištění poskytuje pouze povrchní informaci o vstupech těchto látek do atmosféry. Zdroje POPs se proto snažíme identifikovat zpětně a to na základě zjištěné imisní zátěže sledované lokality [36]. Mezi metody, které se využívají k identifikaci zdrojů znečištění ovzduší PAHs patří například diagnostické poměry, výpočetní receptorové modely nebo určování trajektorií vzdušných mas [37]. V práci je dále popsána metoda diagnostických poměrů.

3.1 Diagnostické poměry

Zjištěné poměry PAHs nám mohou poskytnout řadu důležitých informací o způsobu vzniku (metody spalovací -vysokoteplotní x nízkoteplotní, metody nespalovací), původu nebo charakteru spalované biomasy, resp. fosilních paliv. Výsledné poměry nám rovněž mohou naznačit podmínky, za jakých docházelo ke vzniku analyzovaných sloučenin [38]. Myšlenka použitelnosti diagnostických poměrů je založena na představě, že každý sledovaný zdroj znečištění ovzduší produkuje emise těchto látek v neměnném složení a poměry jednotlivých markerů tak zůstávají konstantní [7]. Pokud však v pozorované lokalitě významně nepřevládá jeden ze zdrojů znečištění a emise látek se rychle promíchají, jsou diagnostické poměry využitelné jen velmi omezeně [39]. Diagnostické poměry jsou v literatuře stanoveny nejen pro atmosferické emise. Poměry koncentrací látek nalezené v půdě, vodě, sedimentech nebo dokonce v živých organismech, mohou být rovněž využity pro určení zdrojů znečištění životního prostředí [40].

Studie provedené v minulosti byly ve většině případů zaměřeny na široké spektrum různých typů zdrojů znečištění ovzduší. Jednalo se například o znečištění původem ze spalování uhlí, ropy, zemního plynu nebo dřeva, emise z koksárenských výrob nebo z výfukových plynů automobilů (někdy byly vozidla rozdělena na benzínové a dieselové) [33, 38, 40]. K zásadním problémům, se kterými musí autoři využívající tuto metodu určování zdrojů znečištění počítat, patří především rozdílné emise v různých částech světa a možnost dálkového transportu, resp. zředění a promíchání studovaných látek v atmosféře [39, 41]. V různých částech světa panují rovněž různé tradice a návyky (spalování odpadů, rozdílné jízdní styly řidičů, spalování mokré biomasy), které mohou emise znečišťujících látek (a to jak množství, tak složení emisí)

významným způsobem ovlivnit. Množství PAHs zachycených na filtru je také závislé na fyzikálně – chemických vlastnostech přírodního prostředí (může docházet k atmosférickému rozkladu sloučenin, k vymývání PAHs srážkami, foto-oxidaci, atmosférické depozici, dálkovému transportu, reakcím na vodních kapkách atp.), tyto procesy budou přiblíženy v následující kapitole [39, 40].

Některé PAHs se rovněž vyskytují výhradně jako sorbované na pevnou matici. Prachové částice pasivní vzorkovač ne zcela dokonale zachycuje (viz 2.1. Pasivní vzorkování ovzduší). Tento fakt je třeba při využívání techniky diagnostických poměrů vzít rovněž v úvahu [30]. Některé diagnostické poměry z tohoto důvodu nelze využít (poměr IP/(IP+BPE), protože vybrané látky se vyskytují pouze ve formě sorbované na částice, také viz **Tab. 1.**) [42, 43].

3.2 Používané diagnostické poměry

Často využívaným diagnostickým poměrem je podíl CPAH (součtu koncentrací devíti následujících PAHs vznikajících při spalovacích procesech: FLA, PY, BaA, BbF, BkF, BaP, BeP, IP a BghiP v **Tab. 2.** jsou tyto látky označeny tučně) ku TPAH (celkové koncentraci 16 PAHs, tyto látky jsou v **Tab. 2.** označeny hvězdičkou *). Viz **Tab. 2.**...

Tento poměr je využíván k odlišení stacionárních a mobilních zdrojů znečištění ovzduší. Pokud je hodnota poměru vyšší než 0,5, převládají v dané lokalitě stacionární zdroje PAHs (především lokální topeniště) [44]. Většina zástupců CPAH se však v atmosféře vyskytuje ve větší míře pevně sorbovaná na pevné částice (viz **Tab. 1.**).

Tabulka 2 PAHs, které jsou nejčastěji využívány v diagnostických poměrech

Název PAHs
Naftalen *
Acenaftýlen *
Acenaften *
Fluoren * (FLA)
Fenantren * (PHE)
Antracen * (ANT)
Fluoranten * (FLT)
Pyren * (PY)
Benz(a)antracen * (BaA)
Chrysen (CHRY)*
Benzo(b)fluoranten * (BbF)
Benzo(k)fluoranten * (BkF)

Název PAHs
Benzo(a)pyren * (BaP)
Indeno(123cd)pyren * (IP)
Dibenz(ah)antracen * (DBahA)
Benzo(ghi)perylene * (BghiP)
Reten (RET)
Benzo(e)Pyren (BeP)

K identifikaci významných petrogenických uhlovodíků, v porovnání s emisemi vzniklými při spalování biomasy, byl v práci *Alves a kol. 2006* využit například poměr PHE/(PHE + ANT). Hodnoty tohoto poměru vyšší než 0,7 jsou spojeny s produkcí emisí vzniklých při spalování fosilních paliv [44]. Dalším diagnostickým poměrem, který se využívá pro charakteristiku jednotlivých zdrojů produkujících PAHs je poměr BaP/COR (COR se však na většině stanic vyskytuje výhradně jako sorbovaný na pevné částice - **Tab. 1.**). Je-li poměr BaP/COR menší než 1, je v dané oblasti dominantním zdrojem automobilová doprava, je-li větší než 1,7, převládajícím zdrojem jsou lokální topeniště. Jedním z dalších využívaných poměrů je poměr RET/(RET + CHRY).

Jako příklad toho, jak může být určení zdrojů PAHs metodou diagnostických poměrů problematické, můžeme uvést studii *Yunkera a kol. 2002*, která se zabývala určením poměru BaA/(BaA + CHRY). Poměr emisí typický pro spalování odlišných druhů uhlí byl stanoven 0,18–0,49. Poměr 0,12–0,44 byl ale však stanoven pro emise vznikající při spalování olejů. V závěru práce bylo konstatováno, že studované zdroje lze od sebe odlišit jen těžko [45].

Cílem práce *Dvorská a kol 2011* bylo určení typických diagnostických poměrů PAHs ve střední Evropě. K tomu byla využita měření koncentrace PAHs v blízkosti typických zdrojů znečištění ovzduší. Porovnány byly poměry zjištěné na základě měření v lokalitách, kde se nalézaly dva zdroje znečištění typické pro české ovzduší - doprava a lokální topeniště. Porovnána byla data z letního i zimního monitoringu. Sledována byla především reaktivita zvolených uhlovodíků, které v poměru figurují, nikoliv samotné diagnostické poměry. Na základě výsledků studie byly formulovány následující závěry. Poměry BaA/(BaA+CHRY) a IP/(IP+BghiP) jsou schopny rozlišovat prioritní zdroje těchto látek mezi lokalitami nejvíce zatíženými dopravou a nejvíce zatíženými vytápěním bytů. Poměr ANT/(ANT+PHE) byl naopak nejméně využitelným diagnostickým poměrem díky své nízké variabilitě [38]. Diagnostické poměry nejčastěji používané k určování zdrojů PAHs jsou shrnuty v **Tab. 3.**

Tabulka 3 Diagnostické poměry zvolených PAHs a vybraných zdrojů znečištění ovzduší

KATEGORIE	RET/(RET + CHRY)	ANT/(ANT + PHE)	BaA/(BaA + CHRY)	IP/(IP + BeP)	FLT/(FLT + PY)
SPALOVÁNÍ	Min – Max				
UHLÍ (všechny typy)	0,583	0,047–0,4	0,048–0,588	0,25–0,395	0,194–0,615
Biomasa (všechny typy)	0,054–0,865	0,015–0,261	0,345–0,509	0,074–0,945	0,135–0,884
Spalování slámy	-	0,015–0,244	0,345–0,509	0,154–0,945	0,131–0,647
Spal. zeměd. Zbytků	-	0,148–0,261	0,655–0,729	0,556	0,73–0,777
Tvrdé dřevo	0,054–0,45	0,022–0,246	0,403–0,737	0,074–0,588	0,473–0,884
Měkké dřevo	0,865	0,115–0,263	0,449–0,636	0,493–0,689	0,386–0,788
Spal. rýž. sto.	-	0,110–0,173	0,425–0,486	0,456–0,795	0,483–0,726
Papír	-	0,184	0,184	0,625	0,483–0,726
Guma	-	0,067–0,216	0,904	0,3 – 0,952	0,348–0,606
Zdrav. odpad	-	0,26–0,49	0,82–0,891	0,066–0,397	0,612–0,733
Měst. Odpad	-	0,967	0,351	0,375	0,702
PRŮMYSL	Min – Max				
Cementářství	-	0,104–0,119	0,513–0,583	0,24–0,649	0,221–0,242
Petrochemie	-	0,046–0,054	0,494–0,763	0,42	0,47–0,784
LETECKÁ D.	Min – Max				
Letadla	-	0,548–0,699	0,263–0,487	-	0,289–0,496
SILNIČNÍ D.	Min – Max				
Obecně	0,079–0,549	0,108–0,184	0,222–0,253	0,319–0,377	0,516–0,537
Benzín osobní	-	0,11	0,38–0,661	0,18–0,262	0,759
Nafta osobní	-	0,04	0,377–0,43	0,318–0,7	0,524
Nákladní d.	-	0,273	0,128–0,5	0,986	0,404

zdroj: [42,43]

Diagnostické poměry se mění například díky rozdílné reaktivitě vybraných PAHs v ovzduší [45]. Atmosférické PAHs mohou podléhat fotolýze nebo oxidaci reakcemi s hydroxylovými radikály, ozonem, oxidy dusíku nebo jinými silnými oxidačními činidly [46]. V **Tab. 4** je vyobrazena reaktivita, resp. rychlostní konstanty reakcí druhého řádu, vybraných PAHs s oxidačními činidly, které se v atmosféře nacházejí (O₃, OH radikálem a NO₂) na zvolených materiálech [42].

Tabulka 4 Hodnoty rychlostní konstanty druhého řádu vybraných PAHs

PAHs	Rychlostní konstanta druhého řádu [cm ³ molekula ⁻¹ s ⁻¹] při pokojové teplotě				
	Na grafitu			Na silikagelu	
	OH	NO ₂	O ₃	NO ₂	O ₃
PHE	5.0×10 ⁻¹²	3.5×10 ⁻¹⁷	(2.4±1.0)×10 ⁻¹⁷	(2.7±0.7)×10 ⁻¹⁹	(2.3±0.5)×10 ⁻¹⁷
ANT	4.4×10 ⁻¹²	6.9×10 ⁻¹⁷	(9.8±3.4)×10 ⁻¹⁷	(1.0±0.3)×10 ⁻¹⁶	(1.4±0.3)×10 ⁻¹⁶
FLT	3.1×10 ⁻¹²	2.9×10 ⁻¹⁷	(1.9±7.4)×10 ⁻¹⁷	(3.3±0.8)×10 ⁻²⁰	(1.5±0.3)×10 ⁻¹⁷
PY	3.1×10 ⁻¹²	5.1×10 ⁻¹⁷	(2.5±0.9)×10 ⁻¹⁷	(2.0±0.5)×10 ⁻¹⁷	(5.9±1.3)×10 ⁻¹⁷
BaA	5.6×10 ⁻¹²	3.2×10 ⁻¹⁷	(2.8±0.8)×10 ⁻¹⁷	(6.7±1.7)×10 ⁻¹⁸	(8.7±1.9)×10 ⁻¹⁷
IP	-	-	(1.9±0.6)×10 ⁻¹⁷	(6.2±1.6)×10 ⁻¹⁸	(3.8±0.9)×10 ⁻¹⁷
BghiP	5.9×10 ⁻¹²	3.7×10 ⁻¹⁷	(1.9±0.7)×10 ⁻¹⁷	(4.7±1.2)×10 ⁻¹⁷	(7.1±1.5)×10 ⁻¹⁷

zdroj: [42]

Ve vybraných studiích bylo prokázáno, že poměr ANT/(ANT + PHE) může být silně ovlivněn fotodegradací [33] a to z důvodu rozdílné reaktivity sledovaných sloučenin. Reakční poločasy ANT a PHE jsou 2,9 a 150 h na silikagelu, 0,5 a 45 h na oxidu hlinitém a 48 a 49 h na popílku [40]. Poměr FLA/(FLA + PY) je naproti tomu mnohem stálejší. Poločasy pro FLA a PY jsou 74 a 21 h pro silikagel s adsorbovanými PAHs, 23 a 31 h pro oxid hlinitý a 44 a 46 h pro popílek. Pyren absorbovaný na částice se tak v atmosféře rozkládá o něco rychleji než fluoranten. Pyren také reaguje (v porovnání s reakcemi fluoranthenu) přednostně s radikály oxidu dusičitého, resp. hydroxylovými radikály [40]. Poměr BaA/(CHRY+BaA) může být rovněž ovlivněn fotodegradací. BaA se může rozpadat za běžných podmínek o něco rychleji, například je-li absorbován na vhodném nosiči (poločasy BaA a CHRY jsou 4 a 100 h pro silikagel, 2 a 78 h pro oxid hlinitý a 650 a 690 h pro saze) [40,47]. Poločas života PAHs na různých materiálech (saze, alumina, silikagel, atp.) využívaných k určování zdrojů těchto látek v ovzduší je shrnuta v **Tab. 5**.

Tabulka 5 Poločas života [hod] při fotodegradaci PAHs na různých materiálech

PAHs	SILIKAGEL	ALUMINA	POPÍLEK	SAZE, ČERNÝ UHLÍK
Fenantren	150	45	49	>1000
Anthracen	2,9	0,5	48	310
Fluoranthen	74	23	44	>1000
Pyren	21	31	46	>1000
Benz(a)anthracen	4	2	38	650
Chrysen	100	78	38	690
Benzo(ghi)perylene	7	22	29	>1000

zdroj: [48]

3.3 Použití diagnostických poměrů

Diagnostické poměry byly využity pro charakteristiku zdrojů znečištění ovzduší PAHs například v práci *Leníček a kol. 2011*. V této publikaci byla využita data z aktivního vzorkování ovzduší provedeného v Ústí nad Labem. Pro určení zdrojů PAHs bylo autory využito poměru CPAH/TPAH. V letních měsících byly zjištěny poměry od 0,16 do 0,35. Nalezený poměr leží pod hodnotou 0,5, to naznačuje, že v dané lokalitě a ve zvoleném ročním období převažovali mobilní zdroje PAHs nad zdroji stacionárními. V zimních měsících naopak autoři vypočítali poměr větší než 0,5, který je přisuzován spíše spalování paliv v lokálních topeništích (hnědého uhlí a dřeva). Dalšími diagnostickými poměry, které byly v práci využity, jsou poměry IP/(IP+BghiP); BaP/BghiP; FLT/(FLT+PYR) a IP/BghiP. Ve výše zmíněné publikaci byla k identifikaci zdrojů PAHs v ovzduší použita také faktorová a klastrová analýza, resp. receptorové modelování. Studie prokázala, že v letních měsících je dominantním zdrojem PAHs v Ústí nad Labem doprava (data označená v **Tab. 7***), v menší míře spalování uhlí. V měsících zimních je tomu přesně naopak, hlavním zdrojem jsou emise vzniklé při spalování uhlí doplněné emisemi z dopravy. Výsledky práce *Leníček a kol. 2011* jsou shrnuty v **Tab. 6** (snížení poměru v roce 2007 je přisuzováno zintenzivnění dopravy ve městě) a **Tab. 7** (v tabulce jsou rovněž uvedeny typická rozpětí diagnostických poměrů pro typické zdroje v PAHs) [49].

Tabulka 6 Diagnostické poměry CPAH/TPAH Ústí nad Labem

Letní měsíce	CPAH/TPAH 2006	CPAH/TPAH 2007
Pasteurova	0,32	0,27
Srážky	0,35	0,16
Váňov	0,24	0,19
Tunel Panenská	X	0,19

zdroj: [49]

Tabulka 7 Diagnostické poměry Ústí nad Labem

Pasteurova	IP/(IP + BpE)	FLT/(FLT + PY)	BaP/BghiP	IP/BghiP
XII-II 2008	0,50	0,58	1,29	0,99
III - V 2008	0,52	0,6	1,07	1,10
VI - VII 2008	0,45*	0,66*	0,77*	1,07
IX - XI 2008	0,49	0,57	1,13	0,97
Spalování uhlí	0,48 - 0,55	0,54 - 0,63	2,22 - 2,53	0,92 - 1,22
Nak.d (léto)	0,37	>0,5	0,75-0,95	0,87 - 2,31

zdroj: [49]

V práci *Hošková 2008* bylo k určení zdrojů PAHs v ovzduší využito diagnostických poměrů a zpětné trajektorie vzdušných mas. Byla analyzována data z několika pasivních vzorkovačů umístěných v rámci sítě MONET v Africe. Hlavním cílem práce bylo zjistit, do jaké míry jsou diagnostické poměry schopny informovat o odlišnosti zdrojů znečištění na vybraných afrických stanicích. Jako nejvhodnější byl zvolen poměr RET/(RET+CHRY) a BaA/(BaA + CHRY). Na základě porovnání hodnot diagnostických poměrů s trajektoriemi vzdušných mas pro jednotlivé lokality byl učiněn závěr, že to, zda se změna proudění vzdušných mas bude projevat na změně poměrů, bude záviset na druhu poměru a síle místních zdrojů znečištění [43]. V práci *Wang a kol. 2013* byly diagnostické poměry použity za účelem analýzy zdrojů PAHs v Číně. K výpočtu poměrů byla autory práce zpracována data, která byla získána při kampani pasivního vzorkování uskutečněné v městských částech Šanghaje. Na celkové sumě PAHs se nejvíce podílely zdroje spojené s provozem automobilů, spalováním dřeva a výrobou železa. Benzínová auta byla zdrojem významnějším než auta naftová. Hlavní zdroje PAHs se však ve sledované lokalitě v průběhu roku lišily. Lokální topeniště (spalování dřeva a uhlí) byla dominantním zdrojem emisí na podzim a v zimě. Provoz osobních automobilů a výroba oceli byly dominantním zdrojem na jaře a v létě. Zjištěné diagnostické poměry v jednotlivých ročních obdobích jsou shrnuty v **Tab. 8** [50].

Tabulka 8 Diagnostické poměry Šanghaj

Diagnostický poměr, roční období	Podzim	Zima	Jaro
BaP/BghiP	0,56	0,51	0,34
BaP/IP	0,62	0,49	0,34
FLA/(FLA+PY)	0,45	0,67	0,69
BghiP/(BbF+BkF)	3,69	1,9	2,1
BaA/(BaA+CHRY)	0,28	0,35	0,3

zdroj: [50]

V práci *Akyüz a kol. 2010* byla metoda diagnostických poměrů využita k určení zdrojů PAHs v ovzduší turecké provincie Zonguldak. Oblast je centrem těžby uhlí a s tím spojené výroby železa a oceli. Provincie se nachází na severozápadním pobřeží Černého moře. Výsledky práce jsou shrnuty v **Tab. 9**. Lokální topeniště (spalování uhlí a dřeva) byla nejdůležitějším zdrojem emisí PAHs ve sledované lokalitě. Dále se práce zaměřila na studium rozdělení PAHs mezi plynnou a částicovou frakci. Částicová frakce přispívala ke znečištění ovzduší PAHs vyšší měrou během období zimního v porovnání s obdobím letním. Tento vliv byl přičítán spalování paliv v lokálních zdrojích [30].

Tabulka 9 Diagnostické poměry zjištěné v provincii Zonguldak

Poměry	RET/(RET + CHRY)	ANT/(ANT + PHE)	BaA/(BaA + CHRY)	IP/(IP + BpE)	FLT/(FLT + PY)
Výsledky	X	0,25	0,5	0,52	0,57
Zdroje	X	Spalovací pr. ob.	Spalování uhlí	Spalování uhlí	Spalování dřeva

zdroj: [30]

4. Biologická dostupnost, toxicita PAHs

Biologická dostupnost PAHs je závislá na celé řadě faktorů, mezi které jsou řazeny například fyzikálně chemické vlastnosti molekul nebo jejich environmentální transformace (reakce s jinými látkami, foto-oxidace biodegradace atd.) [51]. Důležitým aspektem, který rovněž významně ovlivňuje toxicitu i environmentální osud PAHs je jejich rozdělení mezi plynnou a částicovou fázi. To je ovlivněno jak molekulovou hmotností látek, tak vlastnostmi prostředí, ve kterém se tyto polutanty vyskytují (teplota, vlhkost, rychlost proudění atd.) [33].

PAHs mohou do organismu vstupovat třemi různými cestami, spolu s vdechovaným vzduchem, s potravou a přes kůži [52]. *Kim a kol. 2008* dospěli k závěru, že příjem požitím je dominantní

expoziční cestou PAHs u většiny lidí, kteří žijí v lokalitách s dobrou kvalitou ovzduší. Příjem potravinou přispívá k celkovému příjmu PAHs (PHE, FLA a PY) přibližně ze 70 % [47]. Celkový obsah PAHs v konzumované potravě je závislý především na její předešlé úpravě (ke zvýšení obsahu PAHs v potravě dochází při grilování, uzení, smažení atd.) [33]. Po vstupu PAHs do organismu dochází k jejich rychlému metabolismu a následnému vyloučení z těla ven. Dlouhodobý příjem PAHs však může vést k jejich postupnému hromadění v tukových tkáních, játrech nebo ledvinách [53]. Zvýšená expozice těmto znečišťujícím látkám je zvláště nebezpečná pro těhotné ženy, dále novorozence, nemocné a starší lidi. Velké nebezpečí poškození vývoje organismu bylo po expozici těmto látkám prokázáno v prenatálním stádiu vývoje plodu v těle matky, zejména pak v prvním trimestru. Vysoká prenatální expozice PAHs je například spojena se zvýšeným výskytem astmatu u malých dětí, snížením IQ dítěte ve věku tří let, zhoršením problémů s chováním ve věku šesti až osmi let, přítomností deprese a poruch pozornosti u dětí ve věku od 6 do 7 let [54], dále se zvýšením rizika vzniku cukrovky a srdečních onemocnění, poškození nervových drah [55] nebo pohlavních buněk [56, 57].

4.1 Limity POPs

Znečištění ovzduší v ČR je sledováno především prostřednictvím měření emisí znečišťujících látek. Při měření imisí je totiž obtížné jednoznačně identifikovat původce znečištění a vliv dálkového transportu polutantů v atmosféře na celkovou imisní zátěži sledované lokality. Už v minulosti však existovalo několik předpisů, které regulovaly maximální přípustné koncentrace POPs v ovzduší (imisní limity). Jako jeden z nejstarších můžeme uvést hygienický limit AHEM, č. 6/1986, kde je pro TEQ (toxický ekvivalent) dioxinů uvedena hodnota 20 fg/m^3 . Z regulací vzniklých v zahraničí můžeme zmínit například směrnici 87/217/EHS, ve které byly Radou Evropské unie stanoveny (dle doporučení WHO – Světová zdravotnická organizace v roce 1987) limitní hodnoty pro 2,3,7,8-TCDD (2, 3, 7, 8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin) na 50 fg/m^3 jako koncentrace, při níž je individuální kancerogenní riziko rovno 10^{-6} (předpokládá se celoživotní expozici dané dávce) [58].

4.1.1 Limity PAHs v legislativě České republiky

Jednou z prvních českých norem, která stanovuje imisní limity PAHs, je vyhláška č. 350/2002 Sb., resp. její příloha číslo jedna. Dle zmíněné vyhlášky jsou PAHs zařazeny do skupiny číslo 3, konkrétně mezi POPs. Ve vyhlášce je stanoven imisní limit pro polycyklické aromatické uhlovodíky vyjádřené jako BaP (roční průměrná koncentrace 1 ng/m^3). Imisní limit byl

vyhlášen za účelem ochrany zdraví lidí. Dle vyhlášky měl být tento limit splněn do 1. 1. 2010 na území celé České republiky. V příloze jedna této vyhlášky byly stanoveny také meze tolerance. Mez tolerance se každým rokem snižovala, její hodnoty jsou uvedeny v **Tab. 10**. Ve vyhlášce byla stanovena rovněž horní, resp. dolní mez pro posuzování látky. Dolní mez pro posuzování je spodní hranice znečištění (koncentrace) daného polutantu, kdy musí ČHMÚ poskytovat data o tomto znečištění. Pod touto hranicí je úroveň znečištění v pořádku, avšak pokud hodnoty daného polutantu tuto mez překročí, je nutné tento stav začít monitorovat. v ovzduší a to na 50 %, resp. 25 % ročního limitu [59].

Tabulka 10 Meze tolerance pro koncentrace BaP

Rok	2003	2004	2005	2006	2007	2008	2009
Mez tolerance	7 ng/m ³	6 ng/m ³	5 ng/m ³	4 ng/m ³	3 ng/m ³	2 ng/m ³	1 ng/m ³

zdroj: [59]

V současné době je podle zákona č. 201/2012 Sb a navazující vyhlášky 330/2012 Sb v České republice stanoven imisní limit jako celkový obsah BaP v částicích PM₁₀, 1 ng/m³. Tato hodnota je stanovena pro roční průměr BaP v ovzduší. Dolní mez pro posuzování je stanovena na hodnotu 0,4 ng/m³, horní mez pro posuzování na hodnotu 0,6 ng/m³ [60].

Pro PCBs v současné době imisní limit pro volné ovzduší v ČR neexistuje. V Nařízení vlády č. 178/2001 Sb., kterým se stanoví podmínky ochrany zdraví zaměstnanců při práci, jsou uvedeny tyto hygienické limity pro koncentrace PCBs v ovzduší pracovišť: PEL (přípustný expoziční limit): 0,5 mg/m³, NPK – P (nejvyšší přípustné koncentrace v pracovním prostředí): 1 mg/m³ [61].

4.1.2 Limity PAHs v legislativě Evropské unie

Základním právním aktem, který se kvalitou ovzduší ve státech Evropské unie zabývá, je Rámcová směrnice o kvalitě ovzduší 96/62/ES. Tato směrnice popisuje základní zásady, jak by měla být kvalita ovzduší posuzována a řízena v členských státech a uvádí seznam znečišťujících látek, pro které jsou v legislativě vypracovány a specifikovány normy kvality ovzduší. Znečištění ovzduší PAHs řešila od roku 1999 Evropská komise, resp. pracovní skupina pro přezkoumání znalostí o polycyklických aromatických uhlovodících ve vnějším ovzduší. Úkolem této skupiny bylo zkoumání zdrojů PAHs, posouzení stávajících informací o koncentracích PAHs v ovzduší, trendů a emisí PAHs, shromažďování informací o účincích PAHs, zkušeností v hodnocení rizik spojených s PAHs a zejména stanovení norem a pokynů pro kvalitu ovzduší v EU [62]. Výstupem práce této skupiny byla například studie European

Communities, 2001. Zde bylo stanoveno karcinogenní riziko pro BaP a to na základě retrospektivních kohortních studií následovně: Hodnota (expozice po dobu životnosti limitu ng/m³ hodnota BaP) : Riziko 0,01 : 1 x 10⁻⁶; 0,1 : 1 x 10⁻⁵; 1,0 : 1 x 10⁻⁴.

Expertní panel Spojeného království o normách kvality ovzduší stanovil v roce 1999 imisní limit vyjádřený jako koncentrace BaP na 0,25 ng/m³, a to nezávisle na studiích pracovní skupiny [63]. Ve směrnici Evropského parlamentu a rady 2004/107/ES, o obsahu těžkých kovů a polycyklických aromatických uhlovodíků, jsou rovněž stanoveny cílové hodnoty těchto znečišťujících látek ve vnějším ovzduší. U PAHs je pro koncentraci referenční látky B(a)P, který je zde používán jako ukazatel karcinogenního působení směsi PAHs, definována cílová hodnota 1 ng / m³ [64].

4.2 Vyjadřování toxicity směsi PAHs, PCBs (TEF, TEQ)

4.2.1 Toxicita PCBs

Koplanární PCBs vykazují podobný toxikologický účinek jako TCDD, proto jsou často v literatuře označeny jako PCBs s dioxinovým efektem. Podobný efekt jako TCDD mají také další kongenery PCDD a PCDF. Výše zmíněné látky však vykazují různou afinitu k AhR (Ah receptoru). Vlivem aktivace AhR byl objasněn celkový toxický dioxinový efekt. Toxickou aktivitu těchto látek lze tedy jednoduše vyjádřit prostřednictvím afinity k receptoru a schopnosti indukce AhR-dependentní genové exprese. Za účelem srovnání toxicity vybraných PCBs, PCDD a PCDF byl zaveden TEF (toxický ekvivalenční faktor). Ten slouží jako parametr potence zvolené látky způsobovat toxicitu dioxinového typu. Faktor 1.0 byl přisouzen TCDD. Od toxicity TCDD se dále odvíjí toxicita dalších sledovaných látek. Jak PCBs tak PCDD, potažmo PCDF se však v životním prostředí nevyskytují samostatně, nýbrž ve směsi mnoha kongenerů [65]. Pro účel posuzování toxicity směsí těchto látek byl proto definován takzvaný TEQ (toxický ekvivalent). Ten je dán sumou příspěvků jednotlivých látek k toxicitě směsi. Například $TEQ = \sum (\text{koncentrace PCB1} \times \text{TEF PCB 1} + \text{koncentrace PCB 2} \times \text{TEF PCB 2} \dots + \text{koncentrace PCB n} \times \text{TEF PCB n})$. V **Tab. 11** jsou shrnuty hodnoty TEF jednotlivých zástupců ze skupiny PCBs [66].

Tabulka 11 TEF vybraných PCBs sloučenin, dle Nařízení vlády č. 350/2002 Sb.

Látka	PCB 28	PCB 52	PCB 101	PCB 118	PCB 138	PCB 153
TEF	0,001	0,001	0,001	0,0001	0,001	0,001

zdroj: [59]

4.2.2 Toxicita PAHs

Toxicita PAHs je ve většině případů (například ve vyhlášce č. 330/2012 Sb. nebo ve směrnici 2004/107/ES) vztahována pouze k jedné referenční látce (BaP), potenciál karcinogeneze však vykazují i ostatní sloučeniny. Toxický účinek směsi PAHs je aditivní, toxicita směsi těchto látek je stanovena sumou toxicity jednotlivých komponent. Každá látka se však na toxicitě směsi PAHs podílí různou měrou. Pro výpočet toxicity směsi PAHs proto rovněž využíváme TEQ. Ten získáme, podobně jako při výpočtu TEQ pro PCBs, ze sumy součinů koncentrací těchto látek s jejich TEF. TEF pro vybrané látky je uveden v **Tab. 12** [67].

Tabulka 12 TEF vybraných PAHs sloučenin

Látka	TEF
Chrysen	0,01
Benzo(b)fluoranten	0,1
Benzo(k)fluoranten	0,1
Benzo(a)pyren	1
Indeno(123cd)pyren	0,1
Benzo(a)antracen	0,1
Dibenzo(ah)antracen	0,1

zdroj: [67]

4.2.3 Použití TEQ

TEQ byl využit například k toxikologickému hodnocení vzorků vzduchu odebraného v Benátkách v létě roku 2009, resp. v létě roku 2012. V práci *Gregorise a kol. 2014* byly sledovány příspěvky jednotlivých zástupců PAHs, resp. PCBs k toxicitě směsi těchto látek v ovzduší. Analyzovány byly jednak sloučeniny, které se vyskytovaly ve fázi plynné, tak látky, které se vyskytovaly ve fázi částicové. Použitím metody TEF byl, jako sloučenina která nejvíce přispívá k celkové karcinogenní aktivitě PAHs, identifikován BaP. BaP přispíval k celkové karcinogenní aktivitě PAHs v roce 2009 z 53% a v roce 2012 z 69%. Ve fázi částicové vykazoval nejvyšší příspěvek k TEQ BaP (48% v roce 2009 a 72% v roce 2012). Ve fázi plynné byly dominantními sloučeninami, které k TEQ přispívaly PHE (z 24 %) a B(a)A (z 24 %) v roce 2009 a BaP (44%) v roce 2012. Celková koncentrace PAHs ve fázi plynné byla v Benátkách mnohem vyšší než koncentrace PAHs sorbovaných na částice, částicová frakce však vykazovala vyšší nebezpečnost v porovnání s fází plynnou. Částicová frakce přispívala k sumě TEQ z 95 % v roce 2009, resp. z 78 % v roce 2012. Výsledky této práce potvrzují skutečnost, že ač je většina PAHs přítomna ve fázi plynné, PAHs karcinogenní (tj. PAHs s vysokou molekulovou hmotností) jsou přítomny převážně ve fázi částicové.

Při studiu příspěvku jednotlivých frakcí k toxicitě směsi PCBs dospěli autoři práce k následujícímu závěru. V roce 2009 byl příspěvek částicové frakce k sumě TEQ 94%, zatímco v létě roku 2012 byl příspěvek plynné fáze k toxicitě směsi PCBs 98%. V roce 2009 se nejvíce na toxicitě směsi PCBs podílel PCB – 169 (92%), tato látka se vyskytovala převážně v částicové frakci (98%), v roce 2012 PCB – 126 (88%). Tato látka se vyskytovala naopak především ve fázi plynné [68].

V práci *Kishidy a kol. 2011* byl rovněž studován vliv obou frakcí (jak částicové, tak plynné) na sumu TEQ, a to ve dvou lokalitách v Japonsku mezi lety 2005 a 2006. Dalším cílem práce bylo studium závislosti koncentrace PAHs v plynné fázi na teplotě a závislosti sumy TEQ na přítomnosti stabilní vrstvy atmosféry. Částicová frakce přispívala k sumě TEQ zhruba dvojnásobně v porovnání s frakcí plynnou. PAHs s vysokou molekulovou hmotností byly na obou lokalitách hlavními přispěvateli k hodnotám TEQ. Konkrétně se jednalo o PAHs se čtyřmi až šesti aromatickými kruhy v pořadí BaP > DBahA > IP > BbF ≈ BkF ≈ BaA. Sloučeniny s vysokou molekulovou hmotností představovaly na obou místech 98% hodnoty TEQ.

Hodnoty TEQ dosáhly v první lokalitě maximální hodnoty 5,50 ng/m³ a to v květnu roku 2006. V lokalitě druhé 1,44 ng/m³ a to v listopadu roku 2005. V obou případech došlo i ke zvýšení sumy koncentrací PAHs v porovnání s ostatními měsíci. Nalezena byla také statisticky významná závislost mezi hodnotou TEQ a přítomností stabilních podmínek v atmosféře. U LAH PAHs (PAHs s nízkou molekulovou hmotností) byl rovněž zjištěn statisticky významný pokles jejich koncentrace v plynné frakci v závislosti na poklesu teploty okolního vzduchu. Tento posun byl studován za pomoci koeficientu K_p , který byl získán z následujícího výpočtu $K_p = (C_p * CPM) / C_g$, kde C_p je koncentrace látky celková, CPM je koncentrace látky v částicové fázi a C_g koncentrace látky ve fázi plynné. Docházelo tedy k intenzivnější sorpci LAH PAHs na částice aerosolu [69].

Praktická část

5. Experimentální část

5.1 Vzorkování

5.1.1 Vzorkovací lokality

Pasivní vzorkování ovzduší probíhalo v městysu Lukavec. Data, která byla získána během měření na této lokalitě, byla porovnána s výsledky monitoringu, který probíhal v Observatoři Košetice.

Podle geomorfologického členění můžeme území Observatoře Košetice (stejně jako území městysu Lukavec) zařadit do provincie Česká vysočina, subprovincie Česko-moravské a oblasti Českomoravská vrchovina. Blíže můžeme území, na kterém se obě lokality nachází, začlenit do celku Křemešnická vrchovina, podcelku Želivská pahorkatina a okrsku Košetická pahorkatina. Košetická pahorkatina je střední částí Želivské pahorkatiny, která je tvořena plochým povrchem skloněným k severovýchodu a rozdělena hlubokými údolními řeky Želivky a jejích přítoků. Podle Quittovy klimatické klasifikace můžeme území obce Košetice i městysu Lukavec zařadit do oblasti mírně teplé s označením MT4. Léto zde bývá krátké, mírné až mírně chladné, suché až mírně suché. Přechodné období je normální až dlouhé, s mírným jarem a mírným podzimem. Zima je normálně dlouhá, mírně chladná, suchá až mírně suchá s normální až krátkou sněhovou pokrývkou [70]. Lépe charakterizuje tuto mírně teplou oblast **Tab. 13**.

Tabulka 13 Charakteristiky klimatické oblasti MT4 dle Quitta

Charakteristika klimatu	Hodnota
Počet letních dnů	30 – 40
Počet dnů s průměrnou teplotou vzduchu 10°C	140 – 160
Počet mrazových dnů	130 – 140
Počet ledových dnů	40 – 50
Průměrná teplota vzduchu v lednu	- 4 až – 5 °C
Průměrná teplota vzduchu v červenci	16 – 17 °C
Průměrná teplota vzduchu v dubnu	6 – 7 °C
Průměrná teplota vzduchu v říjnu	6 – 7 °C
Průměrný počet dnů se srážkami 1mm a více	100 – 120

Charakteristika klimatu	Hodnota
Srážkový úhrn ve vegetačním období	350 – 450
Srážkový úhrn v zimním období	250 – 300
Počet dnů se sněhovou pokrývkou	60 – 100
Počet dnů zamračených	120 – 150
Počet dnů jasných	50 – 60

zdroj: [70]

Městys Lukavec se nachází v kraji Vysočina (viz **Obr. 6**). V roce 2016 zde žilo asi 1000 obyvatel. Lukavec byl již v minulosti plynofikován, většina z tisícovky obyvatel však v současné době vytápí svá obydlí pomocí kotlů (zpravidla starší konstrukce), ve kterých dochází ke spalování tuhých paliv. Velká část obyvatel městyse Lukavec pracuje v místním podniku DDL (Dřevozpracujícím družstvu Lukavec) nebo v ZD Lukavec (Zemědělském družstvu Lukavec), popřípadě za prací dojíždí do jiného města (Pacov, Pelhřimov, Vlašim atd.). DDL, největší podnik v Lukavci, bylo založeno téměř před 65 lety. Jedná se o středně velkou českou firmu, která se zaměřuje především na produkci řeziva a deskových materiálů na bázi dřeva [71]. V Lukavci probíhá v pravidelných intervalech měření kvality ovzduší pomocí měřicího vozu Zdravotního Ústavu Ostrava. Toto měření je řešeno automaticky, měřenými parametry jsou PM₁₀ a PM_{2,5}, NO/NO₂/NO_x (oxidy dusíku), SO₂ (oxid siřičitý), PAHs a VOC (těkavé organické uhlovodíky) [72].

Pasivní vzorkovač ovzduší byl v Lukavci umístěn na otevřené zahradě, která je součástí rodinného domu. Lokalita leží v nadmořské výšce 579 m n. m, její souřadnice jsou 49°33'56" s. š., 14°59'26" v. d. Vzorkování probíhalo ve vzdálenosti asi 10 metrů od pozemní komunikace a asi 150 metrů od podniku DDL. Po této komunikaci pravidelně projíždějí velké nákladní automobily i zemědělská technika z nedalekého ZD Lukavec (viz **Obr. 7**.)

Největším znečišťovatelem ovzduší, který se na sledované lokalitě nachází, je DDL (dle IRZ bylo DDL za rok 2015 9. největším producentem PM₁₀ v České republice [71]). Další část textu proto bude zaměřena na popis možných zdrojů znečištění ovzduší, které se v areálu DDL nacházejí. Dle studie EIA (posuzování vlivů na životní prostředí), která byla provedena v roce 2004, s názvem Rozšíření stávajícího závodu DDL (studie však byla ukončena a záměr nebyl realizován, proto zde budou uvedena data z takzvané nulové varianty - tedy původního stavu před záměrem) jezdí denně do dřevozpracujícího podniku asi 100 osobních a 120 nákladních automobilů. Mezi stacionární zdroje emisí látek znečišťujících ovzduší, které by mohly ovlivňovat měření kvality ovzduší na zvolené lokalitě a mají původ v podniku, patří například

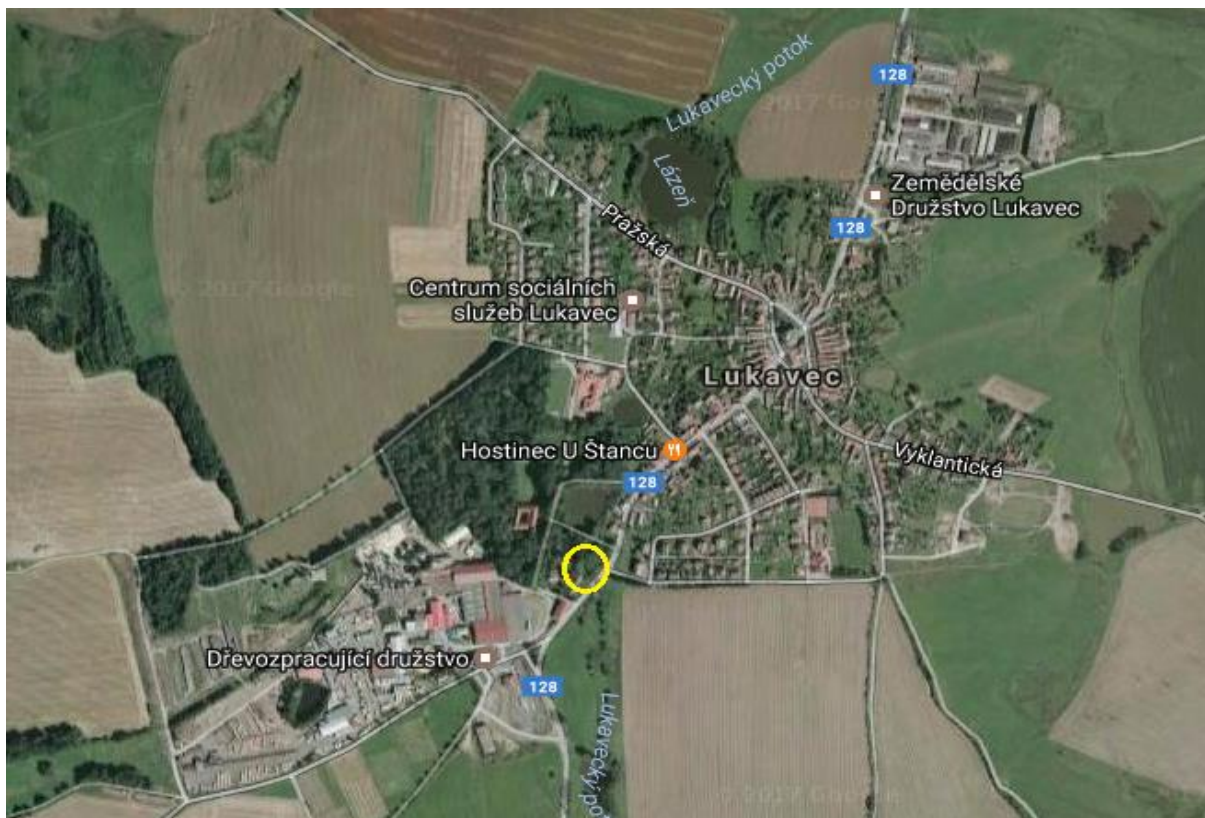
spalovací zařízení (kotelny 1 – 3), technologické linky na výrobu dřevotřísky, sušárny vlákna nebo silo suchých třísek. Vzdušina ze sušárny, technologického kotle a odvod vzduchu od lisu jsou svedeny na mokrý, elektrostatický odlučovač typu WESP, který slouží k odloučení aerosolových částic z odpadních plynů.

Ve výše zmíněné studii EIA byla zpracována rovněž rozptylová studie a to příspěvkovým způsobem (byl vypočten příspěvek imisních koncentrací vznikajících provozem Dřevozpracujícího družstva Lukavec k imisní situaci v dané lokalitě). Rozptylovou studií byl stanoven příspěvek k nejvyšší imisní 24-hodinové koncentrace pro částice PM_{10} na $63,93 \mu\text{g}/\text{m}^3$ a příspěvek k průměrné roční imisní koncentraci (pro částice PM_{10}) na $1,09 \mu\text{g}/\text{m}^3$ [73].

Observatoř Košetice (na **Obr. 6** je její poloha označena modrým oválem) je vesnickou pozadřovou stanicí zaměřenou na monitoring kvality ovzduší. Tato observatoř je zapojena v celé řadě mezinárodních programů. V současné době se jedná například o program ACTRIS (Aerosols, Clouds and Trace Gases Research Infrastructure Network), GAW/WMO (Global Atmosphere Watch), EMEP/ECE (Co-operative Programme for Monitoring and Evaluation of Long-range Transmission of Air Pollutants in Europe), ICP-IM (International Co-operative Programme on Integrated Monitoring). Výhodná poloha Observatoře Košetice a otevřená infrastruktura této stanice byly využity pro účely monitoringu znečištění vybraných složek životního prostředí POPs brněnským centrem RECETOX. [74].



Obrázek 6 Poloha městyse Lukavec a ČHMÚ Košetice zdroj: [75]



Obrázek 7 Poloha městyse Lukavec, pasivního vzorkovače ovzduší zdroj: [75]

5.1.2 Pasivní vzorkování ovzduší, Vzorkovací plán

Pasivní vzorkování ovzduší proběhlo v termínu od 17. prosince 2015 do 17. prosince 2016. Každá vzorkovací perioda trvala 28 dnů, celkem tedy bylo zpracováno třináct vzorků. Výměna pasivních filtrů ovzduší probíhala v Košetících pravidelně ve stejných dnech jako ve výše zmíněné lokalitě. Po každé výměně pasivního vzorkovače byl vyplněn protokol o odběru vzorků. Vzorový protokol je součástí příloh, viz **Příloha č. 1**. Pasivní vzorkovač byl upevněn ve výšce 2 m nad zemí (v takzvané dýchací zóně člověka) a to za pomoci závěsného háčku na nehybném tělese. Nejdůležitější částí vzorkovače byla velká a malá ocelová miska, ty musí být při každé výměně řádně vyčištěny od prachu a dalších znečišťujících látek, a to za pomoci stříčky naplněné etanolem a papírových ubrousků. Dále se pasivní vzorkovač skládal z osky, šesti matic, šesti podložek, dvou distančních trubiček a z pojistného háčku. Tyto pomůcky sloužily ke správnému uchycení PUF disku mezi oběma miskami. PUF disky využívané centrem RECETOX jsou vyrobeny z bílé, nebarvené polyuretanové pěny. Disky mají kruhový tvar, tloušťku 15 mm a průměr 150 mm. Před samotnou aplikací do pasivního vzorkovače byly filtry vyčištěny extrakcí v acetonu (8 hodin) a v dichlormetanu, toluenu a metanolu (8 hodin). Poté byla do středu disku vložena kovová trubička a filtr byl zabalen do dvou vrstev alobalu. V

poslední fázi balení se PUF disk vložil do uzavíratelného polyetylenového sáčku. Po vyjmutí PUF disku ze vzorkovače se znovu zabalil do dvou vrstev alobalu, popsal se popisovačem a umístil do polyetylenového sáčku. Veškerá manipulace s polyuretanovými disky byla prováděna ve vinylových rukavicích. Samotná mraznička, ve které byl PUF disk před analýzou umístěn, musela být vymyta a vyčištěna etanolem. Spolu s filtrem nesmělo být v mrazničce umístěno nic, co by mohlo samotný vzorek kontaminovat (uzeniny, grilované a tepelně opracované potraviny atd.).

Největším úskalím pasivního vzorkování ovzduší je určení přibližného množství vzduchu protékajícího mezi komorami (viz 4.1. Pasivní vzorkování ovzduší). Ve většině prací (ve kterých nebyla provedena bližší analýza) se počítá s teoretickou hodnotou 100 m³ za jednu vzorkovací periodu (28 dnů). Podrobnější informace o určování množství vzduchu proteklého pasivním vzorkovačem ovzduší za jednu vzorkovací periodu lze nalézt v práci *Harner a kol. 2010* [14]. Samotné vzorkování ovzduší bylo provedeno dle metodiky Nmet, č.j.91393/ENV/15 [76].

5.1.3 Laboratorní zpracování vzorku

K exponovanému odběrovému PUF disku byla v prvním kroku přidána směs standardů (50 µl PCB 2K a 50 µl D-PAHs). Následoval samotný proces extrakce PUF disků a to na automatickém extraktoru Büchi B-811. Extrakce byla provedena 150 mililitry dichlormethanu (tento extraktor je na **Obr. 8**). Vzorky byly poté analyticky převedeny do vialek a jejich objem byl upraven na 10 ml. Získaný vzorek byl následně rozdělen na vahách v poměru 1:9 a to jako poměr PAHs:PCBs a OCPs. Další fází zpracování vzorku byla příprava silikagelu, jeho aktivace a modifikace.

Aktivace vyčištěného silikagelu probíhala v muflové peci po dobu 12,5 hodiny při teplotě 150°C. Modifikace aktivovaného silikagelu byla provedena za pomoci koncentrované kyseliny sírové, ta se k aktivovanému silikagelu přidává v poměru 44 % (to znamená na 100 g 44 ml kyseliny).

Aktivovaný silikagel byl využit k předčištění PAHs. To probíhalo na skleněných kolonách technikou sloupcové chromatografie. V první fázi došlo k frakcionaci na 5 g aktivovaného silikagelu, vzorek byl do kolon analyticky převeden a kolony byly promyty 10 ml n-hexanu a 20 ml dichlormethanu. Jímány byly obě frakce znovu do připravených vialek. Dalším krokem byla redukce objemu rozpouštědla pomocí dusíku a následný analytický převod vzorku do kónických vialek. Poté bylo ke každému vzorku přidáno 50 µl nonanu. Posledním provedeným

krokem byla konečná redukce objemu vzorku dusíkem na objem 50 μ l a přidavek posledního standartu, terfenylu (konkrétně 50 μ l této látky).

Vzorek na analýzu PCBs a OCPs byl v prvním kroku odpařen na 1 ml a následně frakcionován na aktivovaném silakagelu modifikovaném kyselinou sírovou (8g po rysku). Dalším krokem byla eluce 30 ml směsi hexanu a dichlormethanu v poměru 1:1 a odpaření pomocí dusíku na objem cca 0,5 ml. Vzorky byly analyticky převedeny do kónických vialek a bylo k nim přidáno 50 μ l nonanu. Následně byl zredukován objem vzorku pomocí dusíku na finálních 50 μ l a bylo přidáno 50 μ l standartu (PCB 121).

Konečná analýza PAHs byla provedena dle standartního operačního postupu v akreditovaných laboratořích Masarykovy univerzity pomocí plynové chromatografie s hmotnostní detekcí (GC-MS) v režimu sledování vybraných iontů - SIR. Separace proběhla na koloně Rxi-5Sil MS (Restek, USA), 60 m \times 0,25 mm \times 0,25 μ m, nosný plyn He 1,5 mL/min, teplotní program 80°C, 15°C/min na 180°C (0 min), 5°C/min na 310°C (20 min). Nástřik byl proveden metodou splitless při 280°C. Mez stanovitelnosti se určuje z chromatografického záznamu kalibračního roztoku o nejnižší koncentraci dle poměru výšky signálu k šumu (S/N). Pro každý analyt se stanoví hodnota LOQ, jakožto koncentrace, pro kterou je poměr S/N 10:1.

Konečná analýza PCBs, OCPs byla provedena pomocí plynové chromatografie s tandemovou hmotnostní detekcí (GC-MSMS) v režimu sledování vybraných přechodů - MRM. Separace proběhla na koloně SGE HT-8 (8% fenyl polykarbonát-siloxan), 60 m \times 0,25 mm \times 0,25 μ m, nosný plyn He 1,5 mL/min, teplotní program 80°C (1,5 min), 40°C/min na 200°C (18 min), 5°C/min na 305°C (0 min). Nástřik byl proveden metodou splitless při 280°C. Mez stanovitelnosti se určuje z chromatografického záznamu kalibračního roztoku o nejnižší koncentraci dle poměru výšky signálu k šumu (S/N). Pro každý analyt se stanoví hodnota LOQ jakožto koncentrace pro kterou je poměr S/N 10:1.

Adekvátní postup stanovení je použit i při stanovení koncentrací organických polutantů na dalších stanicích monitorovací sítě pasivního vzorkování volného ovzduší MONET CZ [18].



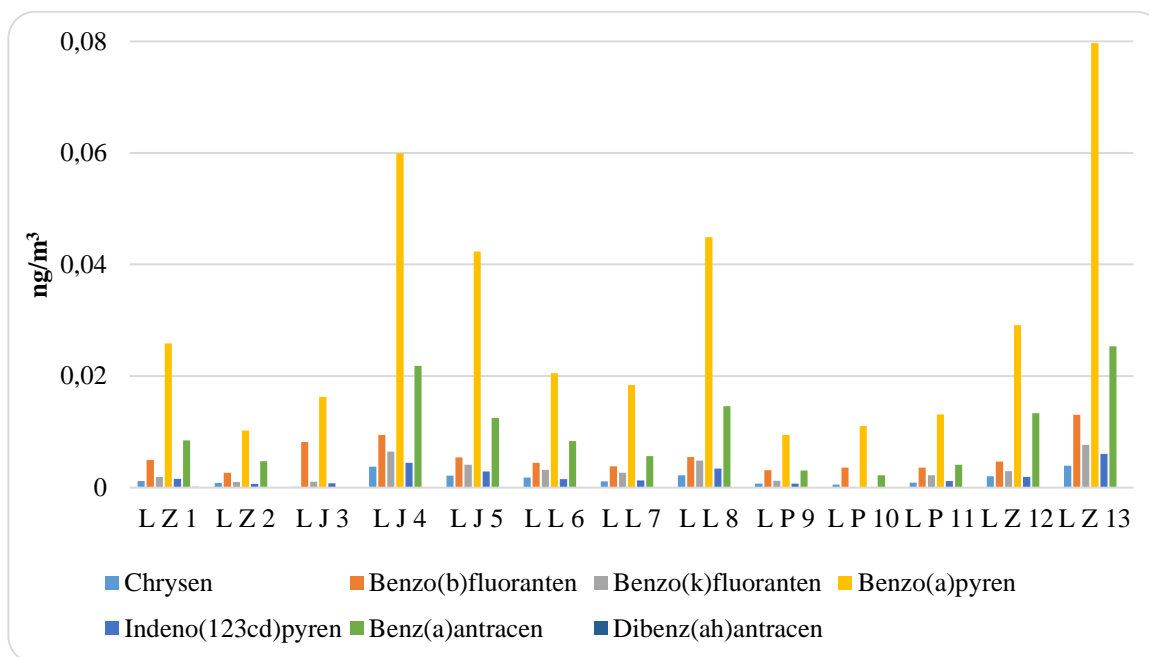
Obrázek 8 Buchi B-811 Extraction Systém zdroj: [77]

Výsledky a diskuze

Graf č. 1 ukazuje vývoj hodnot TEQ vybraných PAHs v ovzduší v lokalitě Lukavec u Pacova a to v průběhu výše naznačeného období. Jednotlivé periody jsou v grafu rozděleny dle ročních období (Z zima, J jaro, L léto, P podzim). Toto rozdělení není zcela přesné, protože vzorkovacích period bylo celkem 13.

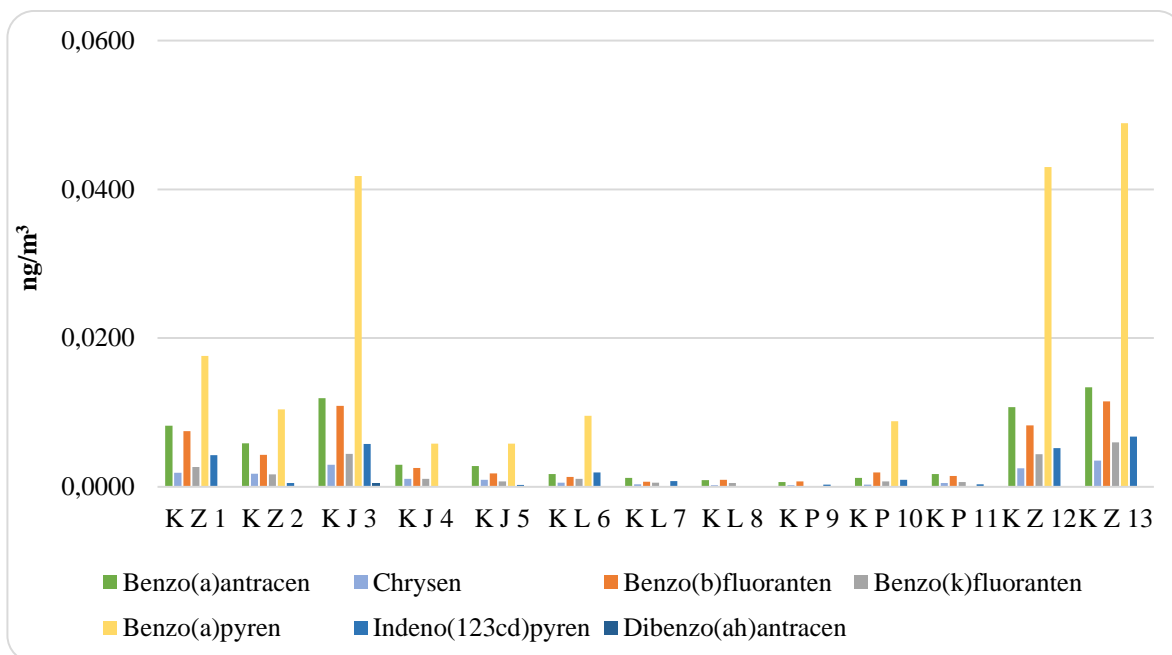
Z grafu je patrné, že nejvíce se na sumě TEQ na této lokalitě podílel a to ve všech třinácti sledovaných periodách BaP. Koncentrace TEQ pro BaP se pohybovala v rozmezí od 0,0094 ng TEQ/m³ (ve vzorkovací periodě číslo 9) do 0,0797 ng TEQ/m³ (ve vzorkovací periodě číslo 13). Dalšími významnými přispěvateli k sumě TEQ byly BbF; BaA; DBahA; BkF, IP, CHRY a IcdpP, který k celkové sumě přispíval ve všech periodách nejmenší měrou. Vyšší hodnoty příspěvků TEQ jednotlivých látek k sumě TEQ byly naměřeny v zimních měsících (v prosinci (perioda 13), v lednu (perioda 1) a v únoru (perioda 3)), resp. na začátku jara (v březnu (perioda 4), v dubnu (perioda 5)), v porovnání s měsíci letními (červen (vzorkovací perioda 7) červenec a srpen (perioda 9)); resp. s začátkem podzimu (září (perioda 10), říjen a listopad (perioda 11)) a pozdním jarem (v květnu (vzorkovací perioda 6)). S tímto trendem nekoreluje perioda číslo 2 (došlo ke snížení koncentrací) a perioda číslo 8 (kdy došlo naopak ke zvýšení koncentrací). Pro úplnost jsou průměrné hodnoty koncentrací všech 29 sledovaných PAHs, které byly na lokalitě Lukavec měřeny, uvedeny v příloze. Viz **Příloha č. 2**.

Graf 1: Vývoj příspěvků jednotlivých PAHs k TEQ v lokalitě Lukavec (ng/m³)



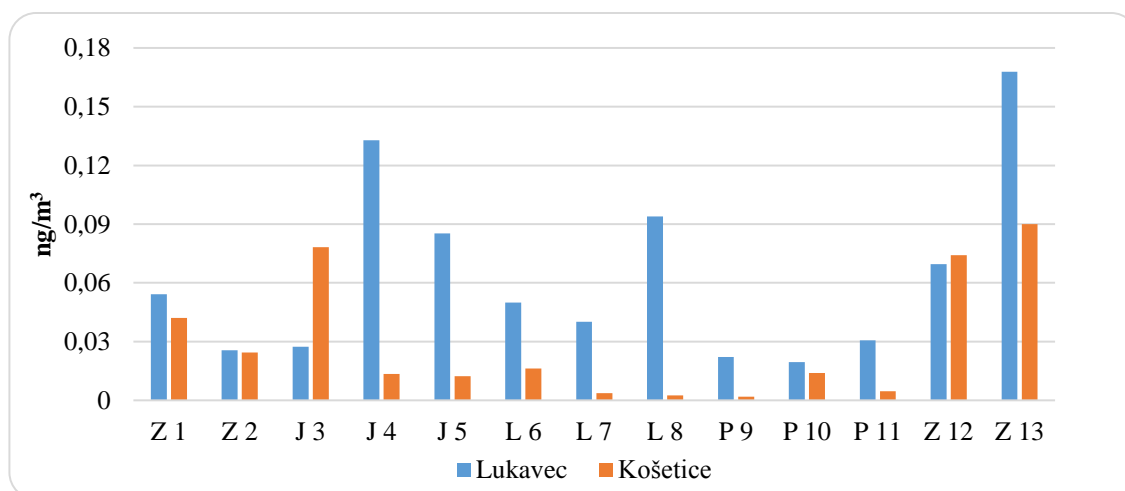
Graf č. 2 ukazuje vývoj příspěvků sledovaných PAHs k sumě TEQ v Observatoři Košetice a to ve stejném období jako v lokalitě Lukavec u Pacova. Jednotlivé periody jsou v grafu rozděleny dle ročních období (Z zima, J jaro, L léto, P podzim). Nejvyšší koncentrace TEQ jednotlivých sloučenin jsou na této lokalitě zaznamenány v zimních měsících (v prosinci (vzorkovací perioda č. 13) v lednu (vzorkovací perioda č. 1) a v únoru (vzorkovací perioda č. 2)); resp. na začátku jara (v březnu (vzorkovací perioda č. 3) a na přelomu podzimu a zimy (vzorkovací perioda č. 12)). Na této lokalitě docházelo v průběhu jara (vzorkovací perioda č. 4 a 5) k pozvolnému poklesu hodnot koncentrací TEQ. Ještě zřetelněji, než v lokalitě Lukavec, byl pokles hodnot TEQ patrný v letních měsících (vzorkovací perioda č. 6; 7; 8 a 9). Nízké koncentrace hodnot TEQ byly v observatoři Košetice zaznamenány až do začátku podzimu (vzorkovací perioda 10 a 11). Nejvýznamnějším přispěvatelem k sumě TEQ zde byl v zimních měsících, na začátku jara, začátkem léta i podzimu BaP (nejvyšší koncentrace byla zaznamenána ve vzorkovací periodě č. 13 (0,0489 ng TEQ/m³). V letních měsících (vzorkovací perioda č. 7; 8; 9) a na začátku podzimu (vzorkovací perioda č. 11) nebyl BaP na této stanici vůbec detekován, to byly nejvýznamnějšími přispěvateli k hodnotě TEQ BaA a D(ah)A. Průměrné hodnoty koncentrací všech 29 PAHs sledovaných na lokalitě Košetice jsou rovněž uvedeny v příloze, viz **Příloha č. 2**.

Graf 2: Vývoj příspěvků jednotlivých PAHs k TEQ v lokalitě Košetice (ng/m³)



Graf č. 3 ukazuje vývoj sumy TEQ na obou stanicích (v Košetících i v Lukavci). Jednotlivé periody jsou v grafu rozděleny dle ročních období (Z zima, J jaro, L léto, P podzim). Z grafu je patrné, že v zimních měsících, na začátku jara a na konci podzimu (1. až 3.; resp. 13. vzorkovací perioda) byly v obou lokalitách nalezeny podobné hodnoty sumy TEQ (vyjma 3.; resp. 13. vzorkovací periody, kdy byly naměřeny vyšší koncentrace ve stanici Košetice; resp. Lukavec). Zatímco ve vzorkovacích periodách ostatních, tj. 4. až 11. perioda byly zaznamenány vyšší hodnoty sumy TEQ na měřící lokalitě Lukavec (výjimku tvoří perioda č. 10, v té byly koncentrace podobné).

Graf 3: Srovnání vývoje sumy TEQ (pro PAHs) v lokalitě Košetice a v lokalitě Lukavec (ng /m³)



Vývoj hodnot diagnostických poměrů v obou sledovaných lokalitách ukazuje **Tab. 14**, jednotlivé měřicí periody jsou zde rozděleny dle ročních období (J jaro, L léto, P podzim, Z zima). Pro určení zdrojů znečištění ovzduší byly primárně využity tyto poměry: $RET/(RET+CHR)$ (v **Tab. 14** označen I.); $BAA/(BAA+CHR)$ (v **Tab. 14** označen II.) a $IcdP/(IcdP+BghiP)$ (v **Tab. 14** označen III.). U poměru I. byly v lokalitě Lukavec vypočítány vyšší hodnoty v periodách, které patřily do chladné poloviny roku (toto období trvá od 1. října do 31. března následujícího roku) v porovnání s periodami, které patřily do teplé poloviny roku (teplé pololetí je na severní polokouli období od 1. dubna do 30. září). V observatoři Košetice nebyla závislost hodnoty tohoto poměru na teplotě nalezena. U hodnot tohoto poměru nebyl na porovnávací stanici shledán žádný pravidelný vývoj. U výsledků II. poměru byla nalezena podobná závislost na teplotě, tentokrát již na obou lokalitách. Také u poměru $BAA/(BAA+CHR)$ docházelo k postupnému poklesu hodnot v teplé polovině roku (výjimku tvořila v obou lokalitách vzorkovací perioda č. 8 a v Observatoři Košetice vzorkovací perioda č. 10) v porovnání s chladnou polovinou roku. Hodnoty poměru III. se na obou lokalitách měnily poměrně nepravidelně, u tohoto diagnostického poměru nebyla nalezena shoda související se změnou teploty. Diagnostické poměry naznačily, že obě lokality byly, a to zejména v zimních měsících, ovlivněny lokálními topeništi (vedlejšími produkty spalování). Další (doplňkové) diagnostické poměry (IV. $FLT/(FLT+PY)$; V. $BaP/(BghiP)$; VI. BaP/IP a VII. $BghiP/(BbF+BkF)$) jsou uvedeny v příloze, viz **Příloha č. 3**. Tyto diagnostické poměry však nevykazují vysokou informativní hodnotu. Většina těchto poměrů byla použita za účelem určování zdrojů znečištění ovzduší PAHs na lokalitách, které byly významně ovlivněny lidskou činností (Šanghaj / Zonguldak) a nejsou tak příliš vhodné k určování zdrojů znečištění ovzduší na méně znečištěných lokalitách nacházejících se v České republice. Hodnoty sledovaných meteorologických parametrů (průměrná teplota vzduchu, počet dnů se srážkami a počet dnů s inverzí) jsou uvedeny rovněž v příloze, viz **Příloha č. 4**

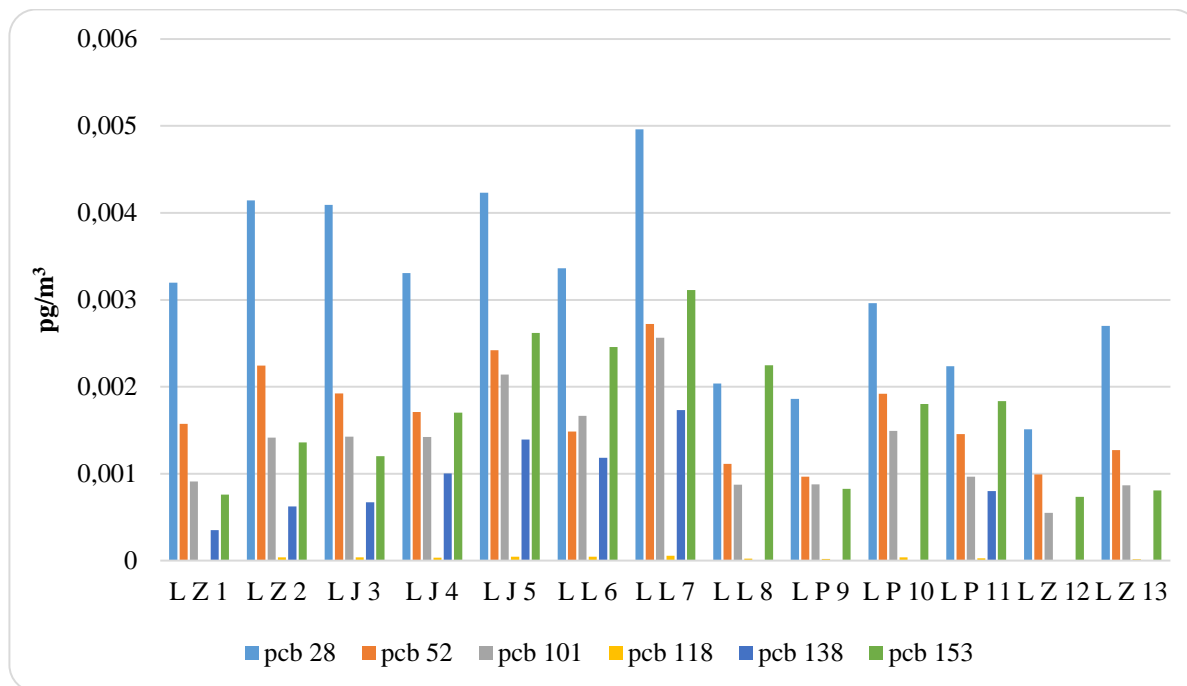
Tabulka 14: Vývoj diagnostických poměrů PAHs v lokalitě Lukavec a v lokalitě Košetice

VZOREK, POMĚR	LUK I.	KOŠ I.	LUK II.	KOŠ II.	LUK III.	KOŠ III.
1 Z	0,79	0,68	0,42	0,3	0,49	0,65
2 Z	0,81	0,73	0,36	0,25	0,47	0,44
3 J	0,82	0,7	0,42	0,29	0,49	0,52
4 J	0,68	0,72	0,37	0,22	0,45	0
5 J	0,7	0,78	0,37	0,23	0,43	0
6 L	0,64	0,9	0,32	0,25	0,42	0,57
7 L	0,71	0,64	0,34	0,24	0,38	0,63
8 L	0,72	0,71	0,4	0,3	0,45	0
9 P	0,72	0,75	0,3	0,24	0,39	0
10 P	0,69	0,55	0,29	0,29	0	0,48
11 P	0,57	0,71	0,32	0,26	0,38	0,4
12 Z	0,73	0,69	0,39	0,3	0,41	0,52
13 Z	0,78	0,69	0,39	0,28	0,46	0,52

V následujícím grafu jsou uvedeny hodnoty TEQ pro PCBs vypočtené z koncentrací naměřených na lokalitě Lukavec. Jednotlivé periody jsou v grafu rozděleny dle ročních období (Z zima, J jaro, L léto, P podzim). Tato data však nejsou kompletní, protože dioxinový efekt vykazují i další látky, které byly v ovzduší přítomny (například PCDD a PCDF). Ty však ve vzorcích z Lukavce z různých důvodů analyzovány nebyly. Nejvíce k hodnotě sumy TEQ na sledované lokalitě přispívá PCB 28. Průměrné hodnoty všech PCBs a OCPs naměřené na lokalitě Lukavec, resp. na lokalitě Košetice jsou uvedeny v příloze, viz **Příloha č. 5**.

Samotné výsledky vzorkování ovzduší mohly být ovlivněny některými chybami. První chyba mohla nastat již při samotné instalaci pasivního vzorkovače ovzduší (výběr lokality a umístění vzorkovače na lokalitě). Dalším zdrojem chyb mohla být kontaminace PUF disku při jeho pravidelné výměně nebo při skladování v mrazničce, potažmo při přepravě disků do laboratoře. Při samotné přípravě PUF disků k analýze mohly být vzorky rovněž do jisté míry kontaminovány.

Graf 4: Vývoj příspěvků jednotlivých PCBs k TEQ v lokalitě Lukavec (pg/m^3)



Závěr

Při porovnání výsledků TEQ mezi lokalitou Lukavec a Observatoří Košetice bylo zjištěno následující: Na stanici Lukavec u Pacova byly naměřeny vyšší, popřípadě stejné hodnoty koncentrace sumy TEQ v porovnání s výsledky zjištěnými v Observatoří Košetice a to ve všech sledovaných periodách. Výjimku tvoří perioda číslo 3, to byly zjištěny vyšší koncentrace v Observatoří Košetice, jednalo se o první jarní periodu. Ze zjištěných výsledků můžeme předpokládat, že na kvalitu ovzduší v lokalitě Lukavec u Pacova neměly vliv pouze lokálními topeniště, ale měření bylo zřejmě ovlivněno i jiným zdrojem znečištění ovzduší. Zjištěné rozdíly mezi sledovanými lokalitami však mohly být rovněž způsobeny nevhodným umístěním pasivního vzorkovače. V blízkosti pasivního vzorkovače mohlo docházet ke stagnaci vzduchových hmot. Proudění vzduchu mohlo být ovlivněno například blízkým parkem, plotem nebo samotným rodinným domem. Tuto domněnku by však potvrdila nebo vyvrátila pouze větrná růžice, která však na dané lokalitě vyhotovena nebyla. Výběr lokality v městském prostředí je obecně poměrně složitý, samotné proudění vzduchu je budovami významně ovlivněno a koncentrace znečišťujících látek jsou tak místně poměrně variabilní. Pasivní vzorkovač však nemohl být umístěn na jakémkoliv zvoleném místě (například v areálu DDL nebo na vhodněji situované zahradě). Celé měření tedy mohlo být ovlivněno rozptylovými, resp. meteorologickými podmínkami obecně (např. inverzními situacemi, počtem srážkových dnů, rychlostí a směrem větru). Zvýšené koncentrace zjištěné v letním období mohly být způsobeny rovněž posunem rovnováhy mezi množstvím PAHs sorbovaných na částice a množstvím PAHs volných (viz např. *Kishida a kol. 2011*). Dále mohlo být vzorkování ovzduší na obou lokalitách v letních měsících ovlivněno lokálním vypalováním trávy nebo odpadu. Mohlo také dojít k nějaké předem nepředvídané a blíže nespecifikované situaci (zahoření pole, zahrady aj.), která mohla výsledné koncentrace rovněž významně ovlivnit. Vyhodnocení dat získaných při pasivním vzorkování ovzduší na jakékoliv lokalitě je poměrně problematické. U vzorkovacích zařízení dochází k průměrování krátkodobých výkyvů koncentrací. To může mít jak své výhody (nedojde k okamžitému zanesení PUF disku), tak nevýhody (takové situace nejsou vzorkovacím zařízením zaznamenány). Rovnovážný pasivní vzorkovač ovzduší však nebyl zkonstruován pro sledování extrémních hodnot znečištění ovzduší. V průběhu vzorkování ovzduší mohlo rovněž docházet k částečné degradaci (fyzikální nebo chemické) sloučenin, které již byly na PUF disku zachyceny.

V práci jsou porovnány dvě vesnické stanice. Observatoř Košetice je zařazena mezi lokality vesnické pozad'ové, bližší specifikace lokality Lukavec je o něco složitější (ovlivnění DDL, lokálními topeništi). Výsledky diagnostických poměrů potvrdily obecnou myšlenku, že v lokalitách, kde dochází k promísení emisí z více zdrojů znečištění, jsou informace získané metodou diagnostických poměrů poměrně omezené. Další nejistoty vzniklé při zpracování výsledků jsou dány tím, že množství aerosolových částic zachycených na disku je proměnlivé a na jednotlivých stanicích v průběhu roku kolísá, tak jak kolísá množství PAHs na aerosolových částicích adsorbovaných viz například *Bohlin a kol. 2014*. Některé diagnostické poměry proto nebyly v této práci vůbec využity (například poměr CPAH/TPAH nebo poměr BaP/COR) a některé jen omezeně (například BaA/CHRY, BaA i CHRY se vyskytují v atmosféře nejčastěji právě ve formě sorbované na částice). Dalším úskalím pozad'ové lokality je také to, že koncentrace vybraných látek se v některých periodách mohou nacházet pod detekčním limitem (v tomto případě se jednalo například o látky IcdP, BaP v Observatoři Košetice). Další problém, který při aplikaci metody diagnostických poměrů musí brát každý na zřetel, je rozdílná reaktivita jednotlivých PAHs přítomných v poměru. Při snaze o bližší určení zdrojů znečištění ovzduší PAHs může být metoda diagnostických poměrů rovněž doplněna o další způsoby určování zdrojů znečištění sledovanými látkami (klastrovou analýzou, metodou zpětné trajektorie vzdušných mas aj.). Tyto metody určování zdrojů však provedeny nebyly.

Dle informací ze závěrečné zprávy Zdravotního ústavu se sídlem v Ostravě a společnosti ENVItech Bohemia s.r.o. bývají zvýšené koncentrace PAHs měřeny v Lukavci i během letní sezony (v rámci kampaně je měření prováděno pomocí aktivního vzorkovače ovzduší a to nepravidelně čtyřikrát za sezonu, 2x v létě a 2x v zimě, analyzován je obsah PAHs sorbovaných na prachové částice). Dle závěru ročního vyhodnocení 2015 – 2016 by imisní limit v této lokalitě zřejmě překročen nebyl, avšak pro doložení tohoto odhadu by bylo třeba dlouhodobějšího měření. Více viz Informační systém kvality ovzduší v Kraji Vysočina.

Při dalším monitoringu znečištění ovzduší PAHs na lokalitě Lukavec by bylo vhodné navázat bližší spoluprací právě se Zdravotním ústavem se sídlem v Ostravě a společností ENVItech Bohemia s.r.o., popřípadě si zapůjčit (alespoň na 1 až 2 periody) aktivní vzorkovač ovzduší. Dále by bylo potřebné sledovat během vzorkování rychlost a směr větru a následně ze získaných dat vyhotovit větrnou růžici.

Seznam použité literatury

1. UNEP "Stockholm Convention". [online] <http://chm.pops.int/default.aspx> (2008). [cit 2017-06.05].
2. KOLÁŘOVÁ, Lenka. *Grafická ročenka 2015* [online]. DOI: http://portal.chmi.cz/files/portal/docs/uoco/isko/grafroc/15groc/gr15cz/Autor_CZ.html [cit. 2017-05-21]
3. HOLOUBEK, Ivan. *Troposférická chemie*. Brno: Masarykova univerzita, 2005. ISBN 80-210-3656-7.
4. BRANIŠ, Martin a Iva HŮNOVÁ, ed. *Atmosféra a klima: aktuální otázky ochrany ovzduší*. Praha: Karolinum, 2009. ISBN 978-80-246-1598-1.
5. GURJAR, B (ed.), Luisa T MOLINA (ed.) a Chandra S OJHA (ed.). *Air pollution: health and environmental impacts*. Boca Raton: CRC Press, 2010, 532 s. Environmental engineering. ISBN 978-1-4398-0962-4.
6. WANG, Yu; RAJ, Abhijeet; CHUNG, Suk Ho. A PAH growth mechanism and synergistic effect on PAH formation in counterflow diffusion flames. *Combustion and flame*, 2013, 160.9: 1667-1676.
7. RAVINDRA, Khaiwal; SOKHI, Ranjeet; VAN GRIEKEN, René. Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons: source attribution, emission factors and regulation. *Atmospheric Environment*, 2008, 42.13: 2895-2921.
8. MARQUITA K. HILL. *Understanding environmental pollution*. 3rd ed. Cambridge: Cambridge University Press, 2010. ISBN 9780521736695
9. LIM, McKenzie CH, et al. Influence of fuel composition on polycyclic aromatic hydrocarbon emissions from a fleet of in-service passenger cars. *Atmospheric Environment*, 2007, 41.1: 150-160.
10. VON BORSTEL, R.; BEYERSDORF, J.; BAHADIR, M. Einfluß der Kraftstoffzusammensetzung auf die Emissionen von polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAH) eines modernen Dieselmotors. *Gefahrstoffe Reinhaltung der Luft*, 1999, 59.4: 109-113.
11. HORÁK, Jiří. BILANCE EMISÍ ZNEČIŠŤUJÍCÍCH LÁTEK Z MALÝCH ZDROJŮ ZNEČIŠŤOVÁNÍ SE ZAMĚŘENÍM NA SPALOVÁNÍ TUHÝCH PALIV. *Chemické listy*. Praha 1, 2011, **2011**(105), 5. ISSN 1213-7103.

12. RITZ, Michal. EMISE TĚŽKÝCH KOVŮ A POLYAROMATICKÝCH UHLOVODÍKŮ PŘI SPALOVÁNÍ UHLÍ V PRŮMYSLOVÝCH A MALÝCH TOPENIŠTÍCH. *Sborník vědeckých prací Vysoké školy báňské – Technické univerzity Ostrava* [online]. Ostrava: Řada hornicko-geologická, 2003, 1(1), 14 [cit. 2017-04-19]. DOI: 0474-8476. Dostupné z: <http://gse.vsb.cz/2003/XLIX-2003-1-69-82.pdf>
13. URBANOVÁ, Petra. PASIVNÍ VZORKOVAČE PRO STANOVOVÁNÍ POPs V OVZDUŠÍ [online]. Ústav výživy zvířat a pícninářství, Agronomická fakulta, Mendelova zemědělská a lesnická univerzita v Brně: Zemědělská 1, 613 00 Brno, Česká republika., 2006,6 [cit. 2017-03-21].
14. HARNER, Tom, et al. Passive air sampling for persistent organic pollutants: Introductory remarks to the special issue. *Environmental Pollution*, 2006, 144.2: 361-364.
15. NEŽIKOVÁ, Barbora. *Perzistentní látky ve volném ovzduší a atmosférické depozici*. 2016.
16. HARNER 2015_v1_1_Template for Calculating PUF and SIP Disk Sample Air Volumes_March 27_2015
17. ZENG, Eddy Y. *Persistent Organic Pollutants (POPs): Analytical Techniques, Environmental Fate and Biological Effects*. Guangzhou, China: Jinan, University, 2015. ISBN 978-0-444-63299-9.
18. *Monet CZ* [online]. MUNI Brno: RECETOX, 2017 [cit. 2017-05-06]. Dostupné z: <http://monet.recetox.muni.cz/index.php?pg=vzorkovaci-metody--pasivni-vzorkovani-ovzdusi>
19. *Environmental and climate change canada* [online]. Global Atmospheric Passive Sampling (GAPS) Network Sampling Equipment: GAPS, 2017 [cit. 2017-05-06]. Dostupné z: <https://www.ec.gc.ca/rs-mn/default.asp?lang=En&n=6AA18234-1>
20. WANIA, F., et al., Development and Calibration of a Resin-Based Passive Sampling System for Monitoring Persistent Organic Pollutants in the Atmosphere. *Environmental Science & Technology*, 2003. 37(7): p. 1352-1359.
21. POKLADNÍK, Martin. Studium využití pasivních vzorkovačů na bázi silikonové gumy pro vzorky ovzduší [online]. Brno, 2015 [cit. 2017-05-02]. Dostupné z: http://is.muni.cz/th/327836/prif_m/. Diplomová práce. Masarykova univerzita, Přírodovědecká fakulta. Vedoucí práce Branislav Vrana.

22. BOHLIN, Pernilla, et al. Outdoor passive air monitoring of semi volatile organic compounds (SVOCs): a critical evaluation of performance and limitations of polyurethane foam (PUF) disks. *Environmental Science: Processes & Impacts*, 2014, 16.3: 433-444
23. BOHLIN, Pernilla, et al. Evaluation and guidelines for using polyurethane foam (PUF) passive air samplers in double-dome chambers to assess semi-volatile organic compounds (SVOCs) in non-industrial indoor environments. *Environmental Science: Processes & Impacts*, 2014, 16.11: 2617-2626.
24. KLÁNOVÁ, Jana, et al. Assessing the influence of meteorological parameters on the performance of polyurethane foam-based passive air samplers. *Environmental science & technology*, 2007, 42.2: 550-555
25. ČHMÚ, AVČR, RECETOX MU a CZECHGLOBE. *Workshop Actris - CZ*. Observatoř Košetice: Na Šabatce 2050/17, 143 06 Praha, 2016. ISBN 978-80-87577-63-9.
26. HAZARTI, S., & Harrad, S. (2007). Calibration of polyurethane foam (PUF) disk passive air samplers for quantitative measurement of polychlorinated biphenyls (PCBs) and polybrominated diphenyl ethers (PBDEs): factors influencing sampling rates. *Chemosphere*, 67(3), 448–55. doi:10.1016/j.Chemosphere.2006.09.091
27. MARI, M., Schuhmacher, M., Feliubadaló, J., & Domingo, J. L. (2008). Air concentrations of PCDD/Fs, PCBs and PCNs using active and passive air samplers. *Chemosphere*, 70(9), 1637–43. doi:10.1016/j.chemosphere.2007.07.076
28. HAYWARD, S. J., Lei, Y. D., & Wania, F. (2011). Sorption of a diverse set of organic chemical vapors onto XAD-2 resin: Measurement, prediction and implications for air sampling. *Atmospheric Environment*, 45(2), 296–302. doi:10.1016/j.atmosenv.2010.10.028
29. MASIH, Jamson, et al. Seasonal variation and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in indoor and outdoor air in a semi arid tract of northern India. *Aerosol Air Qual Res*, 2012, 12: 515-525.
30. AKYÜZ, Mehmet; ÇABUK, Hasan. Gas–particle partitioning and seasonal variation of polycyclic aromatic hydrocarbons in the atmosphere of Zonguldak, Turkey. *Science of the total environment*, 2010, 408.22: 5550-5558.

31. MASIH, Amit, et al. Concentrations, sources, and exposure profiles of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in particulate matter (PM10) in the north central part of India. *Environmental monitoring and assessment*, 2010, 163.1-4: 421-431
32. KAMEDA, Takayuki. Atmospheric chemistry of polycyclic aromatic hydrocarbons and related compounds. *Journal of Health Science*, 2011, 57.6: 504-511.
33. KIM, Ki-Hyun, et al. A review of airborne polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and their human health effects. *Environment international*, 2013, 60: 71-80.
34. PARK, June-Soo; WADE, Terry L.; SWEET, Stephen. Atmospheric distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons and deposition to Galveston Bay, Texas, USA. *Atmospheric Environment*, 2001, 35.19: 3241-3249.
35. KAMEDA, Yutaka, et al. Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons: size distribution, estimation of their risk and their depositions to the human respiratory tract. *Science of the Total Environment*, 2005, 340.1: 71-80.
36. XING, B., Senesi, N. a Huang, P. M. (2011): Biophysico-Chemical Processes of Anthropogenic Organic Compounds in Environmental Systems. *John Wiley & Sons, New Jersey*. 978-0-470-53963-7.
37. DVORSKÁ, A. (2008): Methods to evaluate the distribution of organic pollutants in the environment. Brno, MASARYK UNIVERSITY, *Faculty of Science*, Dissertation
38. DVORSKÁ, A., Lammel, G., Klánová, J., 2011. Use of diagnostic ratios for studying source apportionment and reactivity of ambient polycyclic aromatic hydrocarbons over Central Europe. *Atmospheric Environment* 45, 420e427
39. KATSOYIANNIS, Athanasios; SWEETMAN, Andrew J.; JONES, Kevin C. PAH molecular diagnostic ratios applied to atmospheric sources: a critical evaluation using two decades of source inventory and air concentration data from the UK. *Environmental science & technology*, 2011, 45.20: 8897-8906.
40. TOBISZEWSKI, Marek; NAMIEŚNIK, Jacek. PAH diagnostic ratios for the identification of pollution emission sources. *Environmental Pollution*, 2012, 162: 110-119.
41. DVORSKÁ, A., Komprdová, K., Lammel, G., Klánová, J. a Plachá, H. (2012): Polycyclic aromatic hydrocarbons in background air in central Europe - Seasonal levels and limitations for source apportionment. *Atmospheric Environment*. 46, p. 147-154
42. HOŠKOVÁ, K. <i>Určování zdrojů persistentních organických polutantů</i> [online]. Brno, 2012 [cit. 2017-05-06]. Dostupné z: <http://is.muni.cz/th/270010/prif_m/>.

Diplomová práce. Masarykova univerzita, Přírodovědecká fakulta. Vedoucí práce Alice Dvorská.

43. HOŠKOVÁ, K. (2010): DIAGNOSTICKÉ POMĚRY POLYKONDENZOVANÝCH AROMATICKÝCH UHLOVODÍKŮ ZJIŠTĚNÉ NA VZORCÍCH Z PASIVNÍHO VZORKOVÁNÍ OVZDUŠÍ. Brno, MASARYKOVA UNIVERZITA, PŘÍRODOVĚDECKÁ FAKULTA - CENTRUM PRO VÝZKUM TOXICKÝCH LÁTEK V PROSTŘEDÍ, Bc
44. ALVES, C., Pio, C., Carvalho, A., Santos, C., 2006. Atmospheric carbonaceous aerosols over grasslands of central Europe and a Boreal forest. *Chemosphere* 63, 153e164.
45. YUNKER, M. B., Macdonald, R. W., Vingarzan, R., Mitchell, R. H., Goyette, D. a Sylvestre, S. (2002): PAHs in the Fraser River basin: A critical appraisal of PAH ratios as indicators of PAH source and composition. *Organic Geochemistry*. 33, p. 489-515
46. MARR, Linsey C., et al. Sources and transformations of particle-bound polycyclic aromatic hydrocarbons in Mexico City. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2006, 6.6: 1733-1745.
47. KIM, Daekyun, et al. Environmental aging of polycyclic aromatic hydrocarbons on soot and its effect on source identification. *Chemosphere*, 2009, 76.8: 1075-1081.
48. BEHYMER, T. D. a Hites, R. A.: Photolysis of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Adsorbed on Simulated Atmospheric Particulates. *Environ. Sci. Technol.* 1985 19, p. 1004-1006
49. LENÍČEK, Jan. Polycyklické aromatické uhlovodíky v městském ovzduší jako markery imisního zatížení ze stacionárních a mobilních zdrojů. *Ochrana ovzduší* [online]. Praha: Zdravotní ústav se sídlem v Ústí nad Labem, 2011, 7-14, 2011.(1), 8 [cit. 2017-02-03]. Dostupné z: *Ochrana ovzduší* 1, 7-14, 2011.
50. WANG, Xian Yu, et al. Characteristics and sources of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in Shanghai, China. *Environmental monitoring and assessment*, 2010, 165.1: 295-305.
51. VAN BRUMMELEN, T. C., et al. Bioavailability and ecotoxicity of PAHs. *Handbook of Environmental Chemistry*, 1998, 203-264.
52. KESHAVARZIFARD, Mehrzad, et al. Distributions and source apportionment of sediment-associated polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and hopanes in rivers and

- estuaries of Peninsular Malaysia. *Environmental Science and Pollution Research*, 2015, 22.12: 9424-9437.
- 53.** SRAM, Radim J., et al. The European Hot Spot of B [a] P and PM 2.5 Exposure—The Ostrava Region, Czech Republic: Health Research Results. *ISRN Public Health*, 2013, 2013. b)
- 54.** EDWARDS, Susan Claire, et al. Prenatal exposure to airborne polycyclic aromatic hydrocarbons and children's intelligence at 5 years of age in a prospective cohort study in Poland. *Environmental health perspectives*, 2010, 118.9: 1326
- 55.** PERERA, Frederica P., et al. Prenatal polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) exposure and child behavior at age 6-7 years. *Environmental health perspectives*, 2012, 120.6: 921.
- 56.** ŠRÁM, Radim J. Vliv znečištěného ovzduší na zdravotní stav populace. *Ochrana ovzduší*, 2012, 5: 4-10.
- 57.** PULKRABOVA, Jana, et al. Relationship between atmospheric pollution in the residential area and concentrations of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in human breast milk. *Science of The Total Environment*, 2016, 562: 640-647.
- 58.** POPs LIMITY PRO ABIOTICKÉ A BIOTICKÉ SLOŽKY PROSTŘEDÍ. R - T & A [online]. 2003, 10 [cit. 2017-05-06]. DOI: Úvodní národní inventura POPs v ČR Část VI - Legislativa, limity.
- 59.** VYHLÁŠKA Ministerstva životního prostředí ze dne 11. července 2002, kterou se stanoví seznam znečišťujících látek, obecné emisní limity, způsob předávání zpráv a informací, zjišťování množství vypouštěných znečišťujících látek, tmavosti kouře, přípustné míry obtěžování zápachem a intenzity pachů, podmínky autorizace osob, požadavky na vedení provozní evidence zdrojů znečišťování ovzduší a podmínky jejich uplatňování. In: . Ministerstvo životního prostředí, 2002, ročník 2002, číslo 356.
- 60.** Vyhláška o způsobu posuzování a vyhodnocení úrovně znečištění, rozsahu informování veřejnosti o úrovni znečištění a při smogových situacích. In: . Ministerstvo životního prostředí, 2012, 330/2012, číslo 330.
- 61.** Vládní nařízení č. 178/2001 Sb., kterým se stanoví podmínky ochrany zdraví zaměstnanců při práci. In: . 178/2001 Sb.
- 62.** Směrnice Rady 96/62/ES ze dne 27. září 1996 o posuzování a řízení kvality vnějšího ovzduší. In: . 96/62/ES
- 63.** Ambient air pollution by Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAH). Position Paper. European Commission [online]. 2011, 1., 50 [cit. 2017-05-06]. DOI: ISBN 92-894-2057-X.

64. SMĚRNICE EVROPSKÉHO PARLAMENTU A RADY 2004/107/ES ze dne 15. prosince 2004 o obsahu arsenu, kadmia, rtuti, niklu a polycyklických aromatických uhlovodíků ve vnějším ovzduší. In: . 2004/107/ES.
65. VAN DEN BERG, M ., Toxic Equivalency Factors (TEFs) for PCBs, PCDDs, PCDFs for Humans and Wildlife. *Environmental Health Perspectives*. 1998, no.12, s.775-792
66. HARMANOVÁ, Klára. Studium mechanismu toxicity polychlorovaných bifenyly v systémech in vitro: efekty 2,2',4,4',5,5'- hexachlórbifenyly na buněčný cyklus, proliferaci a apoptózu v modelových jaterních buňkách *WB-F344*. Brno, 2010. Bakalářská. MASARYKOVA UNIVERZITA Přírodovědecká fakulta Ústav biochemie. Vedoucí práce RNDr. Miroslav Machala, Csc.
67. Evaluating the Toxicity and Assessing the Carcinogenic Risk of Environmental Mixtures Using Toxicity Equivalency Factors. . [online]. Department of ECOLOGY State of Washington. [cit. 2016-05-06].
68. GREGORIS, Elena, et al. Gas-particle distributions, sources and health effects of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), polychlorinated biphenyls (PCBs) and polychlorinated naphthalenes (PCNs) in Venice aerosols. *Science of the Total Environment*, 2014, 476: 393-405.
69. KISHIDA, Masao, et al. Gas-particle concentrations of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons at an urban and a residential site in Osaka, Japan: effect of the formation of atmospherically stable layer on their temporal change. *Journal of hazardous materials*, 2011, 192.3: 1340-1349.
70. MIKELADZOVÁ, J. Meteorologické poměry observatoře Košetice se zřetelem na výskyt zvýšených koncentrací vybraných znečišťujících látek Masarykova Univerzita Brno 2007
71. DDL [online]. LUKAVEC: Lukavec čp.9 394 26 Lukavec Česká republika [cit. 2017-03-21]. Dostupné z: <http://www.ddl.cz/o-firme/profil-ddl.html>
72. KONSORCIUM – ZDRAVOTNÍ ÚSTAV SE SÍDLEM V OSTRAVĚ A ENVITECH BOHEMIA S.R.O. ROČNÍ ZÁVĚREČNÁ ZPRÁVA Z MĚŘENÍ ŘEŠENÍ PROJEKTU *Informační systém kvality ovzduší v Kraji Vysočina* [online]. PRAHA, 2016 [cit. 2017-06-11]. Dostupné z: <http://mail.envitech.sk/ovzdušivysocina/ROCNI%20VYHODNOCENI%20-%20KRAJ%20VYSOCINA%20-%202015-2016.pdf>
73. CHMU [online]. Košetice: ČHMÚ Praha Libuš, 2017 [cit. 2017-05-06].

- 74.** MACHÁČEK, Milan. ROZŠÍŘENÍ ZÁVODU DŘEVOZPRACUJÍCÍHO DRUŽSTVA LUKAVEC. *Oznámení záměru dle zákona č. 100/2001 Sb. o posuzování vlivů na životní prostředí ve znění pozdějších předpisů, v rozsahu přílohy č. 3* [online]. **2004**(307/04), 149 [cit. 2017-05-17]. Dostupné z:
https://portal.cenia.cz/eiasea/download/RUIBX1ZZUzEzN19kb2t1bWVudGFjZURPQ18xLnBkZg/VYS137_dokumentace.pdf
- 75.** *Mapy Google* [online]. [cit. 2017-05-20].
- 76.** ČUPR, P., Prokeš, R., Příbylová, P., Chropeňová, M., Vaňková, L., Kalina, J., Šebková, K., Holoubek, I., Klánová, J.: Pasivní vzorkování volného ovzduší - certifikovaná metodika (Nmet). Masarykova univerzita, RECETOX. RECETOX REPORT No. 547. Říjen 2015.
- 77.** Extraction System B-811. [Http://www.buchi.com/en/products/extraction/extraction-system-b-811-b-811-lsv](http://www.buchi.com/en/products/extraction/extraction-system-b-811-b-811-lsv) [online]. BUCHI: BUCHI Switzerland, 2016 [cit. 2016-05-11].

Seznam příloh

Příloha 1 Protokol o odběru vzorku 1

Příloha 2 Koncentrace 29 zástupců PAHs na lokalitách Lukavec a Košetice (ng/m^3)

Příloha 3 Doplnkové diagnostické poměry

Příloha 4 Hodnoty meteorologických prvků, lokalita Lukavec

Příloha 5 Koncentrace PCBs a vybraných OCPs na lokalitách Lukavec a Košetice (ng/m^3)

Přílohy

Příloha 1 Protokol o odběru vzorku 1

<u>PROTOKOL O ODBĚRU VZORKU</u>			
		- vzorky ovzduší	
Odběrové číslo vzorku:	20..... /		Laboratorní číslo vzorku:
Označení vzorku:			Matrice: vzduch
Lok:	LUKAVEC 1 RL 15.1.16		Typ vzorku: PUF disk
Požadované analýzy:	PAH, PCB, OCP		
Čištění a skladování vzorkovacího média			
Způsob čištění:	extrakce 8 hod. aceton, 8 hod. DCM		
Datum čištění:	11.4.2016		
Způsob skladování:	2 vrstvy Al-fólie, Zip-lock, mrazící box -20°C		
Způsob vzorkování:	Pasivní vzorkování		
<i>Začátek vzorkování</i>			<i>Konec vzorkování</i>
Datum:	17.12.2015		Datum: 15.1.2016
Čas:	16:30:00		Čas: 16:45
Doba vzorkování:	28 dnů a 15 minut		Odebraný objem: 100
Popis lokality:	Lokalita v bezprostřední blízkosti komunikace V blízkosti Dřevozpracující družstvo Lukavec. Významný vliv lokálních topenišť		
Souřadnice lokality: (WGS 84)			N Nadmořská výška 49.56324° 579
Vliv na vzorkování:			
Meteorologické podmínky během vzorkování:			
	Průměrná denní teplota:		1,69 °C
	Počet srážkových dní:		15
	Počet dní s inverzí:		4
	<i>(odhad, pokud nejsou známy přesné údaje)</i>		
Transport vzorků do laboratoře:			

	Podmínky transportu: Datum transportu: Vzorkač:	<i>10.4.2016</i> <i>Radek Lhotka</i>		
	Odpovědná osoba:	<i>Roman Prokeš</i>		

Příloha 2 Koncentrace 29 zástupců PAHs na lokalitách Lukavec a Košetice (ng/m³)

ng/m ³	průměr L	sm.odch L	průměr K	sm.odch K
Naftalen	6,630	6,711	2,308	2,278
Acenaftylen	0,580	0,727	0,085	0,099
Acenaften	0,444	0,375	0,216	0,185
Fluoren	2,242	2,095	1,689	1,487
Fenantren	7,490	6,323	5,183	4,611
Antracen	1,284	2,036	0,100	0,089
Fluoranten	2,722	2,069	2,026	1,770
Pyren	2,005	1,375	1,005	0,882
Benz(a)antracen	0,095	0,077	0,049	0,046
Chrysen	0,163	0,117	0,129	0,113
Benzo(b)fluoranten	0,056	0,030	0,041	0,040
Benzo(k)fluoranten	0,033	0,021	0,019	0,019
Benzo(a)pyren	0,029	0,022	0,014	0,018
Indeno(123cd)pyren	0,022	0,017	0,021	0,025
Dibenz(ah)antracen	0,001	0,001	0,000	0,001
Benzo(ghi)perylene	0,027	0,019	0,018	0,022
SUM 16 PAHs	23,862	19,054	12,905	11,221
Biphenyl	1,872	1,886	1,077	0,871
Reten	0,552	0,462	0,302	0,259
Benzo(b)fluorene	0,168	0,135	0,101	0,096
Benzo-Naphtho-Thiophene	0,018	0,033	0,006	0,005
Benzo(ghi)fluoranthene	0,130	0,097	0,091	0,083
Cyclopenta(cd)pyrene	0,007	0,021	0,000	0,001
Triphenylene	0,042	0,021	0,031	0,022
Benzo(j)fluoranthene	0,039	0,026	0,024	0,025
Benzo(e)pyrene	0,040	0,026	0,028	0,022
Perylene	0,006	0,007	0,002	0,004
Dibenzo(ac)anthracene	0,000	0,000	0,000	0,002
Anthanthrene	0,000	0,001	0,000	0,000
Coronene	0,002	0,004	0,005	0,009
SUM 29 PAHs	26,695	20,890	14,572	12,548

Příloha 3 Doplnkové diagnostické poměry

Poměr Lokalita	LUK IV.	KOŠ IV.	LUK V.	KOŠ V.	LUK VI.	KOŠ VI.	LUK VII.	KOŠ VII.
1	0,60	0,68	1,57	0,78	1,63	0,42	0,51	0,35
2	0,60	0,68	1,40	1,59	1,56	2,04	0,53	0,56
3	0,60	0,68	2,03	0,77	2,15	0,73	0,51	0,48
4	0,61	0,70	1,11	0,00	1,35	0,00	0,55	0,00
5	0,59	0,67	1,10	0,00	1,46	0,00	0,57	0,00
6	0,60	0,62	0,96	0,84	1,35	0,49	0,58	0,37
7	0,60	0,68	0,89	0,00	1,42	0,00	0,62	0,43
8	0,57	0,63	1,05	0,00	1,31	0,00	0,55	0,00
9	0,62	0,67	0,84	0,00	1,28	0,00	0,61	0,00
10	0,60	0,69	0,83	0,84	0,00	0,92	0,00	0,52
11	0,60	0,64	0,69	0,00	1,11	0,00	0,62	0,60
12	0,58	0,64	1,05	0,88	1,52	0,83	0,59	0,48
13	0,60	0,65	1,12	0,78	1,32	0,73	0,54	0,48

Příloha 4 Hodnoty meteorologických prvků, lokalita Lukavec

vzorkovací období	teplota vzduchu (°C)	počet srážkových dnů	počet dnů s inverzí
1	1,69	15	4
2	0,38	6	4
3	0,93	8	4
4	4,98	15	2
5	6,55	9	0
6	13,13	11	0
7	16,45	12	0
8	17,17	12	0
9	16,64	10	0
10	17,3	10	0
11	7,2	5	2
12	xx	12	7
13	1,23	6	5

Příloha 5 Koncentrace PCBs a vybraných OCPs na lokalitách Lukavec a Košetice (ng/m³)

ng/m ³	průměr L	sm.odch L	průměr K	sm.odch K
pcb 118	0,0021	0,0016	0,0022	0,0019
pcb 28	0,0028	0,0010	0,0028	0,0011
pcb 52	0,0025	0,0006	0,0024	0,0010
pcb 101	0,0018	0,0006	0,0008	0,0010
pcb 138	0,0024	0,0006	0,0023	0,0020
pcb 153	0,0018	0,0008	0,0014	0,0010
pcb 180	0,0006	0,0004	0,0003	0,0004
Suma PCB	0,0069	0,0069	0,0123	0,0043
alfaHCH	0,0045	0,0019	0,0072	0,0036
betaHCH	0,0002	0,0003	0,0000	0,0000
gamaHCH	0,0121	0,0071	0,0115	0,0054
deltaHCH	0,0000	0,0001	0,0000	0,0000
Suma HCH	0,0168	0,0117	0,0187	0,0084
opDDE	0,0002	0,0003	0,0005	0,0005
ppDDE	0,0120	0,0039	0,0422	0,0152
opDDD	0,0001	0,0002	0,0001	0,0002
ppDDD	0,0004	0,0004	0,0003	0,0003
opDDT	0,0027	0,0018	0,0038	0,0018
ppDDT	0,0041	0,0031	0,0050	0,0030
Suma DDT	0,0195	0,0120	0,0521	0,0197
PeCB	0,0103	0,0057	0,0100	0,0076
HCb	0,0632	0,0486	0,0620	0,0311