VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ
BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ
ÚSTAV CHEMIE A TECHNOLOGIE OCHRANY ŽIVOTNÍHO PROSTŘEDÍ

FACULTY OF CHEMISTRY
INSTITUTE OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY OF ENVIRONMENTAL PROTECTION

ANALÝZA ORGANICKÝCH MARKERŮ PRO IDENTIFIKACI ZDROJŮ ATMOSFÉRICKÝCH AEROSOLŮ

AUTOREFERÁT DISERTAČNÍ PRÁCE

AUTOR PRÁCE Ing. KAMIL KŘŮMAL

VEDOUCÍ PRÁCE Ing. ZBYNĚK VEČEŘA, CSc.

BRNO 2011

ABSTRAKT

Předkládaná práce se zabývá organickými sloučeninami (markery), které slouží pro identifikaci zdrojů aerosolů. Teoretická část podává podrobný přehled organických markerů emitovaných z nejvýznamnějších zdrojů atmosférických aerosolů (spalování biomasy, spalování fosilních paliv a doprava), o odběru vzorků aerosolů a o analýze organických markerů pomocí analytických technik.

Byly sledovány především anhydridy monosacharidů (emise ze spalování biomasy) a polyaromatické uhlovodíky (emise z dopravy a z nedokonalého spalování). Další skupinou sledovaných organických markerů byly hopany a sterany (doprava, spalování uhlí) a mastné kyseliny (úprava masných výrobků). Markery byly sledovány ve velikostní frakci PM_1, protože z hlediska zdravotního působení aerosolu na člověka je tato frakce nejškodlivější.

Aerosoly byly odebírány ve dvou městech během zimy a léta 2009. Vysoké koncentrace aerosolu a organických sloučenin byly nalezeny v zimě vzhledem k vyššímu spalování biomasy, uhlí a jiného organického materiálu, v létě byla nejvýznamnějším zdrojem aerosolů doprava.

KLÍČOVÁ SLOVA

Organické markery, anhydridy monosacharidů, polyaromatické uhlovodíky, hopany, mastné kyseliny, diagnostické poměry, PM_1, atmosféra.

ABSTRACT

In this work the organic markers that serve for identification of sources of aerosols are monitored. Theoretic part deals with detailed survey of organic markers emitted from the most significant sources of atmospheric aerosols (biomass combustion, combustion of fossil fuels and traffic) as well as with sampling of aerosols and analysis of organic markers by analytical techniques.

Monosaccharide anhydrides (emissions from biomass combustion) and polyaromatic hydrocarbons (emissions from traffic and incomplete combustion) were observed especially. Hopanes and steranes (traffic, coal combustion) and fatty acids (cooking) were next groups of monitored organic markers. Markers were studied mainly in size fraction PM_1 because this fraction of aerosols is the most harmful to human health.

Aerosols were sampled in two seasons (winter and summer) in two towns in 2009. Higher concentrations of aerosols and organic compounds were found in winter season, which resulted from increased combustion of biomass, coal and other organic material while traffic was the most significant source of aerosols in summer.

KEYWORDS

Organic markers, monosaccharide anhydrides, polyaromatic hydrocarbons, hopanes, fatty acids, diagnostic ratios, PM_1, atmosphere.

OBSAH

1. Zdroje organických látek v aerosolu ……. 4
1.1 Spalování biomasy …… 4
1.1.1 Spalování dřeva jehličnatých stromů …… 5
1.1.2 Spalování dřeva listnatých stromů …… 5
1.1.3 Spalování travin …… 5
1.2 Spalování uhlí …… 6
1.3 Doprava …… 6
1.4 Úprava masných výrobků …… 7
1.5 Diagnostické poměry …… 7
1.5.1 Diagnostické poměry pro PAU …… 7
1.5.2 Diagnostické poměry pro hopany …… 7
1.5.3 Anhydridy monosacharidů …… 8
2. Cíl disertační práce …… 9
3. Experimentální část …… 10
3.1 Odběr aerosolů …… 10
3.2 Ekvilibrace a úprava filtrů …… 10
3.3 Příprava vzorků a analýza …… 10
3.3.1 Anhydridy monosacharidů …… 10
3.3.2 Polyaromatické uhlovodíky, hopany a sterany …… 11
3.3.3 Monokarboxylové kyseliny …… 12
4. Hlavní výsledky práce …… 13
4.1 Anhydridy monosacharidů …… 13
4.2 Polyaromatické uhlovodíky …… 16
4.3 Hopany a sterany …… 18
4.4 Diagnostické poměry pro PAU a hopany …… 19
4.5 Monokarboxylové kyseliny …… 19
4.6 Korelace …… 21
5. Závěr …… 22
6. Seznam použitých literárních zdrojů …… 23
7. Seznam použitých zkratek …… 26
8. Přílohy …… 27

1. Zdroje organických látek v aerosolu

V atmosféře se nachází mnoho organických sloučenin vázaných na aerosolové částice, které jsou produkovány nejrůznějšími zdroji: primární (přírodní, antropogenní) a sekundární (reakce v atmosféře) [1]. Mezi přírodní zdroje částic lze zařadit lesní požáry a vulkanickou činnost. Antropogenními zdroji aerosolu jsou např. spalování ropy, plynu, fosilních paliv, dřeva nebo odpadů, dále automobilová doprava, průmysl, skládky odpadů a další. Abychom uvedené zdroje aerosolů mohli od sebe odlišit a zcela jasně je identifikovat, musíme z velkého množství organických látek přítomných v částicích aerosolu vybrat organické sloučeniny, tzv. molekulové markery, které jednoznačně daný zdroj určují.

1.1 Spalování biomasy

Biomasa je definována jako hmota rostlinného nebo živočišného původu. V současné době se tímto pojmem zjednodušeně označuje rostlinná biomasa využitelná pro energetické účely.

Organické sloučeniny se do atmosféry z biomasy emitují přímým vypařováním a během spalování. Spalování biomasy je důležitým primárním zdrojem částic v atmosféře. Složení emisí částic ze spalování biomasy je vysoce variabilní, protože emise jsou závislé na chemickém složení daného paliva a spalovacích podmínkách.

Biomasa obsahuje primárně biopolymery, v menší míře lipidy a terpenoidy. Biopolymery dřeva jsou složené převážně z celulosy (40 – 50 % hmotnosti sušiny dřeva), hemicelulosy (20 – 30 %) a ligninu (20 – 30 %) [2].

Celulosa je nejrozšířenějším biopolymerem na Zemi, je hlavní stavební látkou rostlinných buněčných stěn a je odpovědná za jejich strukturní pevnost. V polysacharidovém řetězci hemicelulosy jsou vedle glukosy i další monosacharidy: mannosa, galaktosa, xylosa a arabinosa. Základní stavební jednotkou ligninových biopolymerů jsou *p*-koumaryl, koniferyl a sinapyl alkoholy. Dalšími doprovodnými složkami dřevin jsou terpeny, vosky, pektiny, třísloviny (taniny), steroly, pryskyřice.

Při zahřívání dřeva se jeho komponenty začínají hydrolyzovat, oxidovat, dehydratovat a s rostoucí teplotou se tepelně štěpí na hořlavé těkavé látky. Množství kouře je silně závislé na teplotě spalování, provzdušňování, době hoření a obsahu vody ve dřevě [1,3]. Optimální obsah vlhkosti ve dřevě pro minimalizaci emisí částic během spalování je 20 – 30 %. Při vysoké vlhkosti je potřeba energie k vypaření vody velmi značná, snižuje se výhřevnost dřeva, klesá účinnost spalování a zvyšuje se množství kouře. Dřevo s nízkým obsahem vlhkosti hoří velmi rychle, čímž se vytvářejí podmínky pro nedokonalé spalování (špatná dostupnost kyslíku), které vedou k vyšší tvorbě kouře [1].

Při spalování dřeva, při teplotách vyšších než 300 °C vznikají pro celulosu specifické molekulové markery – levoglukosan (1,6-anhydro-β-D-glukopyranosa, $C_6H_{10}O_5$) doprovázený dalšími stereoisomery anhydridů monosacharidů, jmenovitě mannosan (1,6-anhydro-β-D-mannopyranosa) a galaktosan (1,6-anhydro-β-D-galaktopyranosa) [1,4]. Protože bylo zjištěno, že se levoglukosan nerozkládá v kyselém prostředí ani během deseti dní [5], byl levoglukosan navržen jako ideální marker spalování biomasy [5]. V nedávné době se však prokázalo, že stabilita molekuly levoglukosanu není za určitých podmínek příliš vysoká, např.

při vystavení hydroxylovým radikálům [6,7], přesto i nadále slouží jako hlavní marker spalování biomasy.

Množství levoglukosanu ve spalinách tvoří 76 – 93 % z celkového množství anhydridů monosacharidů [4]. Levoglukosan se také nachází v pyrolýzních produktech lignocelulosy a rašeliny. Při spalování fosilních paliv nebo biodegradaci, případně při hydrolýze celulosy levoglukosan nevzniká.

1.1.1 Spalování dřeva jehličnatých stromů

Při spalování dřeva jehličnatých stromů vznikají anhydridy monosacharidů a methoxyfenoly (rozklad ligninu). Dále katechol, kyselina 4-hydroxybenzoová, vanilin a kyselina vanilová. Dalšími molekulovými markery jsou *n*-nonakosan-10-ol, alkoxyfriedeleny, dehydroabietal a kyselina dehydroabietová. Ve spalinách jehličnatého dřeva lze nalézt polyaromatické uhlovodíky (PAU) a tepelné degradační produkty diterpenoidů: reten, pimanthren a simonellit. Největší zastoupení z PAU mají fenanthren, fluoranthen a pyren, menší anthracen, benzo[*a*]pyren, benzo[*a*]anthracen, chrysen, cyklopenta[*c,d*]pyren a benzo[*g,h,i*]perylen [1]. Reten slouží jako molekulový marker spalování jehličnatých stromů, avšak ne vždy je přítomen v dostatečně vysoké koncentraci umožňující jeho detekci [8].

1.1.2 Spalování dřeva listnatých stromů

Molekulové markery emisí ze spalování listnatých stromů jsou kyseliny oleana-2,12-dien-18-ová a ursana-2,12-dien-18-ová, které jsou produkty tepelné degradace oleanolových a ursolových kyselin. Za další markery spalování hmoty listnatých stromů jsou považovány anhydridy monosacharidů, syringaldehyd, kyselina syringová, α-amyrin, β-amyrin a lupeol. Také při spalování listnatých stromů se tvoří PAU. Mezi těmito PAU jsou nejvíce zastoupeny fenanthren, fluoranthen a pyren. Emise ze spalování listnatého dřeva, stejně jako dřeva jehličnatého, obsahují deriváty guaiakolu (2-methoxyfenol), zatímco emise z listnatého dřeva obsahují i deriváty syringolu (1,3-dimethoxyfenol) [1].

Bylo zjištěno, že allobetul-2-en je specifický marker pro hoření březového dřeva (*Betula*) a nebyl nalezen v kouři ze spalování dřeva ostatních listnatých stromů. Emise ze spalování blahovičníku (*Eucalyptus dalrympleana*) obsahují C_{16} a C_{18} mastné kyseliny, které jsou hlavními složkami rostlinných olejů a fosfolipidů a kyselinu syringovou [1].

1.1.3 Spalování travin

Za účelem získání nových zemědělských a pasteveckých pozemků se spaluje také vegetace. Hlavní sloučeninou v emisích ze spalování travin je levoglukosan, v menším množství při spalování vznikají C_{16} a C_{18} alkanové kyseliny, C_{27} – C_{33} *n*-alkany a 1-hexakosanol. Dalšími molekulovými markery jsou methoxyfenoly *p*-hydroxybenzaldehyd a kyselina *p*-hydroxybenzoová, dále triterpenoidy oleana-2,12-dien, ursana-2,12-dien a lupa-2,22-dien a steroly β-sitosterol, kampesterol a stigmasterol. Při spalování travin se stejně jako u listnatých stromů z PAU tvoří hlavně fenanthren, fluoranthen a pyren [1].

1.2 Spalování uhlí

Fosilní paliva se v mnoha oblastech užívají jako zdroj energie pro výrobu tepla a při přípravě potravin. Vznikala tak, že během geologických procesů procházely rostlinné zbytky fyzikálními, biochemickými a chemickými (dehydratace, alkylace a oligomerizace) změnami (proces zuhelňování). Podle stáří uhlí rozlišujeme rašelinu, lignit, hnědé uhlí, černé uhlí a antracit. Čím je uhlí starší, tím se zvyšuje podíl aromatických sloučenin a naopak se snižuje počet alifatických vazeb a můstků. Emise alifatických a aromatických produktů během hoření uhlí jsou tedy vysoce závislé na stáří uhlí a podmínkách spalování [9].

Hlavními markery pro emise ze spalování uhlí jsou skupiny C_{27} – C_{31} hopanů (bez C_{28}), piceny a hydropiceny [10]. Chemické složení emisí ze spalování rašeliny a hnědého uhlí jsou velmi podobné emisím ze spalování biomasy. K molekulovým markerům spalování hnědého uhlí dále patří divanilyl a 1,2-divanilylethan lignany, diterpenoidy a dehydrogenované a 3-oxo triterpenové deriváty [1]. V kouři ze spalování hnědého uhlí jsou PAU přítomny v nízkých koncentracích, naopak jejich přítomnost v emisích ze spalování černého uhlí je vyšší [10]. PAU jsou vedlejším produktem nedokonalého spalování, hlavně v domovních kamnech. Studie prokázala, že emise PAU z domácího spalování jsou 3krát vyšší než emise z průmyslu [11].

Hopany jsou pentacyklické triterpenoidy, které jsou představovány mnoha isomery. Předpokládá se, že hopany vznikly ze sloučenin, kterými jsou tvořeny buněčné membrány prokaryot a cyanobakterií, nebo z vyšších rostlin jako jsou kapradiny. Během geologických období rostlinné zbytky podstupují sekvenci fyzikálních, biochemických a chemických změn za vzniku různých druhů uhlí. Přítomnosti stereochemicky konfigurovaných hopanů na pozicích C_{17} a C_{21} je často využíváno pro určení stáří geologických vzorků uhlí. Nejstarší uhlí obsahuje hopany se strukturou 17α(H),21β(H), v mladším uhlí se nacházejí hopany se strukturou 17β(H),21α(H). V nejmladším uhlí jsou hopany se strukturou 17β(H),21β(H) [10].

1.3 Doprava

Studie prokázaly, že motorová vozidla emitují významná množství ultrajemných částic [12,13], přičemž naftové motory produkují především nanočástice (< 50 nm) [14].

V emisích motorových vozidel jsou přítomny *n*-alkany, kyseliny *n*-alkanové, kyselina benzoová, benzaldehydy, PAU, oxy-PAU, sterany, hopany, azanaftaleny a další [15,16].

Hopany a sterany jsou přítomny v motorových olejích užívaných vozidly poháněnými benzínovými i naftovými motory [17], zatímco v benzínu a motorové naftě přítomny nejsou (přestože v surové ropě jsou), protože byly odstraněny během rafinace [18]. V emisích z automobilů se nacházejí převážně 17α(H),21β(H)-hopan a 17α(H),21β(H)-30-norhopan [17]. Auta poháněná benzínovým motorem jsou významným zdrojem vyšších PAU jako je benzo[*g,h,i*]perylen a koronen, zatímco naftové motory převážně emitují nižší PAU, např. fluoranthen a pyren [19].

1.4 Úprava masných výrobků

Příprava masných výrobků a vaření jsou jedním ze zdrojů organického aerosolu ve městech [18]. Tuk v neuvařeném mase obsahuje triglyceridy, které se skládají z esterů tří mastných kyselin a glycerolu. Během procesu vaření se triglyceridy částečně hydrolyzují, vzniká glycerol, mastné kyseliny, monoglyceridy a diglyceridy [20].

Hlavními sloučeninami v emisích, které vznikají při úpravě masa a vaření jsou kyselina hexadekanová (palmitová), kyselina oktadekanová (stearová), kyselina *cis*-oktadec-9-enová (olejová), nonanal, oktadekanal, oktadekan-2-ol, nasycené monoglyceridy a cholesterol. Nicméně většina těchto sloučenin, hlavně mastných kyselin, je emitována také z dalších zdrojů [18].

V emisích ze smažení masa v oleji převažují karbonyly, mastné kyseliny, kyselina nonanová, hexadekanová a C_{18} kyseliny (oktadekanová, oktadec-9-enová, oktadeka-9,12-dienová, a oktadeka-9,12,15-trienová), dále nitrily (palmitonitril, stearonitril), PAU (chrysen, fluoranthen, pyren) a cholesterol [1,21].

Cholesterol a acyl monoglyceridy (např. 1-palmitin) jsou specifickými molekulovými markery vaření a úpravy masa [1]. 1,6-anhydro-2-acetamido-2-deoxyglukosa je specifický molekulový marker pro emise, které vznikají při tepelné úpravě mořských korýšů (tepelná degradace chitinu) [1].

1.5 Diagnostické poměry

1.5.1 Diagnostické poměry pro PAU

Při identifikaci zdrojů aerosolu lze také použít metodu diagnostických poměrů. Tento postup je založen na základě výpočtu poměru koncentrací dvou nebo více PAU a porovnáním vypočtené hodnoty s hodnotami uváděnými v literatuře. Pomocí těchto diagnostických poměrů můžeme rozlišit různé zdroje emisí; emise z automobilů (naftové a benzínové motory), z ropy, ze spalování uhlí a dřeva, emise z průmyslu atd. Diagnostické poměry by však měly být užívány pro rozlišení zdrojů aerosolu s velkou opatrností, protože jejich hodnoty může ovlivnit reaktivita PAU v atmosféře [18,22]. Jako příklad lze uvést benzo[*a*]pyren, který se v přítomnosti ozonu a slunečního záření degraduje na příslušné quinony: benzo[*a*]pyren-1,6-dion, benzo[*a*]pyren-3,6-dion a benzo[*a*]pyren-6,12-dion [23].

1.5.2 Diagnostické poměry pro hopany

Pro identifikaci spalování různých typů uhlí se užívají diagnostické poměry *R*- a *S*-isomerů 17α(H),21β(H)-homohopanu. Homohopanový index [*S*/(*S*+*R*)] se zvyšuje se stářím uhlí (lignit 0,05; hnědé uhlí 0,09; směs hnědého a černého uhlí 0,20; černé uhlí 0,35). Poměry hopanů 17α(H),21β(H)-hopan/22*R*-17α(H),21β(H)-homohopan se stářím uhlí také rostou (lignit 0,1; hnědé uhlí 0,8; směs hnědého a černého uhlí 2,1; černé uhlí 2,6) [10]. Hodnoty pro poměry hopanů přítomných v kouři ze spalování antracitu (nejkvalitnější uhlí) a v emisích z automobilových výfuků jsou stejné [11].

1.5.3 Anhydridy monosacharidů

Poměr levoglukosanu ku mannosanu se užívá pro rozlišení, spaluje-li se listnaté nebo jehličnaté dřevo. Schmidl ve své práci testoval spalování dubového, bukového, smrkového a modřínového dřeva. V emisích spalin zástupců dřevin listnatých stromů nalezl vyšší hodnoty poměru levoglukosan/mannosan než tomu bylo ve spalinách z jehličnatých dřevin. U bukového dřeva byl poměr 14,8; u dubového 14,4; zatímco poměr pro smrkové dřevo byl 3,6 a pro modřín 3,9 [24]. Schmidl odvodil vztah pro výpočet procentuálního podílu smrkového dřeva na obsahu spalin: % smrk = $(14{,}8 - R_{levo/man}) / 0{,}112$.

2. Cíl disertační práce

Cílem disertační práce bylo využití organických markerů pro identifikaci zdrojů atmosférických aerosolů. Aerosoly byly vzorkovány ve velikostních frakcích PM_1 na dvou lokalitách.

Pozornost byla zaměřena na hledání organických molekulových markerů, které identifikují nejdůležitější zdroje aerosolů. Jsou to:

- anhydridy monosacharidů (spalování biomasy)
- polyaromatické uhlovodíky (nedokonalé spalování a doprava)
- hopany a sterany (doprava, spalování uhlí)
- mastné kyseliny (úprava masných výrobků)

Řešení disertační práce bylo rozděleno do následujících etap:

- literární rešerše se zaměřením na organické markery identifikující jednotlivé zdroje emisí aerosolů
- výběr a optimalizace analytických metod pro stanovení a kvantifikaci vybraných organických markerů
- porovnání obsahu anhydridů monosacharidů v aerosolové frakci $PM_{2,5}$ a PM_1 na dvou lokalitách
- porovnání obsahu ostatních studovaných sloučenin v aerosolové frakci PM_1 na dvou lokalitách

3. Experimentální část

3.1 Odběr aerosolů

Aerosolové částice byly odebírány na dvou lokalitách (Brno a Šlapanice) ve dvou ročních obdobích (zima a léto 2009). PM_1 aerosol byl odebírán pomocí velkoobjemového vzorkovače DHA-80 (Digitel) na křemenné filtry o průměru 150 mm (průtok vzduchu 30 $m^3.h^{-1}$). DHA-80 byl vybaven PM_1 odběrovou hlavou, která byla zkonstruována jako dvoustupňový impaktor (DPM01/30/00, Digitel). $PM_{2,5}$ aerosol byl odebírán paralelně na křemenné filtry o průměru 47 mm pomocí nízkoobjemového vzorkovače při průtoku vzduchu 1 $m^3.h^{-1}$. $PM_{2,5}$ byly separovány v hliníkovém cyklonu (model URG-2000-30EH) a zachytávány na křemenné filtry umístěné v držáku (typ 9633, Norwegian Institute for Air Research). Před vzorkováním byly křemenné filtry vyžíhány v muflové peci při 500 °C po dobu 24 hodin, aby se odstranily organické nečistoty.

3.2 Ekvilibrace a úprava filtrů

Před odběrem aerosolů byly filtry ekvilibrovány ve váhovně po dobu 48 hodin. Ekvilibrace probíhala podle normy ČSN EN 12341 při teplotě 20 ± 1 °C a vlhkosti 50 ± 3 % [25]. Po ekvilibraci byly filtry zváženy na mikrováhách (± 1 µg, typ M5P, Sartorius, Německo) a pomocí kovové pinzety přesunuty do příslušných držáků filtrů vzorkovačů. Spolu s filtry pro vzorkování byly ekvilibrovány také čisté, neexponované filtry, tzv. blanky.

Po vzorkování byly exponované filtry opět ekvilibrovány za stejných podmínek. Po ekvilibraci byly filtry zváženy, poté rozstříhány na části a každá část byla znovu zvážena. Filtry s průměrem 150 mm byly rozstříhány na jednu polovinu a dvě čtvrtiny. Z poloviny filtru byly ještě odstřihnuty dvě malé části přesahující plochu 1 cm^2, které byly odvezeny na Český hydrometeorologický ústav na analýzu organického uhlíku. Filtry s průměrem 47 mm byly rozstříhány na dvě poloviny.

Po zvážení byly části filtrů zabaleny do alobalu a zmraženy. Při práci s filtry byly používány latexové rukavice.

3.3 Příprava vzorků a analýza

3.3.1 Anhydridy monosacharidů

Anhydridy monosacharidů byly analyzovány ve frakci PM_1 (čtvrtina ze 150 mm filtru) a ve frakci $PM_{2,5}$ (polovina z plochy 47 mm filtru). Příslušné části filtrů byly rozmraženy, poté byl na ně přidán „recovery“ standard methyl-β-L-arabinopyranosid, který slouží k tomu, aby bylo možné kvantifikovat ztráty během následujících extrakcí a příprav vzorků k analýze. Části filtrů s „recovery“ standardem byly umístěny do vialek (o objemu 30 ml), do kterých bylo přidáno 20 ml dichlormethanu. Vialky byly uzavřeny a ponořeny do ultrazvukové lázně, ve které probíhala extrakce po dobu 30 minut. Extrakce byla u každého vzorku opakována celkem 3krát. Extrakty byly zfiltrovány přes křemennou vatu umístěnou v Pasteurově pipetě a

pod proudem dusíku zkoncentrovány na objem cca 1 ml, který byl následně přemístěn do malých vialek. Extrakt v malých vialkách byl odpařen pod proudem dusíku do sucha.

Do malé vialky s odpařeným extraktem bylo přidáno 40 µl derivatizační směsi, která byla připravena smícháním činidla (MSTFA obsahující 1 % TMCS) a pyridinu v poměru 2:1. Následně byla vialka uzavřena a umístěna do termostatu, kde probíhala derivatizace při 70 °C po dobu 60 minut. Po derivatizaci byla derivatizační směs ze vzorku odpařena pod proudem dusíku (derivatizační směs by mohla kontaminovat iontový zdroj v MS a mohla by poškodit GC kolonu) a vzorek byl následně rozpuštěn v 1 ml hexanu. Takto připravený vzorek byl analyzován pomocí GC-MS (GC Agilent 7890-A, MS Agilent 5775C). Extrakty vzorků aerosolů ze zimní kampaně (extrakce ze 150 mm filtrů) byly před analýzou 10krát hexanem zředěny.

Separace probíhala na koloně HP5-MS, délky 30 m, s vnitřním průměrem 0,25 mm a tloušťkou filmu 0,25 µm. Průtok nosného plynu (helium) kolonou byl 1 $ml.min^{-1}$. Vzorek o objemu 1 µl byl nadávkován do splitless injektoru při teplotě 260 °C. Teplotní program v GC začínal na teplotě 120 °C, po dvou minutách se rychlostí 5 $°C.min^{-1}$ zvýšil na 280 °C a po dalších dvou minutách při teplotě 280 °C byla analýza ukončena.

Hmotnostní spektrometr pracoval při elektronové energii 70 eV. Teplota na iontovém zdroji byla nastavena na 230 °C a teplota na interface na 280 °C. Analýza probíhala v SIM („selected ion monitoring“, selektivní monitorování iontů) modu pro hodnoty m/z 73, 147, 204, 217 a 333. Nejprve byly analyzovány standardy (trimethylsilyl deriváty levoglukosanu, mannosanu, galaktosanu a methyl-β-L-arabinopyranosidu) při m/z 50 – 550 a z příslušných spekter byly vybrány nejintenzivnější molekulové píky. Hmoty 73, 147, 204 a 217 byly charakteristické pro všechny AM (trimethylsilyl deriváty) a hmota 333 byla charakteristická pro trimethylsilyl derivát levoglukosanu a mannosanu.

3.3.2 Polyaromatické uhlovodíky, hopany a sterany

Nejprve byl připraven silikagel a síran sodný. Silikagel byl promyt čistým dichlormethanem a následně byl žíhán při 200 °C po dobu 1 hodiny. Toto vyžíhání je důležité pro jeho separační schopnost, pro odstranění vody a organických nečistot. Síran sodný (Na_2SO_4) byl promyt čistým dichlormethanem a dále žíhán při 400 °C po dobu 4 hodin. Poté byl silikagel a Na_2SO_4 uchován v exsikátoru k dalšímu použití.

PAU, hopany a sterany byly analyzovány ve frakci PM_1 (polovina 150 mm filtru). Příslušné části filtrů byly rozmraženy. Po rozmražení byly na části filtrů přidány „recovery“ standardy; deuterované PAU (1,4-dichlorbenzen-D8, naftalen-D8, acenafthen-D10, fenanthren-D10, chrysen-D12 a perylen-D12) a $\alpha\alpha\alpha$ (20*R*)-cholestan-D2. Po jedné hodině byly tyto části filtrů extrahovány 20 ml směsi hexan/dichlormethan (poměr 1:1). Tato extrakce proběhla celkem 3krát po dobu 30 minut v ultrazvukové lázni. Extrakty byly dále zahuštěny pod proudem dusíku na objem cca 1 ml. K extraktu ve vialkách byl přidán cca 1 g silikagelu. Třepáním vialky se silikagelem se rozpouštědlo odpařilo a organické sloučeniny se nasorbovaly na silikagel.

Na dno skleněné kolony byla umístěna křemenná vata. Do kolony se nasypalo 5 g vyžíhaného silikagelu a 2 g bezvodého Na_2SO_4 a poté byla kolona promyta 15 ml hexanu. Na_2SO_4 chrání silikagel proti vzdušné vlhkosti. Do takto připravené kolony byl na vrchní

vrstvu, která je tvořena bezvodým krystalickým síranem sodným, nanesen vzorek (nasorbovaný na silikagelu) a na něj bylo nalito 30 ml hexanu. Hexanová frakce byla odebírána do vialek (o objemu 40 ml) pod kolonou. Poté byla na kolonu nalita směs hexan/dichlormethan (30 ml, poměr 1:1) a tato frakce byla sbírána do dalších vialek.

Hexanová frakce obsahovala nepolární organické sloučeniny (hopany, sterany a další nepolární sloučeniny). Hexan/dichlormethanová frakce obsahovala polárnější sloučeniny (včetně PAU). Obě frakce byly pod proudem dusíku zakoncentrovány na cca 0,5 ml, přemístěny do malých vialek a analyzovány pomocí GC-MS.

Separace hopanů a steranů probíhala na koloně HP5-MS, délky 30 m, s vnitřním průměrem 0,25 mm a s tloušťkou filmu 0,25 μm. Průtok nosného plynu byl 1 $ml.min^{-1}$. Vzorek o objemu 1 μl byl nadávkován do splitless injektoru při teplotě 280 °C. Teplotní program v GC začínal na teplotě 120 °C, po dvou minutách se rychlostí 10 $°C.min^{-1}$ zvýšil na 240 °C a po další jedné minutě se rychlostí 5 $°C.min^{-1}$ zvýšil na 280 °C. Po 20 minutách při teplotě 280 °C byla analýza ukončena. Analýzy probíhaly v SIM modu s hmotami m/z 191 (hopany), 217 (sterany) a 220 pro *ααα* (20*R*)-cholestan-D2.

Pro separaci PAU byla zvolena kolona RTX5, délky 30 m, vnitřního průměru 0,32 mm a s tloušťkou filmu 1 μm. Průtok nosného plynu byl 4 $ml.min^{-1}$. Vzorek o objemu 1 μl byl nadávkován do splitless injektoru při teplotě 260°C. Teplotní program v GC byl nastaven na teplotu 70 °C, po dvou minutách se rychlostí 20 $°C.min^{-1}$ zvýšil na 150 °C a poté rychlostí 5 $°C.min^{-1}$ na teplotu 300 °C. Po 14 minutách při teplotě 300 °C byla analýza ukončena. Nejprve byly analyzovány standardy PAU a deuterovaných PAU při m/z 50 – 550 a z hmotnostních spekter analyzovaných sloučenin byly vybrány charakteristické hmoty pro jednotlivé PAU.

3.3.3 Monokarboxylové kyseliny

Monokarboxylové kyseliny byly analyzovány ve frakci PM_1, Vzorek byl získán extrakcí (20 ml methanolu) jedné čtvrtiny ze 150 mm filtru použitého ve velkoobjemovém vzorkovači, na který byla po jeho rozmražení přidána jako „recovery“ standard deuterovaná kyselina palmitová. Část filtru byla extrahována vždy 3krát 20 ml methanolu po dobu 30 minut v ultrazvukové lázni. Přefiltrované extrakty (filtrace přes křemennou vatu v Pasteurově pipetě) byly odpařeny na rotační vakuové odparce a poté pod proudem dusíku do sucha. K vysušeným extraktům byla přidána esterifikační směs (0,5 ml BF_3/methanol). Převedení monokarboxylových kyselin na jejich methyl estery probíhalo v termostatu při 60 °C po dobu 30 minut. Po esterifikaci byl k směsi přidán 1 ml hexanu a vzorek byl protřepán a po jeho rozdělení na dvě fáze byla hexanová (horní) fáze analyzována pomocí GC-MS.

Separace monokarboxylových kyselin probíhala na koloně RTX5, délky 30 m, vnitřního průměru 0,32 mm s tloušťkou filmu 1 μm. Průtok nosného plynu byl 4 $ml.min^{-1}$. Objem vzorku 1 μl byl nadávkován do splitless injektoru při teplotě 260 °C. Teplotní program v GC začínal na teplotě 60 °C, po dvou minutách se rychlostí 6 $°C.min^{-1}$ zvýšil na 300 °C. Po 10 minutách při teplotě 300 °C byla analýza ukončena. Nejprve byly analyzovány standardy monokarboxylových kyselin při m/z 50 – 550 a z hmotnostních spekter analyzovaných sloučenin byly vybrány hmoty charakteristické pro estery monokarboxylových kyselin.

4. Hlavní výsledky práce

4.1 Anhydridy monosacharidů

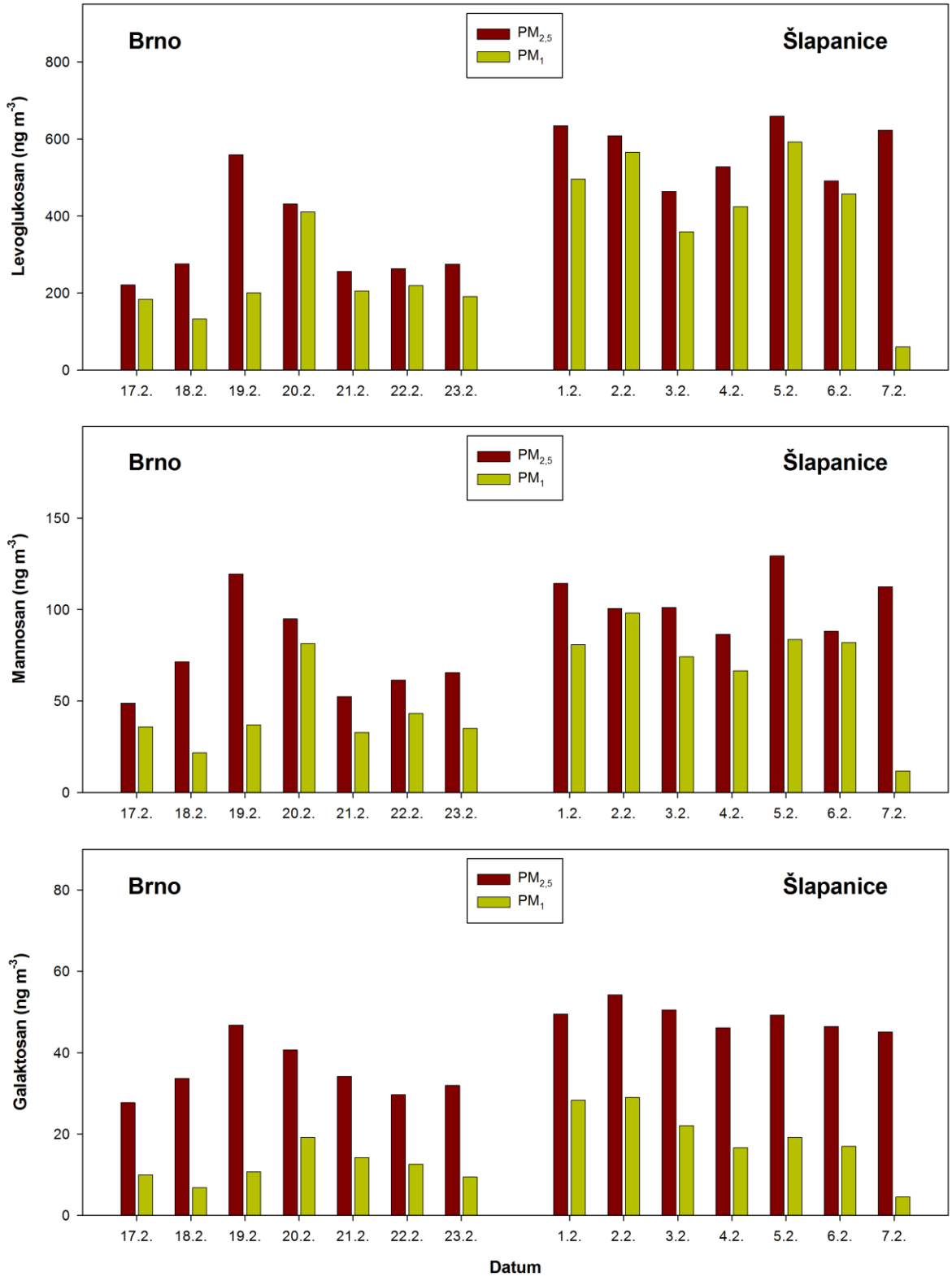
Anhydridy monosacharidů (AM) jsou hlavními markery pro spalování biomasy. Kromě porovnání emisí AM ve dvou městech byla také sledována distribuce AM mezi dvěma aerosolovými frakcemi (PM_1 a $PM_{2,5}$).

Ve frakci PM_1 byly průměrné koncentrace AM (levoglukosan, mannosan a galaktosan) 513 $ng.m^{-3}$ ve Šlapanicích a 273 $ng.m^{-3}$ v Brně v zimě, 42 a 38 $ng.m^{-3}$ v létě. Průměrné koncentrace v zimě ve Šlapanicích byly cca dvojnásobné oproti koncentracím v Brně, přestože v létě byly koncentrace AM na obou lokalitách přibližně stejné. Vyšší koncentrace AM, které jsme naměřili v průběhu zimního období, jsou důsledkem intenzivnějšího spalování biomasy, především dřeva v domácnostech. Výsledky také potvrzují intenzivnější spalování biomasy na venkově v porovnání se sledovanou městskou částí Brna. Koncentrace AM, které jsme naměřili v zimě, jsou (vždy) vyšší než ty které byly naměřeny v létě.

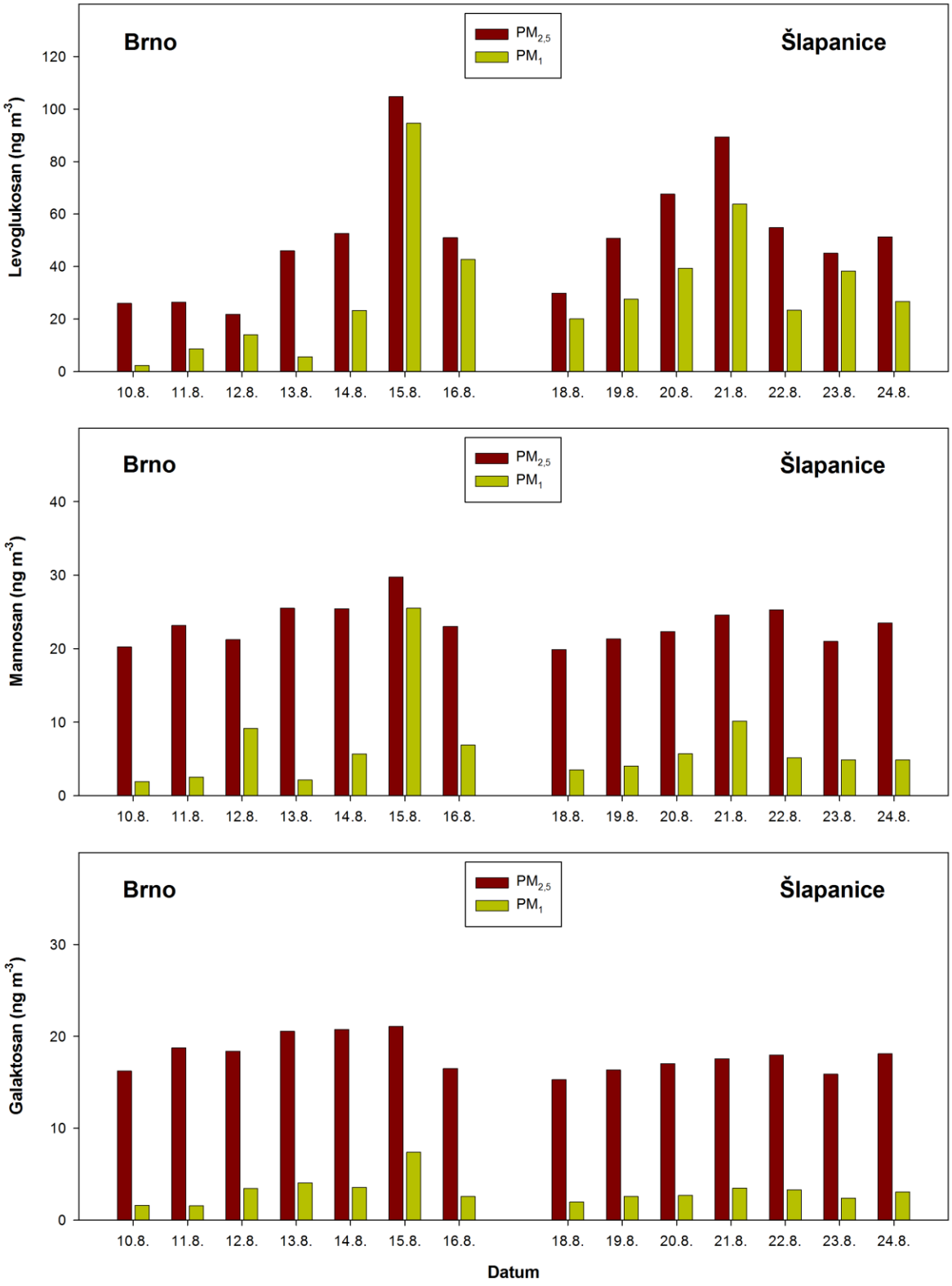
Průměrné koncentrace levoglukosanu v $PM_{2,5}$ (PM_1) byly v zimě 9krát (11krát) vyšší než v létě a koncentrace mannosanu a galaktosanu byly vyšší 4krát (9krát) případně 2krát (5krát). Z rozdílného poměru koncentrací levoglukosanu a mannosanu v zimě a létě, vyplývá, že spalovaný materiál měl odlišný obsah celulosy a hemicelulosy, což je způsobeno spalováním různých typů dřeva. Levoglukosan je známý jako pyrolýzní produkt celulosy, zatímco mannosan a galaktosan jsou produkovány pyrolýzou hemicelulosy [1,24]. Celulosa tvoří 40 – 45 % hmoty listnatých a jehličnatých dřevin a hemicelulosa tvoří 25 – 30 % hmoty jehličnatých a 30 – 35 % hmoty listnatých dřevin [26].

Paralelní vzorkování PM_1 a $PM_{2,5}$ aerosolu nám umožnilo porovnat distribuci AM mezi těmito dvěma frakcemi. Koncentrace levoglukosanu, mannosanu a galaktosanu v PM_1 tvořily v průměru 72, 63 a 37 % z aerosolové frakce $PM_{2,5}$ v zimě a 60, 28 a 17 % v létě. Výsledky dokazují přítomnost levoglukosanu a mannosanu v zimě především v PM_1 frakci, přítomnost AM v PM_1 v létě byla nižší. Galaktosan byl přítomen převážně v $PM_{2,5}$ frakci v obou ročních obdobích.

Denní koncentrace AM během odběrových kampaní jsou zaznamenány na Obr. 1 (zima) a Obr. 2 (léto). Průměrná koncentrace levoglukosanu v PM_1 a $PM_{2,5}$ byla 6 a 5krát vyšší než mannosanu a 21 a 11krát vyšší než galaktosanu. Denní koncentrace AM byly v zimě ve Šlapanicích přibližně stejné, v Brně byly zvýšené ve dnech 19. a 20. února, což byl čtvrtek a pátek. V létě byly v Brně koncentrace vyšší 15. července (sobota). Podle mého názoru to mohlo být způsobeno dodatečnými emisemi z místních zdrojů (např. grilování).



Obr. 1: Hmotnostní koncentrace AM v zimě v ng.m^{-3}.



Obr. 2: Hmotnostní koncentrace AM v létě v ng.m^{-3}.

Průměrné hodnoty poměru levoglukosanu k mannosanu ve frakci PM_1 byly 5,5 ve Šlapanicích a 5,9 v Brně v zimě a 6,2 ve Šlapanicích a 3,3 v Brně v létě. Pro frakci $PM_{2,5}$ byly vypočítány poměry 5,5 a 4,4 pro zimu a 2,4 a 1,1 pro léto (ve Šlapanicích a Brně). Tyto hodnoty ukazují na vyšší podíl jehličnatých dřevin používaných pro vytápění domácností. Podle vztahu uvedeného v *kapitole 1.5.3* byl vypočítán procentuální podíl smrkového dřeva na obsahu spalin, který činil 80 – 93 % v zimním období. Pro letní období byly hodnoty poměru levoglukosan/mannosan nižší než hodnoty pro jehličnaté dřeviny, což dokazuje spalování jiného rostlinného materiálu. Podle dat z ministerstva zemědělství tvořilo v roce 2009 v České republice jehličnaté dřevo 67% podíl z dřevin určených jako palivo [27].

Z celkového obsahu AM byl levoglukosan zastoupen ze 71 – 82 % v PM_1 a 52 – 79 % v $PM_{2,5}$. Mannosan tvořil 14 – 20 % z celkového obsahu AM v PM_1 a 14 – 27 % v $PM_{2,5}$. Zbylých 4 – 9 % v PM_1 a 7 – 21 % v $PM_{2,5}$ frakcích bylo tvořeno galaktosanem. Průměrné příspěvky jednotlivých AM k celkovému obsahu byly v zimě na obou lokalitách stejné. V létě, především ve frakci $PM_{2,5}$ byl však obsah levoglukosanu nižší. To mohlo být způsobeno jeho reakcí s OH radikály [6,7], jejichž koncentrace jsou v létě vyšší než v zimě [28,29].

4.2 Polyaromatické uhlovodíky

Polycyklické aromatické uhlovodíky (PAU) představují skupinu organických látek, které je věnována větší pozornost, protože některé PAU jsou považovány za karcinogenní a mutagenní. Benzo[*a*]pyren je prokázaný karcinogen a používá se jako marker pro hodnocení hodnoty karcinogenity PAU ve studiích životního prostředí. PAU jsou většinou tvořeny během nedokonalého spalování organického materiálu při vysokých teplotách. Významnými zdroji PAU jsou průmyslová výroba, automobilová doprava, spalování odpadu a emise z domácností [18,30]. PAU mohou tvořit deriváty (např. nitro-PAU), které mohou mít vážnější dopady na zdraví a životní prostředí [22].

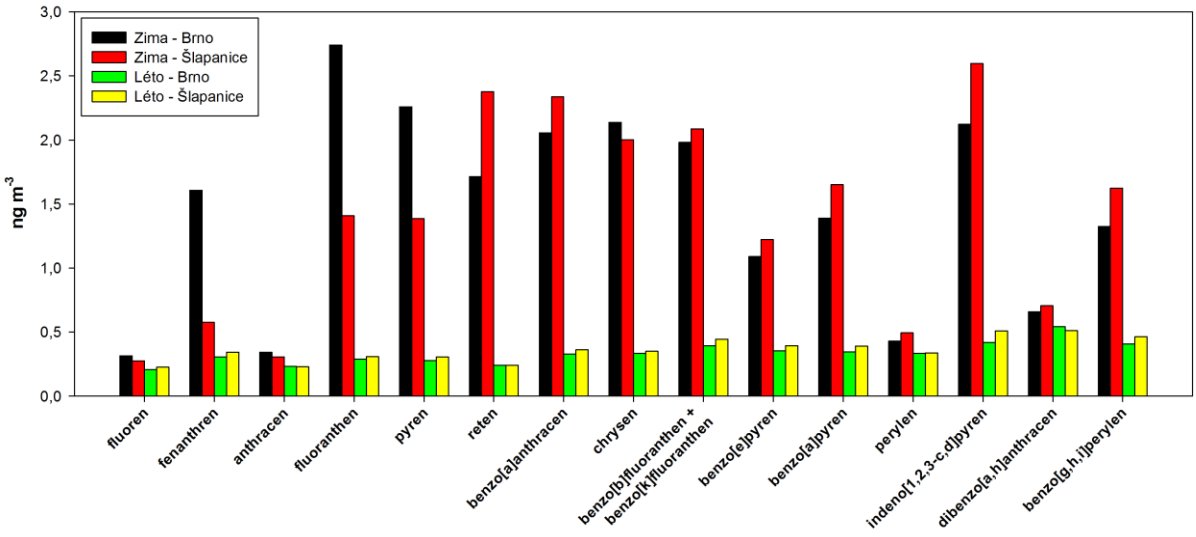
Na rozdíl od anhydridů monosacharidů byly PAU sledovány pouze ve frakci PM_1. V extraktech filtrů byly zjištěny koncentrace následujících PAU: fluoren, fenanthren, anthracen, reten, fluoranthen, pyren, benzo[*a*]anthracen, chrysen, benzo[*b*]fluoranthen, benzo[*k*]fluoranthen, benzo[*a*]pyren, benzo[*e*]pyren, dibenzo[*a,h*]anthracen, perylen, indeno[1,2,3-*c,d*]pyren a benzo[*g,h,i*]perylen.

Na Obr. 3 jsou uvedeny koncentrace PAU ve frakci PM_1 nalezené v Brně a Šlapanicích. Ve výsledcích jsou zahrnuty PAU až od fluorenu, protože nižší PAU jsou těkavé a během přípravy vzorků (odpařování pod proudem dusíku) docházelo k vysokým ztrátám. Pro analýzu vyšších PAU než benzo[*g,h,i*]perylen není metoda GC-MS vhodná. Vyšší PAU jsou analyzovány převážně pomocí vysoce účinné kapalinové chromatografie.

Průměrné koncentrace sumy PAU byly v zimě v Brně 22,2 $ng.m^{-3}$ a 21,0 $ng.m^{-3}$ ve Šlapanicích. Koncentrace PAU v létě byly cca 4krát nižší; 5,01 $ng.m^{-3}$ v Brně a 5,41 $ng.m^{-3}$ ve Šlapanicích. Rozdíl mezi koncentracemi na obou lokalitách během daného ročního období byl velmi malý. Fluoren, anthracen, perylen a dibenzo[*a,h*]anthracen měly vyšší koncentraci v zimě, avšak jejich koncentrace byly velmi malé (0,21 – 0,71 $ng.m^{-3}$) oproti ostatním PAU, jejichž rozdíly koncentrací mezi zimou a létem byly mnohem vyšší.

Dominantními PAU byly fluoranthen, pyren, benzo[*a*]anthracen, chrysen a indeno[1,2,3-*c,d*]pyren v zimě v Brně, jejichž koncentrace byly vyšší než 2 ng.m^{-3}. Zatímco mezi dominantní PAU v zimě ve Šlapanicích patřily reten, benzo[*a*]anthracen, chrysen a indeno[1,2,3-*c,d*]pyren. Reten se řadí mezi markery pro spalování jehličnatého dřeva [1,18] a jeho koncentrace byly v zimě vyšší ve Šlapanicích než v Brně, což opět potvrzuje vyšší příspěvek ze spalování biomasy ke koncentraci aerosolů ve Šlapanicích než v Brně během zimního období. Nižší PAU, fluoranthen a pyren, jsou emitovány převážně z automobilů poháněných naftovým motorem [15,22]. Jejich koncentrace byly vyšší v Brně. Koncentrace fluorenu, anthracenu, perylenu a dibenzo[*a,h*]anthracenu byly na obou lokalitách nižší než 1 ng.m^{-3}.

Koncentrace v létě byly na obou lokalitách téměř shodné a to 0,21 – 0,54 ng.m^{-3}. Vyšší PAU jako jsou indeno[1,2,3-*c,d*]pyren, dibenzo[*a,h*]anthracen a benzo[*g,h,i*]perylen, které slouží jako markery emisí z automobilů poháněných benzínovými motory, měly ve vzorcích vyšší zastoupení [15,22].



Obr. 3: Grafické znázornění průměrných koncentrací PAU v zimě a létě.

Z naměřených hmotnostních koncentrací PAU byly spočítány procentuální obsahy PAU podle počtu benzenových jader na celkové sumě PAU. PAU s 3 jádry jsou fluoren, fenanthren, anthracen, reten; se 4 jádry fluoranthen, pyren, benzo[*a*]anthracen, chrysen; s 5 jádry benzo[*b*]fluoranthen, benzo[*k*]fluoranthen, benzo[*a*]pyren, benzo[*e*]pyren, dibenzo[*a,h*]anthracen; se 6 jádry perylen, indeno[1,2,3-*c,d*]pyren, benzo[*g,h,i*]perylen. V zimním období byly v ovzduší přítomny převážně PAU se 4 jádry. V letním období se podíl PAU se 4 jádry snížil a naopak se zvýšil podíl s 5 jádry.

Podle dat Českého statistického úřadu z posledního sčítání lidu v roce 2001 používají obytné domy v Brně (98,4 %) a Šlapanicích (92,7 %) převážně zemní plyn pro vytápění domácností [31]. Vzhledem k tomu, že fluoranthen, pyren, benzo[*a*]anthracen, chrysen/trifenylen patří mezi hlavní PAU emitované při spalování zemního plynu [32], nejsou vyšší emise PAU se 4 jádry v zimním období žádným překvapením. V létě se naopak

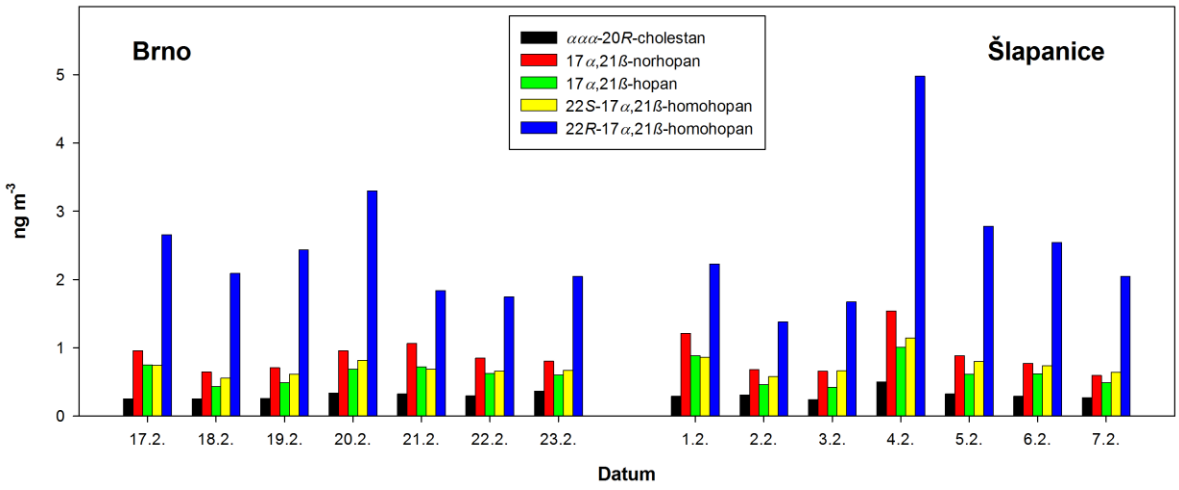
zvyšoval podíl PAU s 5 jádry (vyšší PAU) na úkor 4 jader, což dokazuje vyšší podíl dopravy na emisích PAU v tomto ročním období.

4.3 Hopany a sterany

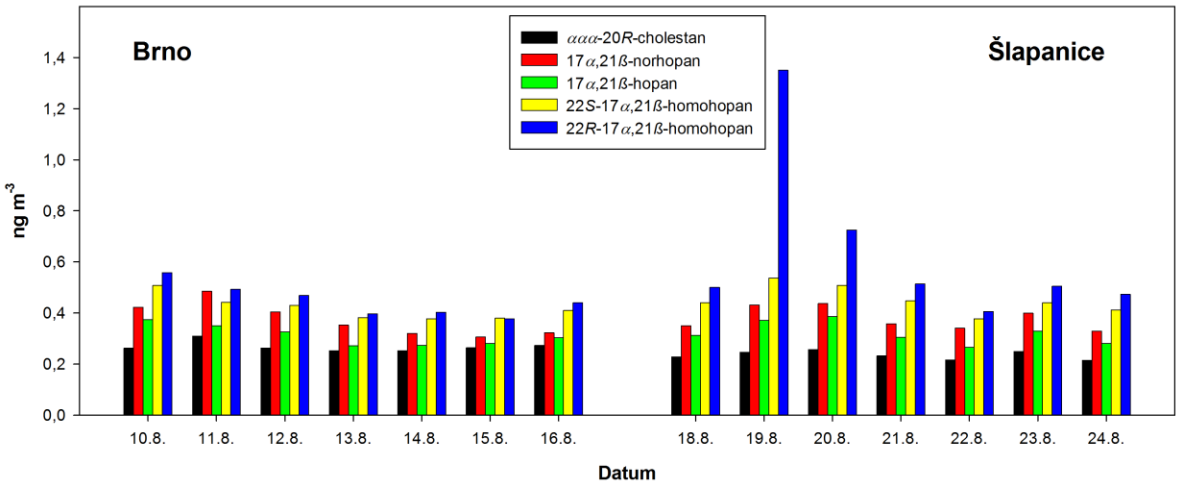
Hopany a sterany jsou považovány za markery emisí, které pocházejí z dopravy a ze spalování uhlí (pouze hopany). Přítomnost stereochemicky konfigurovaných hopanů na pozicích C_{17} a C_{21} je často používána pro určení stáří geologických vzorků uhlí.

Z této skupiny látek byly analyzovány 17*α*(H),21*β*(H)-hopan, 22*R*-17*α*(H),21*β*(H)-homohopan, 22*S*-17*α*(H),21*β*(H)-homohopan, 17*α*(H),21*β*(H)-norhopan a *ααα* (20*R*)-cholestan. Tyto sloučeniny byly sledovány pouze ve frakci PM_1.

Koncentrace hopanů a cholestanu ve vzorcích, které pocházejí z Brna a Šlapanic jsou shrnuty na Obr. 4 a Obr. 5. Nejvyšší koncentrace byly nalezeny u 22*R*-17*α*(H),21*β*(H)-homohopanu, především v zimě, kde byly jeho koncentrace 2,30 – 2,52 ng.m^{-3}. Rozdíl mezi *R*- a *S*- isomerem homohopanu indikuje rozdílné zdroje aerosolu. Vyšší koncentrace *R*-isomeru znamená vyšší podíl emisí aerosolu ze spalování uhlí, zatímco podobné koncentrace *R*- a *S*- isomeru značí dopravu jako hlavní zdroj hopanů. V zimě se na obou lokalitách nacházel velký zdroj *R*- isomeru (spalování uhlí). Během léta byly oba homohopany (*R*-, *S*- isomery) přítomny v obdobných koncentracích (doprava). Naproti tomu, koncentrace *ααα* (20*R*)-cholestanu jsou přibližně stejné v obou ročních obdobích. *ααα* (20*R*)-Cholestan, stejně jako hopany, je markerem pro dopravu. Hopany jsou ovšem přítomny navíc v uhlí a vzhledem k podobným koncentracím *ααα* (20*R*)-cholestanu v zimě i v létě lze usuzovat, že doprava ovlivňovala koncentraci aerosolu v obou ročních obdobích zhruba stejně, tudíž hlavním zdrojem hopanů v zimním období bylo spalování uhlí. Také v případě dalších hopanů, 17*α*(H),21*β*(H)-norhopan a 17*α*(H),21*β*(H)-hopan, bylo zjištěno, že jejich koncentrace jsou v ovzduší vyšší v zimě než v létě.



Obr. 4: Grafické znázornění koncentrací analyzovaných hopanů v zimě.



Obr. 5: Grafické znázornění koncentrací analyzovaných hopanů v létě.

4.4 Diagnostické poměry pro PAU a hopany

Hodnoty diagnostických poměrů byly v létě téměř shodné na obou lokalitách. Hodnoty pro Fluoren/(fluoren+Pyr) a Pyren/B*a*P určují jako zdroje organických sloučenin emise z automobilů poháněných benzínovými motory, zatímco hodnoty pro B*a*P/(B*a*P+chry) a I*cd*P/B*ghi*P emise z naftových motorů. Jiné poměry (B*a*P/B*ghi*P, Flu/B*e*P, Pyren/B*e*P a Flu/pyren) tyto zdroje nepotvrzují, stejně jako B*ghi*P/B*e*P, který je indikátorem pro dopravu (vyšší hodnoty indikují vyšší příspěvek z dopravy) a I*cd*P/(I*cd*P+B*ghi*P), který dokazuje emise z průmyslu jako zdroj organických sloučenin. Brno a Šlapanice jsou města s mnoha zdroji emisí aerosolů, proto je velice obtížné pomocí diagnostických poměrů tyto zdroje od sebe odlišit.

Hodnoty diagnostických poměrů PAU ze zimního období jsou odlišné od léta. Hodnota poměru pro Fluoren/(fluoren+Pyr) ukazuje na naftové automobily jako zdroje emisí, zatímco jiné poměry tento emisní zdroj nepotvrzují, ovšem jejich hodnoty jsou vyšší v Brně než ve Šlapanicích. Poměry pro B*ghi*P/B*e*P (indikátor dopravy) jsou také vyšší než v létě; B*e*P/(B*e*P+B*a*P), Flu/(Flu+Pyr) a B*ghi*P/B*a*P dokazují také resuspenzi pouličního prachu jako zdroj emisí PAU v Brně. Hodnoty poměru pro IcdP/B*ghi*P ukazují na spalování hnědého uhlí a I*cd*P/(I*cd*P+B*ghi*P) na spalování dřeva.

Hodnoty homohopanového indexu byly podobné na obou lokalitách. V zimě byl index [*S*/(*S*+*R*)] nižší než v létě, protože koncentrace *R*- isomeru byly mnohem vyšší. Množství *R*-isomeru ve spalinách je závislé na typu spalovaného uhlí. Rozpoznat přesný typ uhlí, který byl během zimního období spalován, je obtížné. Hodnota indexu se nejvíce blíží emisím ze spalování směsi hnědého a černého uhlí.

4.5 Monokarboxylové kyseliny

Karboxylové kyseliny se v ovzduší nacházejí jak v plynné fázi, tak i vázané na částice atmosférického aerosolu. V plynné fázi lze nalézt především nižší monokarboxylové kyseliny.

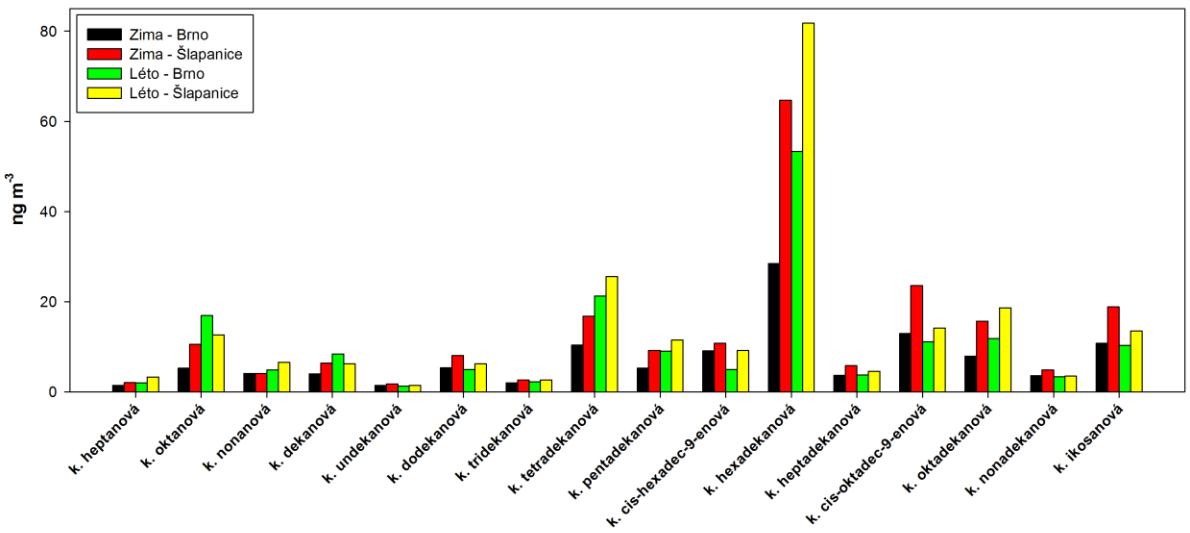
Kyseliny, které mají nižší tenzi par, např. vyšší monokarboxylové kyseliny, jsou přítomny zejména v aerosolech. Mezi zdroje karboxylových kyselin patří biogenní a antropogenní emise, spalování biomasy, emise z motorových vozidel a fotochemické oxidace těkavých organických látek (VOC). Karboxylové kyseliny se také uvolňují z půdy v důsledku biochemické aktivity půdních mikroorganismů. Z vyšších monokarboxylových kyselin (mastné kyseliny) mají největší zastoupení v ovzduší kyseliny olejová, palmitová a stearová.

Ve frakci PM_1 byly zjištěny a kvantifikovány C_7 – C_{20} monokarboxylové kyseliny, kyselina palmitolejová (*cis*-hexadec-9-enová) a kyselina olejová (*cis*-oktadec-9-enová). Ve vzorcích byly nalezeny i kyseliny C_{21} – C_{26}.

Nejvyšší koncentrace byly nalezeny pro kyseliny hexadekanovou, tetradekanovou, *cis*-oktadec-9-enovou, ikosanovou a oktadekanovou. Naopak nejnižší koncentrace byly zjištěny pro kyselinu heptanovou, undekanovou a tridekanovou (Obr. 6). Koncentrace mastných kyselin (markery pro úpravu masných výrobků) byly vyšší především v létě ve Šlapanicích.

Emise C_7 – C_{20} monokarboxylových kyselin byly vyšší ve Šlapanicích během zimy (170 $ng.m^{-3}$) i léta (222 $ng.m^{-3}$) než v Brně (116 a 206 $ng.m^{-3}$). Emise v létě byly vyšší než v zimě na obou lokalitách, na rozdíl od ostatních analyzovaných organických sloučenin. Kromě emisí z dopravy a úpravy masných výrobků se mohly na vyšší emisi karboxylových kyselin podílet také místní zdroje (např. grilování, opékání uzenin) a mikrobiální aktivita v půdě.

Nenasycené kyseliny se v ovzduší rozkládají mnohem rychleji než nasycené za vzniku nižších monokarboxylových kyselin a dikarboxylových kyselin. Z poměru mezi kyselinou stearovou (nasycená C_{18} kyselina) a olejovou (nenasycená C_{18} kyselina) můžeme určit stáří aerosolu v ovzduší [18]. Vyšší koncentrace kyseliny olejové byly nalezeny v zimě v Brně i ve Šlapanicích, zatímco v létě převažovalo množství kyseliny stearové. Z toho můžeme vyvodit závěr, že stáří aerosolu bylo v létě vyšší než v zimě.



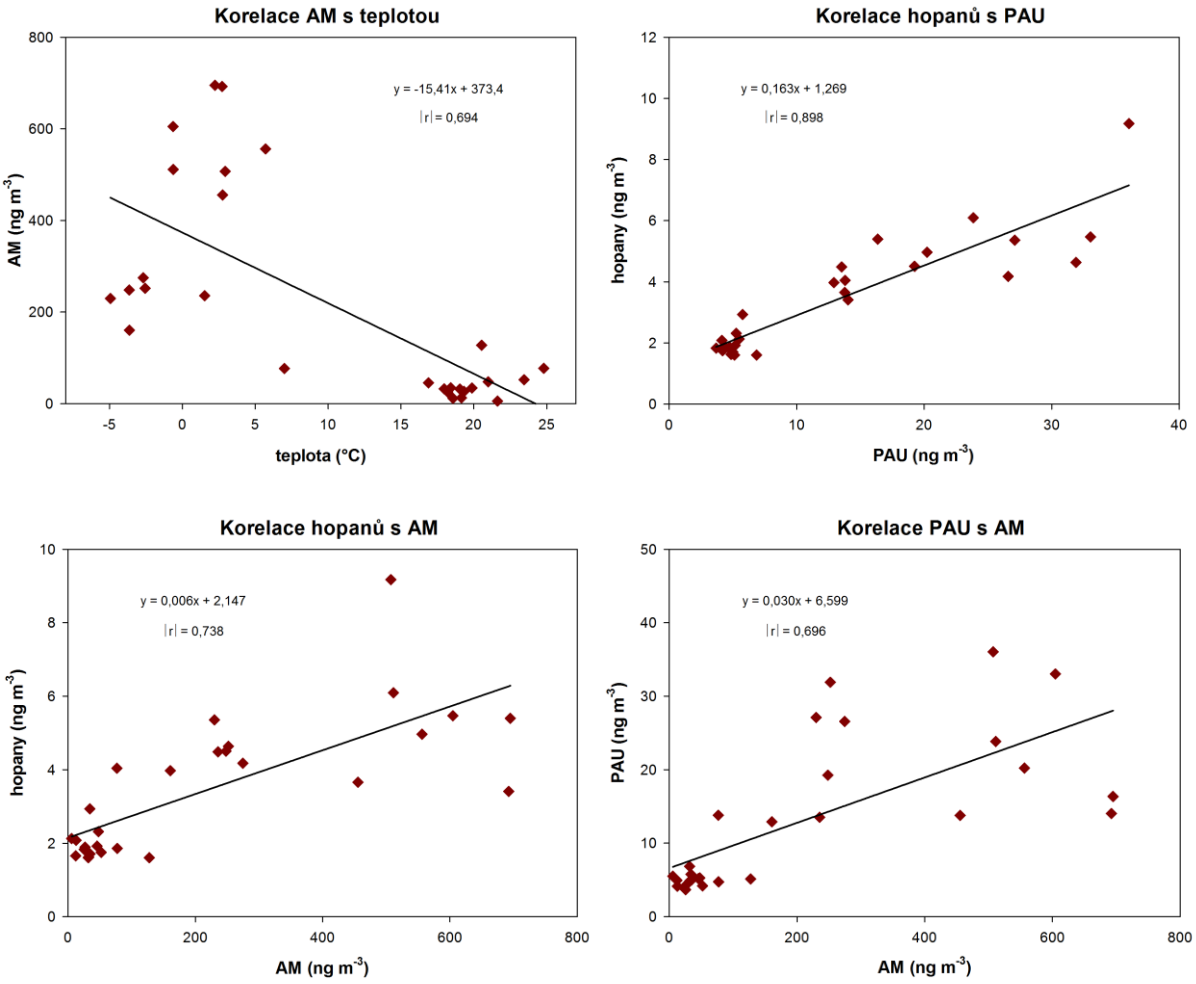
Obr. 6: Grafické znázornění průměrných koncentrací monokarboxylových kyselin v zimě a létě.

4.6 Korelace

Byly zjišťovány korelace lineární regrese mezi koncentracemi AM s teplotou, hopanů s PAU, hopanů s AM a PAU s AM (Obr. 7).

Směrnice lineární regresní přímky AM s teplotou je záporná, protože při nižších teplotách (zima) byly emise těchto sloučenin mnohem vyšší než v létě (vysoké teploty).

Koncentrace hopanů silně korelovaly s koncentracemi PAU (r = 0,898), z čehož vyplývá, že obě tyto skupiny sloučenin byly emitovány ze stejných emisních zdrojů (spalování uhlí a doprava).



Obr. 7: Korelace AM s teplotou, hopanů s PAU, hopanů s AM a PAU s AM.

5. Závěr

Předložená disertační práce se zabývá analýzou organických markerů a následnou identifikací zdrojů atmosférických aerosolů. Markery (anhydridy monosacharidů, hopany a sterany, mastné kyseliny) byly sledovány na dvou lokalitách, v Brně a ve Šlapanicích, v aerosolové frakci PM_1. Anhydridy monosacharidů byly měřeny i v $PM_{2,5}$ frakci. K výpočtu diagnostických poměrů byly na obou lokalitách sledovány také polyaromatické uhlovodíky.

Anhydridy monosacharidů slouží jako hlavní marker spalování biomasy (dřeva). Vyšší koncentrace byly nalezeny v zimě (vytápění domácností) hlavně ve Šlapanicích. V létě byly koncentrace mnohem nižší, což svědčí o menší intenzitě spalování biomasy, ale také o možné degradaci anhydridů monosacharidů vlivem reakce s OH radikály, jejichž koncentrace jsou v letním období naopak vyšší než v zimním.

Mezi organické markery dopravy a spalování uhlí patří hopany a sterany. Sterany se do ovzduší emitují z motorových olejů, zatímco hopany z dopravy (motorové oleje) a ze spalování uhlí. Vyšší koncentrace hopanů byly nalezeny v zimě v Brně i ve Šlapanicích, zatímco koncentrace *ααα* (20*R*)-cholestanu byly v zimě i v létě obdobné. Obě lokality byly emisemi z dopravy zatíženy v obou ročních obdobích stejně. V zimě byly navíc zatíženy emisemi ze spalování uhlí.

Další sledovanou skupinou organických sloučenin byly polyaromatické uhlovodíky (PAU). Emise PAU pocházejí především z nedokonalého spalování a z dopravy. Emise PAU byly vyšší v zimním období, kde převažovaly hlavně PAU se 4 benzenovými jádry. V létě byly v mírné převaze PAU s 5 jádry. Mezi PAU můžeme nalézt jednotlivé markery pro emise z automobilů s naftovými (nižší PAU) nebo benzínovými (vyšší PAU) motory, spalování jehličnatého dřeva (reten), spalování uhlí atd. Je však velmi obtížné od sebe tyto zdroje emisí PAU rozlišit.

Z dosažených výsledků lze konstatovat, že spalování dřeva, uhlí a jiných materiálů bylo hlavním zdrojem aerosolů v zimě. Vyplývá to z vyšších koncentrací anhydridů monosacharidů, ale také PAU a 22*R*-17*α*(H),21*β*(H)-homohopanu. Koncentrace PAU byly sice v zimním období podstatně nižší než koncentrace anhydridů monosacharidů, ovšem ve vzorcích aerosolů byla analyzována pouze malá část těchto PAU sloučenin, kterých se, jak bylo zjištěno, při spalování do ovzduší uvolňuje více než 100 PAU. V létě byla nejvýznamnějším zdrojem organického aerosolu doprava, což potvrzují i výpočty někdy zavádějících diagnostických poměrů pro PAU a vyšší hodnoty homohopanového indexu.

6. Seznam použitých literárních zdrojů

[1] Simoneit, B. R. T.: Biomass burning - a review of organic tracers for smoke from incomplete combustion. *Applied Geochemistry*, 2002, vol. 17, no. 3, pp. 129-162. ISSN 0883-2927.

[2] Simoneit, B. R. T.; Schauer, J. J.; Nolte, C. G.; Oros, D. R.; Elias, V. O.; Fraser, M. P.; Rogge, W. F.; Cass, G. R.: Levoglucosan, a tracer for cellulose in biomass burning and atmospheric particles. *Atmospheric Environment*, 1999, vol. 33, no. 2, pp. 173-182. ISSN 1352-2310.

[3] Oros, D. R.; Simoneit, B. R. T.: Identification and emission factors of molecular tracers in organic aerosols from biomass burning, Part 1. Temperate climate conifers. *Applied Geochemistry*, 2001, vol. 16, no. 13, pp. 1513-1544. ISSN 0883-2927.

[4] Zdráhal, Z.; Oliveira, J.; Vermeylen, R.; Claeys, M.; Maenhaut, W.: Improved Method for Quantifying Levoglucosan and Related Monosaccharide Anhydrides in Atmospheric Aerosols and Application to Samples from Urban and Tropical Locations. *Environmental Science and Technology*, 2002, vol. 36, no. 4, pp. 747-753. ISSN 0013-936X.

[5] Schkolnik, G.; Rudich, Y.: Detection and quantification of levoglucosan in atmospheric aerosols: A review. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2006, vol. 385, no. 1, pp. 26-33. ISSN 1618-2642.

[6] Hennigan, C. J.; Sullivan, A. P.; Collett Jr., J. L.; Robinson, A. L.: Levoglucosan stability in biomass burning particles exposed to hydroxyl radicals. *Geophysical Research Letters*, 2010, vol. 37, no. L09806. ISSN 0094-8276.

[7] Hoffmann, D.; Tilgner, A.; Iinuma, Y.; Herrmann, H.: Atmospheric stability of levoglucosan: A detailed laboratory and modeling study. *Environmental Science and Technology*, 2010, vol. 44, no. 2, pp. 694-699. ISSN 0013-936X.

[8] Schauer, J. J.; Kleeman, M. J.; Cass, G. R.; Simoneit, B. R. T.: Measurement of Emissions from Air Pollution Sources. 3. C1-C29 Organic Compounds from Fireplace Combustion of Wood. *Environmental Science and Technology*, 2001, vol. 35, no. 9, pp. 1716-1728. ISSN 0013-936X.

[9] Simoneit, B. R. T.; Bi, X.; Oros, D. R.; Medeiros, P. M.; Song, G.; Fu, J.: Phenols and Hydroxy-PAHs (Arylphenols) as Tracers for Coal Smoke Particulate Matter: Source Tests and Ambient Aerosol Assessments. *Environmental Science and Technology*, 2007, vol. 41, no. 21, pp. 7294-7302. ISSN 0013-936X.

[10] Oros, D. R.; Simoneit, B. R. T.: Identification and emission rates of molecular tracers in coal smoke particulate matter. *Fuel*, 2000, vol. 79, no. 5, pp. 515-536. ISSN 0016-2361.

[11] Zhang, Y.; Schauer, J. J.; Zhang, Y.; Zeng, L.; Wei, Y.; Liu, Y.; Shao, M.: Characteristics of Particulate Carbon Emissions from Real-World Chinese Coal Combustion. *Environmental Science and Technology*, 2008, vol. 42, no. 14, pp. 5068-5073. ISSN 0013-936X.

[12] Riddle, S. G.; Robert, M. A.; Jakober, Ch. A.; Hannigan, M. P.; Kleeman, M. J.: Size Distribution of Trace Organic Species Emitted from Heavy-Duty Diesel Vehicles.

Environmental Science and Technology, 2007, vol. 41, no. 6, pp. 1962-1969. ISSN 0013-936X.

[13] Kleeman, M. J.; Riddle, S. G.; Robert, M. A.; Jakober, Ch. A.: Lubricating Oil and Fuel Contributions To Particulate Matter Emissions from Light-Duty Gasoline and Heavy-Duty Diesel Vehicles. *Environmental Science and Technology*, 2008, vol. 42, no. 1, pp. 235-242. ISSN 0013-936X.

[14] Kittelson, D. B.: Engines and nanoparticles: a review. *Journal of Aerosol Science*, 1998, vol. 29, no. 5-6, pp. 575-588. ISSN 0021-8502.

[15] Schauer, J. J.; Kleeman, M. J.; Cass, G. R.; Simoneit, B. R. T.: Measurement of Emissions from Air Pollution Sources. 2. C1 through C30 Organic Compounds from Medium Duty Diesel Trucks. *Environmental Science and Technology*, 1999, vol. 33, no. 10, pp. 1578-1587. ISSN 0013-936X.

[16] Schauer, J. J.; Kleeman, M. J.; Cass, G. R.; Simoneit, B. R. T.: Measurement of Emissions from Air Pollution Sources. 5. C1-C32 Organic Compounds from Gasoline-Powered Motor Vehicles. *Environmental Science and Technology*, 2002, vol. 36, no. 6, pp. 1169-1180. ISSN 0013-936X.

[17] Phuleria, H. C.; Sheesley, R. J.; Schauer, J. J.; Fine, P. M.; Sioutas, C.: Roadside measurements of size-segregated particulate organic compounds near gasoline and diesel-dominated freeways in Los Angeles, CA. *Atmospheric Environment*, 2007, vol. 41, no. 22, pp. 4653-4671. ISSN 1352-2310.

[18] Alves, C. A.: Characterisation of solvent extractable organic constituents in atmospheric particulate matter: an overview. *Anais da Academia Brasileira de Ciências*, 2008, vol. 80, no. 1, pp. 21-82. ISSN 0001-3765.

[19] Phuleria, H. C.; Geller, M. D.; Fine, P. M.; Sioutas, C.: Size-Resolved Emissions of Organic Tracers from Light- and Heavy-Duty Vehicles Measured in a California Roadway Tunnel. *Environmental Science and Technology*, 2006, vol. 40, no. 13, pp. 4109-4118. ISSN 0013-936X.

[20] Nolte, Ch. G.; Schauer, J. J.; Cass, G. R.; Simoneit, B. R. T.: Highly Polar Organic Compounds Present in Meat Smoke. *Environmental Science and Technology*, 1999, vol. 33, no. 19, pp. 3313-3316. ISSN 0013-936X.

[21] Rogge, W. F.; Hildemann, L. M.; Mazurek, M. A.; Cass, G. R.: Sources of Fine Organic Aerosol. 1. Charbroilers and Meat Cooking Operations. *Environmental Science and Technology*, 1991, vol. 25, no. 6, pp. 1112-1125. ISSN 0013-936X.

[22] Ravindra, K.; Sokhi, R.; Van Grieken, R.: Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons: Source attribution, emission factors and regulation. *Atmospheric Environment*, 2008, vol. 42, no. 13, pp. 2895-2921. ISSN 1352-2310.

[23] Koeber, R.; Bayona, J. M.; Niessner, R.: Determination of Benzo[a]pyrene Diones in Air Particulate Matter with Liquid Chromatography Mass Spectrometry. *Environmental Science and Technology*, 1999, vol. 33, no. 10, pp. 1552-1558. ISSN 0013-936X.

[24] Schmidl, C.; Marr, I.L.; Caseiro, A.; Kotianová, P.; Berner, A.; Bauer, H.; Kasper-Giebl, A.; Puxbaum, H.: Chemical characterisation of fine particle emissions from wood stove combustion of common woods growing in mid-European Alpine regions. *Atmospheric Environment*, 2008, vol. 42, no. 1, pp. 126-141. ISSN 1352-2310.

[25] ČSN EN 12341: 2000. Kvalita ovzduší – Stanovení frakce PM10 aerosolových částic – Referenční metoda a postup při terénní zkoušce ověření požadované těsnosti shody mezi výsledky hodnocené a referenční metody. Praha: Český normalizační institut, 2000. 24 s.

[26] Ek, M.; Gellerstedt, G.; Henriksson, G. (Ed.): *Pulp and paper chemistry and technology*. *Volume 1. Wood Chemistry and Biotechnology*. Walter De Gruyter, Berlin, 2009. 308 p. ISBN 978-3-11-021339-3.

[27] Ministerstvo zemědělství České republiky: *Zpráva o stavu lesa a lesního hospodářství České republiky v roce 2009* [online]. 2009, poslední revize 3. 1. 2011 [cit. 16. 1. 2011].
Dostupné z: <http://eagri.cz/public/web/file/60217/Zprava_o_stavu_lesa_09.pdf>.

[28] Bahm, K.; Khalil, M. A. K.: A new model of tropospheric hydroxyl radical concentrations. *Chemosphere*, 2004, vol. 54, no. 2, pp. 143-166. ISSN 0045-6535.

[29] Cai, Ch.; Hogrefe, C.; Katsafados, P.; Kallos, G.; Beauharnois, M.; Schwab, J. J.; Ren, X.; Brune, W. H.; Zhou, X.; He, Y.; Demerjian, K.L.: Performance evaluation of an air quality forecast modeling system for a summer and winter season – Photochemical oxidants and their precursors. *Atmospheric Environment*, 2008, vol. 42, no. 37, pp. 8585-8599. ISSN 1352-2310.

[30] Barro, R.; Regueiro, J.; Llompart, M.; Garcia-Jares, C.: Analysis of industrial contaminants in indoor air: Part 1. Volatile organic compounds, carbonyl compounds, polycyclic aromatic hydrocarbons and polychlorinated biphenyls. *Journal of Chromatography A*, 2009, vol. 1216, no. 3, pp. 540-566. ISSN 0021-9673.

[31] Český Statistický Úřad: *Podrobné údaje v publikacích ze SLDB 2001* [online]. 2001, poslední revize 19. 7. 2010 [cit. 16. 1. 2011].
Dostupné z:
<http://www.brno.czso.cz/xb/redakce.nsf/i/podrobne_udaje_v_publikacich_ze_sldb_2001>.

[32] Rogge, W. F.; Hildemann, L. M.; Mazurek, M. A.; Cass, G. R.; Simoneit, B. R. T.: Sources of fine organic aerosol. 5. Natural gas home appliances. *Environmental Science and Technology*, 1993, vol. 27, no. 13, pp. 2736-2744. ISSN 0013-936X.

7. Seznam použitých zkratek

AM	anhydridy monosacharidů
B*a*A	benzo[*a*]anthracen
B*a*P	benzo[*a*]pyren
B*e*P	benzo[*e*]pyren
B*ghi*P	benzo[*g,h,i*]perylen
ČSN	česká státní norma
DCM	dichlormethan
Flu	fluoranthen
GC	plynová chromatografie
I*cd*P	indeno[1,2,3-*c,d*]pyren
MeOH	methanol
MS	hmotnostní spektrometrie
MSTFA	*N*-methyl-*N*-trimethylsilyltrifluoroacetamid
PAU	polyaromatické uhlovodíky
PM_1	částice, jejichž aerodynamický průměr je menší nebo roven 1 μm
$PM_{2,5}$	částice, jejichž aerodynamický průměr je menší nebo roven 2,5 μm
Pyr	pyren
SIM	„selected ion monitoring“, selektivní monitorování iontů
TMCS	trimethylchlorosilan

8. Přílohy

Seznam publikací

Křůmal, K.; Mikuška, P.; Večeřa, Z.: Zdroje, výskyt a analýza karboxylových kyselin v ovzduší. *Chemické listy*, 2009, roč. 103, č. 4, s. 277-283. ISSN 0009-2770.

Křůmal, K.; Mikuška, P.; Vojtěšek, M.; Večeřa, Z.: Seasonal variations of monosaccharide anhydrides in PM1 and PM2.5 aerosol in urban areas. *Atmospheric Environment*, 2010, vol. 44, no. 39, pp. 5148-5155. ISSN 1352-2310.

Vojtěšek, M.; Mikuška, P.; Večeřa Z.; Křůmal, K.: Analysis of Water-Soluble Fraction of Metals in Atmospheric Aerosols using Aerosol Counterflow Two-Jets Unit and Chemiluminescent Detection. Odesláno dne 8. 12. 2010 do *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*.

Seznam konferenčních příspěvků

Křůmal, K., Mikuška, P., Vojtěšek, M., Večeřa, Z.: PM1 and PM2.5 concentrations of monosaccharide anhydrides in big and small city. *European Aerosol Conference 2009*. Karlsruhe, 6. 9. – 11. 9. 2009 [online]. 2009 [citace 16. 1. 2011]. Dostupné na www: http://www.gaef.de/EAC2009/

Vojtěšek, M., Mikuška, P., Ličbinský, R., Adamec, V., Křůmal, K.: Analysis of metalls in particulate matter and street dust at the industrial and traffic sampling sites in the Czech Republic. *European Aerosol Conference 2009*. Karlsruhe, 6. 9. – 11. 9. 2009 [online]. 2009 [citace 16. 1. 2011]. Dostupné na www: http://www.gaef.de/EAC2009/

Křůmal, K., Mikuška, P., Vojtěšek, M., Večeřa, Z.: Analýza organických markerů ze spalování biomasy. *Sborník konference: Česká aerosolová společnost*. Čejkovice, 12. 11. – 13. 11. 2009, s. 17-18. ISBN 978-80-86186-20-7.

Mikuška, P., Vojtěšek, M., Křůmal, K., Večeřa, Z.: Studium atmosférického aerosolu v Brně a Šlapanicích. *Sborník konference: Česká aerosolová společnost*. Čejkovice, 12. 11. – 13. 11. 2009, s. 15-16. ISBN 978-80-86186-20-7.

Vojtěšek, M., Mikuška, P., Ličbinský, R., Adamec, V., Křůmal, K.: Koncentrace prvků v atmosférickém aerosolu a v pouličním prachu v Brně a v Ostravě. *Sborník konference: Česká aerosolová společnost*. Čejkovice, 12. 11. – 13. 11. 2009, s. 23-24. ISBN 978-80-86186-20-7.

Křůmal, K., Mikuška, P., Vojtěšek, M., Večeřa, Z.: Koncentrace anhydridů monosacharidů v PM1 a PM2,5 ve velkém a malém městě. *Zborník konferencie Ochrana Ovzdušia 2009*. Štrbské Pleso, 25. 11. – 27. 11. 2009, s. 159-161. ISBN 978-80-89275-20-5.

Mikuška, P., Vojtěšek, M., Ličbinský, R., Adamec, V., Křůmal, K.: Vliv dopravy a průmyslu na chemické složení atmosférického aerosolu a pouličního prachu v Brně a Ostravě. *Zborník konferencie Ochrana Ovzdušia 2009*. Štrbské Pleso, 25. 11. – 27. 11. 2009, s. 128-130, ISBN 978-80-89275-20-5.

Vojtěšek, M., Mikuška, P., Ličbinský, R., Adamec, V., Křůmal, K.: Analýza prvků v atmosférickém aerosolu a v pouličním prachu na vybraných lokalitách České republiky.

Zborník konferencie Ochrana Ovzdušia 2009. Štrbské Pleso, 25. 11. – 27. 11. 2009, s. 170-171, ISBN 978-80-89275-20-5.

Křůmal, K., Mikuška, P., Vojtěšek, M., Večeřa, Z.: Concentrations of hopanes and steranes in large and small city in winter and summer season. *International Aerosol Conference 2010*. Helsinki, 29. 8. – 3. 9. 2010 [online]. 2010 [citace 16. 1. 2011]. Dostupné na www: http://www.atm.helsinki.fi/IAC2010/abstracts/abstbook.html

Mikuška, P., Křůmal, K., Vojtěšek, M., Večeřa, Z.: Seasonal variations of concentrations of monosaccharide anhydrides in PM1 and PM2.5 aerosol. *International Aerosol Conference 2010*. Helsinki, 29. 8. – 3. 9. 2010 [online]. 2010 [citace 16. 1. 2011]. Dostupné na www: http://www.atm.helsinki.fi/IAC2010/abstracts/abstbook.html

Vojtěšek, M., Mikuška, P., Ličbinský, R., Adamec, V., Křůmal, K.: Spatial and seasonal variations of concentrations of metals in particulate matter and street dust in the Czech Republic. *International Aerosol Conference 2010*. Helsinki, 29. 8. – 3. 9. 2010 [online]. 2010 [citace 16. 1. 2011]. Dostupné na www: http://www.atm.helsinki.fi/IAC2010/abstracts/abstbook.html

Mikuška, P., Vojtěšek, M., Večeřa, Z., Křůmal, K.: Semi-continuous system for analysis of water-soluble fraction of metals in atmospheric aerosols. *Abstract Book: The 36th ISEAC International Symposium on Environmental Analytical Chemistry*. Rome, 5. 10. – 9. 10. 2010, p. 223, ISBN 978-88-8286-228-2.

Křůmal, K., Mikuška, P., Vojtěšek, M., Večeřa, Z.: Polyaromatické uhlovodíky, hopany a sterany v PM1 v Brně a Šlapanicích. *Sborník konference: Česká aerosolová společnost*. Praha, 18. 11. – 19. 11. 2010, s. 23-24, ISBN 978-80-86186-25-2.

Mikuška, P., Vojtěšek, M., Večeřa, Z., Křůmal, K.: Analýza ve vodě rozpustné frakce kovů v atmosférickém aerosolu použitím semi-kontinuálního systému. *Sborník konference: Česká aerosolová společnost*. Praha, 18. 11. – 19. 11. 2010, s. 27-28, ISBN 978-80-86186-25-2.

Vojtěšek, M., Mikuška, P., Ličbinský, R., Adamec, V., Křůmal, K.: Sezonní variace koncentrací kovů v atmosférickém aerosolu a v pouličním prachu v Brně a Ostravě. *Sborník konference: Česká aerosolová společnost*. Praha, 18. 11. – 19. 11. 2010, s. 25-26, ISBN 978-80-86186-25-2.

Křůmal, K., Mikuška, P., Vojtěšek, M., Večeřa, Z.: Koncentrace hopanů a steranů ve velkém a malém městě v České republice. *Zborník konferencie Ochrana ovzdušia 2010*. Štrbské pleso, 24. 11. – 26. 11. 2010, s. 149-151. ISBN 978-80-970356-3-1.

Mikuška, P., Křůmal, K., Vojtěšek, M., Večeřa, Z.: Sezónní změny koncentrace anhydridů monosacharidů v PM1 a PM2,5 aerosolu. *Zborník konferencie Ochrana ovzdušia 2010*. Štrbské pleso, 24. 11. – 26. 11. 2010, s. 144-146. ISBN 978-80-970356-3-1.

Vojtěšek, M., Mikuška, P., Ličbinský, R., Adamec, V., Křůmal, K.: Sezónní změny v koncentracích kovů v atmosférickém aerosolu a v pouličním prachu v České republice. *Zborník konferencie Ochrana ovzdušia 2010*. Štrbské pleso, 24. 11. – 26. 11. 2010, s. 147-148. ISBN 978-80-970356-3-1.

Křůmal, K., Večeřa, Z., Mikuška, P.: Monosaccharide anhydrides in PM1 and PM2.5 aerosol in urban areas. *Studentská odborná konference Chemie a společnost 2010: Sborník abstraktů*. Brno, 3. 12. 2010, s. 155-160. ISBN 978-80-214-4213-9.