

Stanovení koncentrací polyaromatických uhlovodíků – PAHs – v ovzduší města Kopřivnice

1. Úvod

V roce 2003 zajistilo město Kopřivnice zpracování odborné studie „Stanovení koncentrací polyaromatických uhlovodíků – PAHs – v ovzduší města Kopřivnice“, čímž navázalo na započatý soubor měření orientovaný na zjištění míry vlivu dopravy na životní prostředí, resp. kvalitu ovzduší ve městě Kopřivnice nazvaný „Komplexní hodnocení vlivu dopravy na životní prostředí ve městě Kopřivnice“.

První měření se uskutečnilo roce 2000 a bylo věnováno zjištění dopravní zatíženosti na nejfrekventovanějších komunikacích a místech ve městě. V roce 2002 byla realizována druhá fáze „Komplexního hodnocení“ tentokrát věnována [aktualizovanému sčítání dopravy a následně stanovení koncentrací nejvýznamnějších znečišťujících látek](#) (CO, NO_x, BTX = benzen-toluen-xylen) emitovaných právě mobilními zdroji na významných dopravních spojích ve městě.

Zatím poslední ze série měření věnované vlivu dopravy bylo „stanovení koncentrací polyaromatických uhlovodíků – PAHs – v ovzduší města Kopřivnice“. Výsledky měření jsou popsány dále v textu.

2. Charakteristika PAHs

PAHs jsou sloučeniny s velice rozmanitými rizikovými vlastnostmi, řada z nich jsou potenciální karcinogeny a mutageny, mnohé mají toxické vlastnosti. Představují nebezpečí jak pro žijící organismy, tak i pro následné generace. Vyznačují se značnou variabilitou v toxických, fyzikálně-chemických či environmentálně chemických vlastnostech a různými vlivy na jednotlivé organismy. Ze sloučenin, sledovaných v této studii, vykazují nejvyšší toxicitu benzo[a]pyren (BaP), benzo[b]fluoranten (BbF), benzo[k]fluoranten (BkF) a indeno[1,2,3-cd]pyren (I-P).

Tato práce se zabývá sledováním imisních koncentrací polyaromatických uhlovodíků v blízkosti hlavních dopravních tepen a pro srovnání i méně zatížených lokalit na území Kopřivnice. Byla zde sledována klasická řada PAHs, kterou tvoří antracen, benzo[a]antracen, benzo[a]pyren, benzo[b]fluoranten, benzo[g,h,i]perylen, benzo[k]fluoranten, chrysen, dibenzo[a,h]antracen, fluoranten, indeno[1,2,3-c,d]pyren, fenantren a pyren.

Zájem o emise polyaromatických uhlovodíků je v posledních letech iniciován především vzhledem k prokázané toxicitě, mutagenitě a karcinogenitě některých sloučenin, které při masivnosti jejich produkce představují v současné době nejen ve světě, ale i v České republice mimořádně aktuální problém.

Člověk přichází do styku s polyaromatickými uhlovodíky v různých místech jejich koloběhu prostředím. Nejčastěji se PAHs dostávají do organismu vdechováním kontaminovaného vzduchu. Nebezpečné jsou však i další cesty vstupu do organismu – přes sliznice a pokožku. Člověk pije vodu z povrchových i podzemních zdrojů kontaminovaných PAHs, jí rostliny a živočichy, v jejichž tkáních se PAHs kumulují. Například pokožkou se mohou do organismu dostávat minerální oleje, saze, dehet. Obvykle se usazují v záhybech pokožky, odkud se těžko dostávají a kde mohou setrvat delší dobu. Také dávky vstupující do lidského organismu přes

zažívací trakt nejsou zanedbatelné vzhledem k obsahu PAHs v různých druzích tepelně zpracovaných potravin. Značná rozšířenost těchto látek, jejich potenciální genotoxické vlastnosti, všudypřítomnost v prostředí, zvyšující se vstupy vedou ke zvyšování koncentrací PAHs ve všech složkách prostředí včetně potravy člověka, představují stálou zátěž lidského organismu a zdroj trvalého ohrožení zdraví populace.

V důsledku toho jsou PAHs limitovány v pitných, povrchových a podzemních vodách, v zemědělské půdě, v atmosféře i v odpadech.

Polycyklické aromatické uhlovodíky jsou spolu s polychlorovanými bifenoly (PCB) a chlorovanými pesticidy obvykle řazeny mezi tzv. persistentní kontaminanty životního prostředí (POPs), tj. kontaminanty s vysokou stabilitou vzhledem k chemickým, fyzikálním a biologickým účinkům okolí, schopné dlouhodobě „přežívat“, cirkulovat a kumulovat se v ekosystému.

Zatímco PCB a chlorované pesticidy jsou výsledkem cílevědomé činnosti člověka, tedy látkami vyvinutými a vyrobenými ke konkrétním civilizačním účelům, a staly se nechtěnou součástí různých složek životního prostředí v důsledku původně nedostatečné znalosti jejich vlastností a následných účinků a tomu odpovídajících nevhodných způsobů zacházení s nimi, představují PAHs látky, převážně produkované a do životního prostředí emitované člověkem nepřímo jako průvodní součást některých jeho tvůrčích i destruktivních aktivit (výroba tepla, doprava, chemický průmysl, požáry, války...).

3. Zdroje PAHs v prostředí

Polycyklické aromatické uhlovodíky se tvoří hlavně v důsledku pyrolýzních procesů, zejména při neúplném spalování organických materiálů. Za přítomnost PAHs v prostředí je zodpovědná především činnost člověka, spojená zejména s průmyslovou výrobou. Jde především o:

- výrobu tepelné a elektrické energie;
- výrobu plynu, koksu, spojené s produkcí a zpracováním černouhelného dehtu a výrobou sazí;
- zpracováním ropy, zejména termickými a termokatalytickými procesy, výrobu, zpracování a využívání asfaltu;
- spalování uhlovodíků v dopravních mechanismech;
- některé potravinářské technologie;
- průmyslové procesy, např. výroba barviv, pesticidů, léčiv.

Skupinu tzv. antropogenních zdrojů doplňují i neprůmyslové činnosti:

- požáry lesů, stepí, volné hoření fosilních surovin v oblasti jejich těžby (uhelné sloje, haldy, ropné sondy);
- spaliny odpadů s nedostatečnou kontrolou spalovacího procesu;
- domácí topeniště;
- kouření obyvatelstva.

Typickým rysem této skupiny doplňkových zdrojů je, že dochází k nedokonalému spalování, někdy spíš k pyrolýze.

Menší část PAHs pochází z neantropogenních zdrojů, a to:

- geochemických (fosilní suroviny, vulkanická činnost, horniny a minerály);
- biologických (mikrobiální syntéza).

Z hlediska množství nejsou tyto zdroje příliš významné a charakterizují spíše množství PAHs, které kolovalo v prostředí v preindustriálním období.

V současnosti se odhaduje, že prostředí je každoročně zatěžováno 300 000 t PAHs za rok, z toho cca 45 000 t do ovzduší, cca 230 000 t do vod a zbytek do půdy.

4. Limitní a směrné hodnoty

Imisní limit pro polycyklické aromatické uhlovodíky vyjádřený jako benzo(a)pyren udává Nařízení vlády č. 350/2002, kterým se stanoví imisní limity a podmínky a způsob sledování, posuzování, hodnocení a řízení kvality ovzduší. Hodnota tohoto imisního limitu je 1 ng.m⁻³ za kalendářní rok. Tento limit musí být splněn k 1.1.2010. K imisnímu limitu je stanovena mez tolerance 8 ng.m⁻³, která se od 1. ledna 2003 snižuje tak, aby dosáhla 1.1.2010 nulové hodnoty - každý rok se mez tolerance sníží o 1 ng.m⁻³ (viz. následující přehled).

Účel vyhlášení	Parametr/Doba průměrování	Hodnota imisního limitu	Mez tolerance	Datum, do něhož musí být limit splněn
Ochrana zdraví lidí	Aritmetický průměr/Kalendářní rok	1 ng.m ⁻³	8 ng.m ⁻³ (800 %)*	1. 1. 2010

* mez tolerance se bude od 1. ledna 2003 snižovat tak, aby dosáhla 1. ledna 2010 nulové hodnoty. V letech 2003 až 2009 budou meze tolerance následující

2003	2004	2005	2006	2007	2008	2009
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

5. Vyhodnocení PAHs v Kopřivnici

V ovzduší se PAHs vyskytují ve dvou formách a to jako sorbované na prachových částicích a v plynné formě jako páry. Sorbované PAHs obsahují složky s vyšší molekulovou hmotností, zatímco složky s dvěma až třemi aromatickými jádry se nacházejí hlavně v plynné fázi. Dá se říci, že obsah PAHs v ovzduší je bezprostředně závislý na výskytu prachu v něm. PAHs vázané na tuhé částice jsou pro lidské zdraví nebezpečnější než PAHs v plynné fázi PAHs v městské atmosféře jsou primárně vázány na částice typu sazí submikronových rozměrů, které mají dobu setrvání v atmosféře řádově v týdnech a mohou tak být transportovány na velké vzdálenosti.

Významné jsou rovněž sezónní variace PAHs v atmosféře. Všeobecně platí, že vyšší množství jsou přítomna v zimních obdobích. Tuto skutečnost ovlivňuje řada faktorů, především fakt, že

jedním z hlavních zdrojů jsou domácí topeniště, doprava, dále pak zimní meteorologické podmínky, především teplotní inverze, které významně snižují disperzi vzdušných polutantů. Také teplotní a sluneční podmínky v létě významně přispívají k rozkladným reakcím PAHs.

Vzhledem k těmto dvěma faktům (přítomnost PAHs v plynné i pevné fázi, a v letním i zimním období) byl odběr vzorků v Kopřivnici realizován v letním i zimním období a to vždy v plynné i pevné fázi. Místa pro odběr vzorků byla vybrána tak, aby byly podchyceny koncentrace v okolí nejfrekventovanějších komunikací ale i pozad'ových lokalit.

Vzorky byly analyzovány Odborem hygienických laboratoří Karviná Zdravotního ústavu se sídlem v Ostravě. Jedná se o zkušební laboratoř č. 1393.6 akreditovanou Českým institutem pro akreditaci.

V letním období byly odebrány první dva vzorky na pozad'ových komunikacích dne 9. 7. 2003 a 12. 8. 2003 proběhl odběr vzorků na hlavních dopravních tepnách města. V zimním období proběhl odběr vzorků na pozad'ových komunikacích 11. A 17. 12. 2003 a na hlavních komunikacích pak 9. A 10. 12. 2003. Vzorky byly odebírány přibližně od 7 do 18 hod. za vhodných meteorologických podmínek.

Pozad'ová měřicí místa:

- stanoviště č. 1 (léto) – ul. Sadová, areál Mateřské školy (vzorek označen jako Mateřská škola)
- stanoviště č. 1 (zima) – ul. Školní, areál Základní školy (vzorek označen jako Základní škola),
poznámka: pro zimní období došlo k přestěhování stanoviště č. 1 od ZŠ E. Zátópka na ul. Obránců míru na ZŠ E. Zátópka na ul. Pionýrská z důvodu ukončení provozu školy na ul. Obránců míru a následného znemožnění napojení na dostatečně silnou elektrickou síť)
- stanoviště č. 2 – ul. Husova, u krytého bazénu (vzorek označen jako Krytý bazén)

Hlavní měřicí místa:

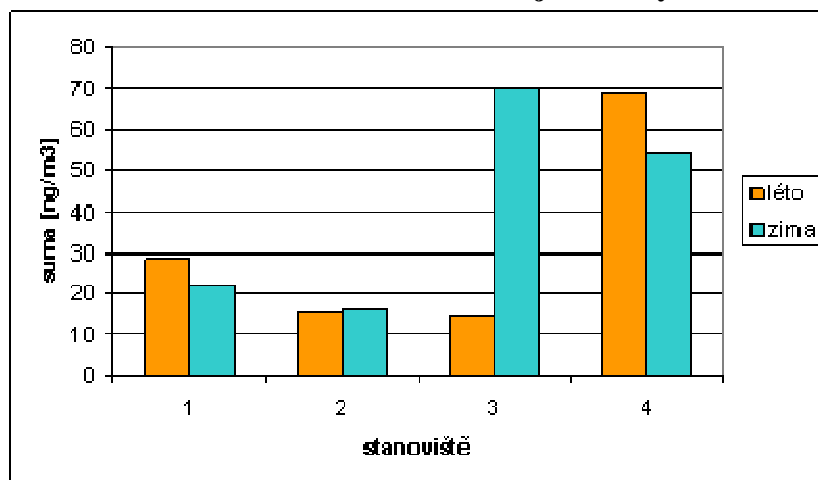
- stanoviště č. 3 – křižovatka Čs. Armády a Obránců míru (vzorek označen jako Kruhový objezd)
- stanoviště č. 4 – křižovatka Záhumenní a Husova, před areálem fy Saveko (vzorek označen jako Saveko)
poznámka: stanoviště č. 3 a 4 jsou vytížené dopravní lokality, v minulosti zde bylo prováděno sčítání dopravy a měřena hluková zátěž (2002). V budoucnosti se zde předpokládá zvýšení zatížení dopravou v souvislosti s rozšířením těžby ve Štramberku.

Tabulka č. 1 uvádí součtové koncentrace PAHs pro jednotlivá stanoviště.

Tabulka č. 1: Celkové koncentrace PAHs ve vzorcích z Kopřivnice								
PAHs	Číslo stanoviště a koncentrace (ng.m-3)							
	1		2		3		4	
	léto	zima	léto	zima	léto	zima	léto	zima
Fenantren	19,34	15,05	8,60	9,87	4,28	29,90	48,07	35,10

Antracen	0,41	0,68	0,21	1,04	0,29	2,80	2,25	3,16
Fluoranten	4,08	2,70	2,71	2,39	3,49	11,79	8,36	5,63
Pyren	2,41	1,83	2,01	1,57	2,17	9,24	6,99	4,13
benzo(a)antracen	0,37	0,37	0,30	0,42	0,68	2,86	0,62	1,21
Chrysen	0,28	0,21	0,20	0,25	0,54	2,02	0,37	0,67
benzo(b)fluoranten	0,36	0,28	0,28	0,28	0,72	2,51	0,54	0,79
benzo(k)fluoranten	0,17	0,14	0,13	0,14	0,32	1,32	0,25	0,45
benzo(a)pyren	0,27	0,21	0,18	0,26	0,41	2,51	0,35	0,84
benzo(g,h,i)perylene	0,22	0,10	0,19	0,10	0,70	2,26	0,44	0,65
dibenzo(a,h)antracen	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,44	0,20	0,30
indeno(1,2,3cd)pyren	0,32	0,18	0,24	0,22	0,63	2,54	0,44	0,82
Suma	28,41	21,95	15,23	16,74	14,41	70,18	68,88	53,75

Graf č. 1: Sumární koncentrace PAHs na jednotlivých stanovištích



Z pozad'ových stanic byla v létě méně zatíženější lokalita u Krytého bazénu (15,225 ng.m-3) než lokalita u Mateřské školy (28,405 ng.m-3) – rozdíl je téměř poloviční.

Ještě větší rozdíl je ve zjištěných letních koncentracích na dopravních lokalitách. Zatím co u Kruhového objezdu byla zjištěna celková suma PAHs 14,41 ng.m-3, na stanovišti Saveko je zjištěná suma téměř 5-násobná, tj. 68,88 ng.m-3. Důvodem tohoto výsledku mohla být zvýšená dopravní aktivita ve firmě v den odběru.

Podle zjištěných zimních koncentrací je nejzatíženější lokalita č. 3 – Kruhový objezd a následují stanoviště č. 4 – Saveko, č. 1 Základní škola a č. 2 Krytý bazén. Rozdíl v zimních koncentracích mezi dopravními a pozad'ovými lokalitami je výrazný a celkově odpovídá očekávání. Zjištěné koncentrace na dopravních lokalitách jsou značně vysoké.

Pořadí naměřených koncentrací PAHs uvádí následující tabulka.

Tabulka č. 2: Pořadí naměřených koncentrací PAHs

Pořadí	Číslo stanoviště - léto	Číslo stanoviště - zima
ZŠ (MŠ) E. Zátopka1	4	3
Krytý bazén	1	4
Kruhový objezd	2	1
ul. Záhumenní x Husova	3	2

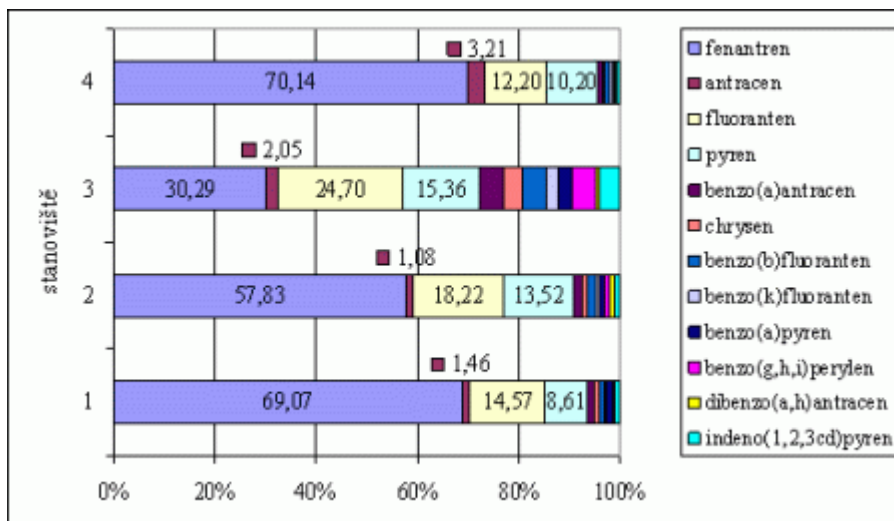
Tabulka č. 3: Celkové procentuální zastoupení jednotlivých PAHs ve vzorcích z Kopřivnice

PAHs	Číslo stanoviště a zastoupení PAHs (%)							
	1		2		3		4	
	léto	zima	léto	zima	léto	zima	léto	zima
fenantren	69,07	69,68	57,53	60,04	30,29	42,75	70,14	65,42
antracen	1,46	3,15	1,08	6,33	2,05	4,00	3,21	5,89
fluoranten	14,57	12,50	18,22	14,54	24,70	16,86	12,20	10,49
pyren	8,61	8,47	13,52	9,55	15,36	13,21	10,20	7,70
benzo(a)antracen	1,21	1,71	1,82	2,55	4,81	4,09	0,90	2,26
chrysen	0,89	0,97	1,14	1,52	3,61	2,85	0,54	1,25
benzo(b)fluoranten	1,18	1,30	1,68	1,70	4,88	3,59	0,79	1,47
benzo(k)fluoranten	0,54	0,65	0,74	0,85	2,12	1,86	0,36	0,84
benzo(a)pyren	0,89	0,97	1,08	1,58	2,76	3,59	0,51	1,57
benzo(g,h,i)perylene	0,61		0,94		4,60	3,16	0,57	1,21
dibenzo(a,h)antracen			0,67		0,71	0,49		0,37
indeno(1,2,3cd)pyren	0,96	0,60	1,28	1,34	4,10	3,56	0,57	1,53
suma	100	100	100	100	100	100	100	100

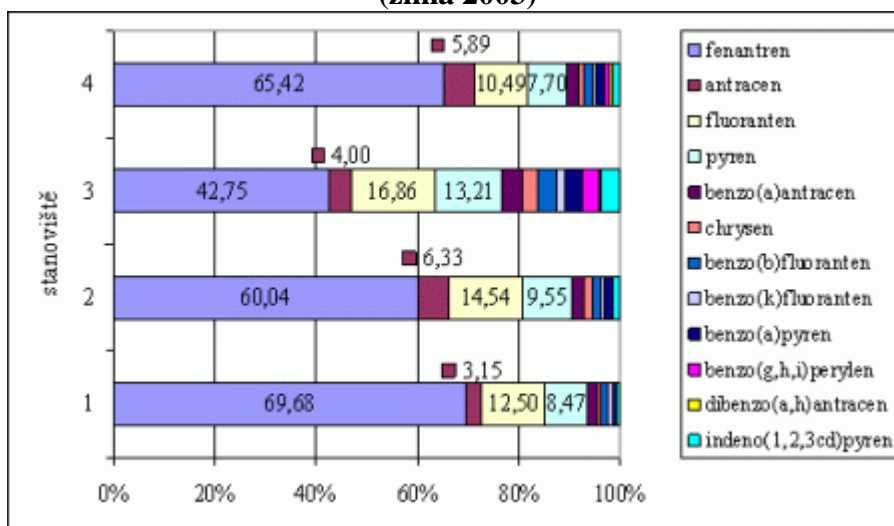
Poznámka: Prázdné pole znamenají, že látka byla ve vzorku pod limitem detekce.

Z procentuálního zastoupení sumárních koncentrací jednotlivých PAHs v ovzduší vidíme stálost spektra těchto látek na všech stanovištích, která se ovšem liší ročním obdobím.

Graf č. 2: Procentuální zastoupení sumy jednotlivých PAHs ve vzorcích z Kopřivnice (léto 2003)



Graf č. 3: Procentuální zastoupení sumy jednotlivých PAHs ve vzorcích z Kopřivnice (zima 2003)



6. Závěr

Vzhledem k tomu, že limit pro benzo(a)pyren, daný Nařízením vlády č. 350/2002, je stanoven jako průměrná roční hodnota, nelze provést odpovídající srovnání se zjištěnými jednodenními koncentracemi v Kopřivnici. Lze pouze konstatovat, že zjištěné letní krátkodobé koncentrace na všech stanovištích byly menší než limitní hodnota 1 ng.m⁻³. V zimě byla na stanovišti Kruhový objezd zjištěna koncentrace 2,51 ng.m⁻³, která překračuje 2,5x cílový imisní limit pro BaP. Na ostatních třech stanovištích byly krátkodobé zimní koncentrace nižší než je limitní hodnota. Podmínky pro odběry v zimním období byly optimální – mráz a slunečno. Je ovšem potřeba vzít v úvahu, že se v zimě vyskytují i období s daleko horšími rozptylovými podmínkami a dá se proto předpokládat, že limitní hodnota pro BaP může být překročena také na stanovišti Saveko (zjištěná koncentrace byla těsně pod daným limitem).

Dále lze konstatovat, že doprava ve městě je nejpravděpodobnějším zdrojem PAHs v ovzduší. K mobilní zdrojům se však v zimních měsících připojují i (i dle charakteristických poměrů vybraných PAHs) zdroje vytápění a to hlavně v pozadových lokalitách. S největší

pravděpodobností se bude jednat o lokální topeniště, jejichž vliv na kvalitu ovzduší není zanedbatelný, avšak z pohledu zákonných předpisů taktéž velmi obtížně regulovatelný.

Zjištěné překročení imisního limitu (i když z důvodu kampaňového měření pouze krátkodobé překročení) pro benzo(a)pyren ($1 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$) tedy napovídá, že údaje MŽP (resp. ČHMÚ), na základě kterých byla Kopřivnice zařazena mezi „oblasti se zhoršenou kvalitou ovzduší“, mohou být skutečně opodstatněné. V těchto oblastech dochází k překročení imisního limitu některé ze sledovaných znečišťujících látek. Na území Kopřivnice je na základě měření a především modelování imisní situace ČHMÚ překročen imisní limit pro benzo(a)pyren (BaP) a prašný aerosol (PM₁₀) na 100% území města. Tuto situaci bude muset město Kopřivnice, obdobně jako většina měst v okrese Nový Jičín, řešit s cílem naplnit imisní limity pro vybrané znečišťující látky.