

PASSIVE AIR SAMPLERS FOR A DETERMINATION OF POPs IN THE AIR

PASIVNÍ VZORKOVAČE PRO STANOVOVÁNÍ POPs V OVZDUŠÍ

Urbanová P.

Ústav výživy zvířat a pícninářství , Agronomická fakulta, Mendelova zemědělská a lesnická univerzita v Brně, Zemědělská 1, 613 00 Brno, Česká republika.

E-mail: xurbano4@node.mendelu.cz

ABSTRACT

Passive air sampling of persistent organic pollutants is becoming more and more frequent due to the fact that passive samplers are noiseless and cheap in comparison with the conventional sampling methods. They can be deployed anywhere because no electricity is needed. The flow of organic pollutants from the air to the sampler is driven by the difference of chemical potentials of the compound in these two matrices. In this research passive air samplers consisting of polyurethane foam (PUF) disks were used. PUF disk have a large surface area and are suitable for long-term monitoring of polyaromatic hydrocarbons (PAHs), polychlorinated biphenyls (PCBs), and organochlorine pesticides (OCPs). In this research the air was sampled in ten selected sampling sites in vicinity of the chemical plant DEZA a.s. in Valašské Meziříčí. Polyurethane foam (PUF) disks were exposed for a period of 28 days during each of six seasons. Passive air samplers consisting of polyurethane foam (PUF) disks demonstrate spatial and seasonal variations.

Key words: passive sampling, PUF based passive air samplers, POPs

ÚVOD

Perzistentní organické polutanty (POPs) tvoří skupinu organických látek, které jsou charakterizovány stálostí v prostředí, schopností bioakumulace a vykazují toxické vlastnosti. POPs se mohou v prostředí vyskytovat buď jako jednotlivé chemické látky nebo několik chemických sloučenin, které tvoří specifickou skupinu na základě stejných vlastností a jsou společně emitovány do životního prostředí, nebo tvoří směs, která je dostupná jako určitý technický přípravek. V závislosti na mobilitě těchto látek v prostředí, mohou mít POPs nepříznivý vliv na životní prostředí dosahující lokálních, regionálních až globálních rozměrů. Za pozornost stojí i to, že tyto látky mohou díky delšímu setrvání v atmosféře podléhat dálkovému transportu a nacházet se i v oblastech odlehlých od městských či průmyslových center.

Pro standardní měření POPs v atmosféře se používají aktivní vzorkovače, které pracují za pomoci čerpadla. Pro takové měření je tedy nutné mít v okolí vzorkovače zdroj elektrického proudu. Tato nutnost byla omezující pro vzdálenější oblasti, a proto vznikla potřeba vyvinout jednodušší měřicí zařízení, které by nebylo závislé na energetických zdrojích, bylo by snadno ovladatelné a snížilo by provozní náklady celého měření.

Tyto požadavky splňují pasivní vzorkovače, které se zavěšují na kovové konstrukce nebo větve stromů a pro vzorkování využívají efekt molekulární difuze stanovované látky. Běžně se používají vzorkovače na bázi semipermeabilních membrán (SPMDs) nebo vzorkovače využívající jako sběrného média např. pryskyřici, tristearin, ethylen-vinylacetát nebo půdu. V posledních letech se do pozornosti dostávají pasivní vzorkovače s polyuretanovou pěnou (PUF), kterých se běžně využívá při aktivním měření.

Pro tuto studii byla vybrána oblast Zlínského kraje, konkrétně Valašské Meziříčí a jeho blízkého okolí, protože toto město je nejdůležitějším silničním a železničním uzlem Vsetínska a je také významným průmyslovým centrem. Nachází se zde řada průmyslových provozů z nichž nejvýznamnější je chemický závod DEZA a.s. Tato společnost zpracovává surový černouhelný dehet a produkuje aromatické rozpouštědla (benzen, toluen, xylen), PAHs (naftalen, anthracen atd.) a další chemikálie, které se mohou prostřednictvím emisí z výrobních procesů dostávat do ovzduší.

MATERIÁL A METODIKA

Pro vzorkování ovzduší byl použit pasivní vzorkovač s polyuretanovou pěnou (PUF). Je to lehce přenosné zařízení sestávající ze dvou ochranných krytů nasunutých na opěrné ose. Kryty představují dvě nerezové misky o průměru 30 a 24 cm, které jsou otočeny k sobě. Na ose mezi miskami je umístěn filtr (průměr 150 mm, tloušťka 15 mm a hustota 0,030 g cm⁻³), který byl nařezán a předčištěn v laboratoři.



Vzorkovače byly rozmístěny ve vybraných lokalitách na místech (větve stromů , kovová konstrukce), které odpovídají dýchací zóně člověka tzn. cca 1,5 – 2 m nad zemí. Metoda pasivního vzorkování je založeno na samovolném proudění molekul analytu z okolního média do média sběrného na základě rozdílu chemických potenciálů analytu v těchto médiích. Tento proces probíhá, dokud nedojde k ustavení rovnováhy nebo toto měření neukončí pověřená osoba. Jedná-li se o první případ, kdy je dosažena rovnováha, koncentrace analytu se ve vzorkovači s prodlužující dobou expozice již nemění. Hodnota rovnovážné koncentrace analytu pro daný typ vzorkovače může být stanovena na základě distribučního poměru analytu mezi příslušnými médii nebo z laboratorních kalibračních experimentů. V druhém případě množství zachycených analytů závisí jak na jejich koncentraci ve vzorkovaném médiu, tak na době expozice. Pokud je znám vztah mezi vzorkovací rychlostí a množstvím analytu zachyceného vzorkovačem, můžeme si jednoduše stanovit průměrnou koncentraci analytu ve vzorkovaném médiu za dané časové období. Při této studii probíhalo měření v 28-denních cyklech na 10 lokalitách v okolí závodu DEZA a.s. Valašské Meziříčí. Vždy po tomto cyklu byla provedena výměna filtrů. Takovýmto způsobem proběhlo šest kampaní.

Pro laboratorní stanovení POPs z polyuretanové pěny bylo použito následující schéma:

aplikace 50 μ l standardního roztoku D-PAHs (4 μ g/ml) a 50 μ l standardního roztoku PCBs (0,2 μ g/ml) na exponované filtry

extrakce 120 ml DCM na automatizovaném extraktoru Soxtec (40 min. + 20 min. promývání rozpouštědlem)

zahušťování na Soxtecu (cca 5 ml)

odpaření pod dusíkem (4 ml)

rozdělení extraktu na polovinu, odpaření pod dusíkem (cca 1 ml), zasypání vzorku čišťeným neaktivovaným silikagelem, vysušení vzorku

stanovení PAHs

stanovení PCBs a OCPs

Separace na koloně s 5 g aktivovaného silikagelu, **eluče** – 10 ml n-hexanu (odstranění frakce) a 20 ml DCM (jímání frakce)

Separace na koloně s 5 g aktivovaného silikagelu modifikovaného H₂SO₄, **eluče** – 40 ml 50 % DCM v hexanu

odpaření pod dusíkem (cca 1 ml)

odpaření pod dusíkem (cca 1 ml)

+ 50 μ l terfenylu (4,0 μ g/ml)

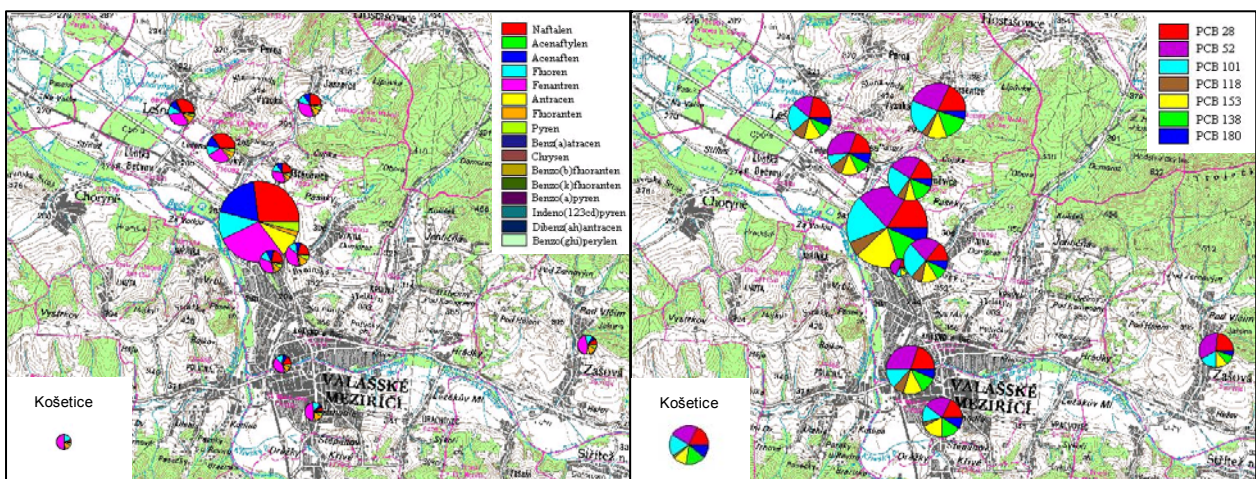
+ 50 μ l PCB 121 (0,2 μ g/ml)

GC-MS analýza

GC-ECD analýza

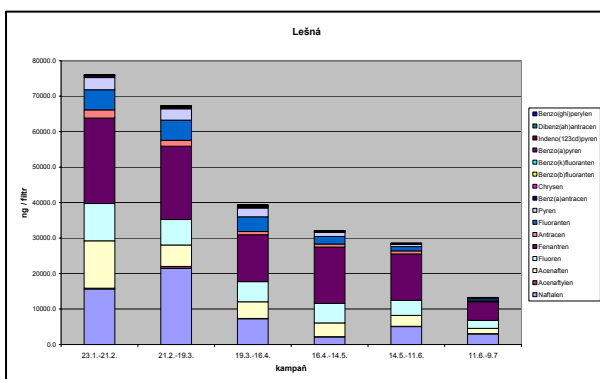
VÝSLEDKY A DISKUZE

Cílem studie bylo otestovat nová jednoduchá ekonomicky nenáročná měřicí zařízení (pasivní vzorkovače s PUF). Sledovala se účinnost zachytu polutantů z ovzduší a citlivost na prostorové a sezónní variace. Jelikož je chemický závod DEZA a.s. producentem aromatických rozpouštědel, očekával se v této lokalitě záchyt hlavně těkavých PAHs. Na grafu 1 je znázorněná prostorová variace PAHs polutantů, kde největší “koláč” představuje právě zastoupení lokality DEZA –antracenska. Barevné rozlišení vystihuje jednotlivé podíly PAHs, podle stanovených koncentrací. Koncentrace se nepřepočítávaly a nechávaly se v jednotkách ng/filtr. Lokalita Košetice (Českomoravská vrchovina) znázorněná na grafu 1-2 v levo dole, zastupuje kontrolní pozadřovou lokalitu. Je to meteorologická stanice, kde probíhají měření po celý rok a kde jsou pasivní vzorkovače stabilně zavěšeny. Graf 3 a graf 4 vystihují sezónní variace. Tyto jsou možné porovnat v šesti na sebe navazujících kampaních. Každá kampaň trvala 28 dní. V grafu 3 můžeme sledovat úbytek množství PAHs s blížícím se letním obdobím oproti zimním kampaním. Opačný směr, ale zachovanou kontinuitu můžeme vidět u grafu 4 při znázornění PCBs. Zde je vzhledem ke zvyšující se teplotě kontinuální nárůst PCB 52. .

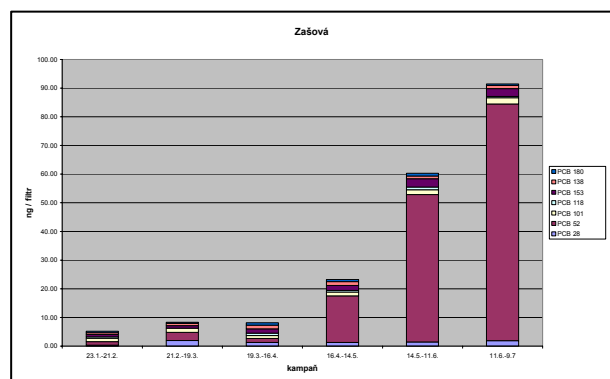


Graf. 1 Prostorové variace PAHs

Graf. 2 Prostorové variace PCBs



Graf. 3 Sezónní variace PAHs



Graf. 4 Sezónní variace PCBs

ZÁVĚR

Při srovnání prostorových variací (graf 1-2), které byly od bodového zdroje vzdáleny 1-3 km je zřejmé, že je polyuretanová pěna schopna rozlišit koncentrace plynných POPs mezi jednotlivými lokalitami. Také se ukázalo, že je polyuretanová pěna schopna vystihnout změny týkající se sezónních variací (graf 3-4). Tato studie tudíž prokázala, že pasivní vzorkovače s polyuretanovou pěnou se dají využívat jako levná varianta dlouhodobého monitoringu ovzduší pro sezónní a prostorové variace.

LITERATURA

Klánová, J., Kohoutek, J., Hamplová, L., Urbanová, P., Holoubek, I. (2006): Passive air sampler as a tool for long-term air pollution monitoring: Part 1. Performance assessment for seasonal and spatial variations. *Environmental Pollution* 144, s. 393-405,
Urbanová, P., (2005): Diplomová práce, 120 s., Recetox MU Brno
Kohoutek, J., (2005): SOP 4 - Metodika pasivního vzorkování ovzduší, Recetox MU Brno
Kostrhounová, R., (2004): SOP 1 - Čištění polyuretanových filtrů pro pasivní vzorkování, Recetox MU Brno