

VÝSKYT, ZDROJE A STANOVENÍ KOVŮ V OVZDUŠÍ

MARTIN VOJTĚŠEK^{a,b}, PAVEL MIKUŠKA^a
a ZBYNĚK VEČEŘA^a

^a Ústav analytické chemie, Akademie věd České republiky, v.v.i., Veveří 97, 602 00 Brno, ^b Přírodovědecká fakulta, Masarykova univerzita, Kotlářská 2, 611 37 Brno
vojtesek@iach.cz

Došlo 18.12.07, přepracováno 10.3.08, přijato 21.5.08.

Klíčová slova: kovy, vzduch, zdroje, stanovení

Obsah

1. Úvod
2. Složení a velikostní distribuce aerosolů, zdroje a výskyt kovů v ovzduší
3. Analýza kovů v aerosolu
 - 3.1. Odběr
 - 3.2. Stanovení
 - 3.3. Biomonitorování
4. Závěr

1. Úvod

Kationty kovů hrají důležitou roli v mnoha biologických a environmentálních systémech. Některé jsou nezbytné pro organismy, jiné jsou naopak toxické. Významnou roli hraje nejenom koncentrace, ale i iontová forma (speciace) daného kovu, na které jsou závislé biodostupnost a fyziologické a toxikologické efekty¹. Jako příklad různorodosti účinků jednotlivých iontových forem téhož kovu lze zmínit dva oxidační stavy chromu – trojmocný a šestimocný. Trojmocný chrom je esenciální složkou potravy pomáhající při trávení cukrů, tuků a bílkovin a nemá na organismus negativní vliv, zatímco šestimocný chrom má vlastnosti diametrálně odlišné. Způsobuje např. podrážděnost nosu, kýchání, svědění, krvácení z nosu, vředy nebo rakovinu plic². Mezinárodní společnost pro výzkum rakoviny zařadila kadmium, nikl, berylium a chrom (VI), případně jejich sloučeniny, mezi prokázané karcinogeny (skupina 1) a olovo je považováno za možný karcinogen (skupina 2a)³. Proto jsou legislativně sledovány obsahy některých kovů ve vodě, v ovzduší, v půdě a v biologických materiálech^{4–6}. Česká legislativa uvádí nejvyšší přípustné roční limity pro olovo $0,5 \mu\text{g m}^{-3}$, rtuť 50 ng m^{-3} , arsen 6 ng m^{-3} , kadmium 5 ng m^{-3} a nikl 20 ng m^{-3} . Naproti tomu legislativa Evropské unie udává z kovů pouze roční limit pro olovo $0,5 \mu\text{g m}^{-3}$ a Americká agentura pro

ochranu životního prostředí (U. S. EPA) uvádí čtvrtletní limit pro olovo $1,5 \mu\text{g m}^{-3}$.

Kovy se dostávají do ovzduší z antropogenních nebo přírodních zdrojů a jsou většinou vázány na částicích atmosférického aerosolu, které pronikají do dýchacích orgánů lidského organismu⁷. Pro lidský organismus jsou nejnebezpečnější aerosolové částice v ovzduší menší než $10 \mu\text{m}$ pronikající do dýchacího traktu, přičemž částice menší než $2,5 \mu\text{m}$ se snadno dostávají až do plicních sklípků⁸. Tato velikostní frakce aerosolu má proto vysoký potenciál zdravotního rizika^{9,10}. V USA a v Evropě byl pozorován úbytek lesů, způsobený atmosférickými polutanty – mimo jiné také kovy na aerosolu – pocházejícími z průmyslových zdrojů¹¹.

Jednotlivé kovy se liší formou, ve které se na aerosolu nachází, dále rozpustností ve vodě, a tím i mírou toxicity. Nikl a kadmium mají vysoký potenciál biodostupnosti. Al, Fe, Mn a Co se nachází většinou ve formě uhličitánů nebo oxidů. Pb, Cu, Ni a Cr byly nalezeny ve frakci oxidů a Cd vázané na organickou hmotu^{10,12}.

Mezi přírodní zdroje kovů v aerosolu patří např. půdní eroze, mořská sůl, geologické procesy (sopečná činnost), minerály a horniny a z antropogenních zdrojů jmenujme např. spalovací procesy (doprava, spalovny, domácí topeniště, elektrárny), průmyslovou činnost (metalurgické provozy, vysoké pece) a prach z povrchů vozovek.

2. Složení a velikostní distribuce aerosolů, zdroje a výskyt kovů v ovzduší

Koncentrace kovů na aerosolových částicích s ohledem na velikostní distribuci aerosolu jsou značně proměnlivé a závisí na ročním období, meteorologických podmínkách, umístění posuzované lokality, dálkovém transportu a emisních zdrojích^{13–16}. V létě a na podzim roste koncentrace kovů pocházejících z přírodních procesů (např. tvorba mořského aerosolu). V zimě a na jaře pochází maximální koncentrace kovů z antropogenní činnosti^{17,18}. Významná korelace byla nalezena mezi teplotou a koncentrací jemné frakce aerosolu¹⁹.

Aerosol se dělí na jemnou frakci (částice menší než $2,5 \mu\text{m}$), tvořenou převážně kovy a jejich sloučeninami, které jsou antropogenního původu, a hrubou frakci (částice větší než $2,5 \mu\text{m}$), která obsahuje z větší části kovy nebo jejich sloučeniny přírodního původu. Celkově se kovy spolu se svými sloučeninami na složení aerosolu podílí zhruba 5 % (cit.^{18,20}). Mezi majoritní složky částic patří oxidy Al, Si, Ca, Ti, Fe spolu s Na, Mg, Mn, které indikují přírodní zdroje¹³. Na druhou stranu např. Pb, Zn nebo Cd jsou antropogenního původu²¹. Výskyt kovů v hrubé a jemné frakci spolu s původem je uveden v tabulce I.

Tabulka I
Velikostní distribuce kovů^{22–26}

Frakce	Původ	Kovy
Jemná	Antropogenní	Cu, Zn, Ba, Cd, V, Pb, Sn, Se, Cr, Ni, As, Co
Hrubá	Přírodní	Ca, Mg, Sr, Mn, Fe, Na, Al, Ti, K

Resuspenzí půdy se do ovzduší dostávají částice, které obsahují vyšší koncentrace Al, Fe, Mn a Co (cit.¹²). Zvýšené koncentrace Ba, K, Pb, Sb, Sr, Cu a Mg ve vzduchu indikují zplodiny z ohňostroje^{27,28}. Chemickou analýzou pouličního prachu byly identifikovány zvýšené koncentrace Pb, Zn, Cu, Ni, a Cr. Průmyslové zdroje produkují aerosol, který je tvořen Zn, Cu, Ni, Cr, Mn, Zn, Ga, As a Sr (cit.^{29,30}). Kotle na spalování uhlí a spalovny produkují emise obsahující Ca, Fe, Al, K, Ti, V, Ni, Zn, Sr, Ba, Pb, Cr, Mn, Ga, As, Se, Br, Rb, Zr, Na, Hg, Cu, Ag, Sn a Sb (cit.^{31,32}). Spalováním dřevěného odpadu se do vzduchu dostává převážně draslík³².

Ca, Ti, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Ba a Pb byly nalezeny v emisích benzinových motorů^{12,32}. V jemné frakci částic pocházejících z diesellových motorů byly identifikovány hliník, sodík a mangan³³. Pro kvantifikaci dopravního zatížení se používají Zn, Sb, Ba nebo Cu, protože přidávání olova do benzínu bylo zakázáno^{10,34,35}. Přehled kovů pocházejících z různých zdrojů je uveden v tabulce II. Tabulka III uvádí výskyt kovů ve vzduchu na různých lokalitách s ohledem na zdroj.

3. Analýza kovů v aerosolu

Pro stanovení kovů ve vzduchu se modifikují analytické metody používané pro analýzu pevných nebo kapalných vzorků. Po odběru reprezentativního vzorku aerosolu následuje jeho převedení na stanovitelnou podobu a detekce, která je řešena buď v off-line nebo on-line uspořádání, rozvíjí se také analýza *in-situ*. V off-line uspořádání se provádí buď rozklad filtrů kyselinami za zvýšené teploty anebo se filtr/fólie analyzuje přímo, v on-line uspořádání se využívá průtokové analýzy, která snižuje riziko kontaminace v průběhu procesu analýzy. Výsledky chemické analýzy aerosolových částic podávají informaci o zdrojích znečištění.

Tabulka II
Zdroje kovů na aerosolu^{12,18,32,36}

Zdroj	Kov(y)
Doprava a prach z vozovek	Ba, Zn, Pb, Ag, Cu, Al, Ti, V
Spalovny uhlí a odpadů	Zn, Sb, Cu, Cd, Hg, Se, As, Cr, Co, Al
Průmysl	Sb, Ag, V, Ni, As, In, Cu, Mn, Ce, Co, Cr, Pb
Spalování biomasy	K
Půdní a městský prach	Ti, Al, Fe, Mn, Cr, Cu, Th

3.1. Odběr

V off-line provedení je vzduch prosáván přes filtr nebo impaktor, v dalším kroku je odběrové médium rozloženo pyrolyticky nebo silnými kyselinami a v poslední fázi jsou kovy v extraktu stanoveny. Nevýhodou off-line techniky je dlouhá doba analýzy a především možnost kontaminace vzorku během jeho zpracování. On-line metody umožňují kontinuální vzorkování a následnou on-line analýzu odebraného vzorku, což vede ke snížení doby analýzy a ke snížení rizika kontaminace. Používané detekční techniky jsou uvedeny v tabulce IV.

Pro vzorkování aerosolů ve velikostních frakcích PM₁₀, PM_{2.5} nebo PM₁ (částice s aerodynamickým průměrem menším než 1 μm) na filtr se používají odběrové hlavice, které odstraňují částice větší než je specifikovaná velikost pomocí vnitřního impaktoru nebo cyklónu^{57–60}. Prošlé částice jsou zachyceny na vhodné odběrové médium, součástí odběrového zařízení je řídicí jednotka s čerpadlem. Podle průtokové rychlosti odebíraného vzduchu se vzorkovací zařízení dělí na nízko-, středně- a vysokoobjemové. Použitím kaskádového, virtuálního nebo rotujícího impaktoru lze částice aerosolu rozdělit podle velikostí do několika frakcí^{61–64}. Materiál filtrů, např. teflon, celulóza, PVC, křemenná nebo skelná vlákna, se volí podle účelu stanovení^{57,59}.

Rozklad filtrů se provádí koncentrovanými anorganickými kyselinami např. HNO₃, HCl, HClO₄, v případě přítomnosti silikátů se použije kyselina fluorovodíková. Rozklad na mokré cestě je podporován zvýšením teploty, mikrovlnným zářením nebo ultrazvukem. Ve vodě rozpustná frakce kovů se extrahuje pomocí mikrovlnného záření, porovnáním s celkovým obsahem kovů na aerosolu se hodnotí biodostupnost⁶⁵.

Vedle off-line technik jsou používány techniky v uspořádání on-line. Při analýze ve vodě rozpustné frakce aerosolu se využívají aerosolové kolektory, pracující na

Tabulka III
Koncentrace kovů ve vzduchu

Lokalita	Zdroj	Frakce	Koncentrace kovu [ng m ⁻³]								Lit.		
			Fe	Pb	Cd	Cr	Cu	Zn	Mn	Co		Ni	
Krakov (Polsko)	doprava	TSP	1303	95					137	29			37
Birmingham (Anglie)	doprava	TSP	204	27	0,5				30	6		2	35
Bombaj (Indie)	doprava	TSP	165500	1060				370		850			38
Sha-Lu (Tchaj-wan)	doprava	TSP	1710	180				240	1060	110			39
Tito Scalo (Itálie)	průmysl	TSP	521	60	2	13			304	27		5	40
La Coruna (Španělsko)	průmysl	TSP	850	32	0,92				8	13			41
Kao-siung (Tchaj-wan)	průmysl	PM ₁₀	2140	190					540	70		40	42
Taejon (Korea)	průmysl	TSP	1839	260		31,8	54,9		220	66,1		33,6	43
		PM ₁₀	1577	195		39,3	32,4		277	41,8		42,6	
Yamaguchi (Japonsko)	město	TSP	9000	173					309	210	5	16	44
Peking (Čína)	město	TSP	51000	46					274	1210	26	51	44
Dháka (Bangladéš)	město	TSP	24800	279	2,51				801				45
Bombaj (Indie)	město	TSP	2950	550	40	40			350			40	46
Dilli (Indie)	město	TSP	5220	380	6,7	104						97	47
Lahore (Pákistán)	město	TSP	9930	3920	43,5				27700				48
Teherán (Írán)	město	TSP	2230	1020		48			327	78	8	37	49
La Plata (Argentina)	město	TSP	1183	64,5	0,41	4,32			273	26		3,15	21
Detroit (USA)	město	TSP	3–1000	40–100	1–3	7–15			30–180			5–16	50
Londýn (Anglie)	město	TSP	913	99	<1	6			65	15		5	20
Debrecín (Maďarsko)	město	TSP	911	72		18			56	23		5	51
Islámábád (Pákistán)	město	TSP	584	214	3	19			603	59	11	9	19
Sapporo (Japonsko)	město	TSP	625	44		2,6	21		149	17		3,8	52
Kao-siung (Tchaj-wan)	město	PM ₁₀	1740	340					340	60		30	42
Soul (Korea)	město	PM _{2,5}	743	96,4		13,7	27,8		163	39		19,6	53
		PM ₁₀	2321	124		18,8	50,1		302	94,2		47,8	
Sevilla (Španělsko)	město	PM ₁₀	277	4,76					28	6,5		2,45	54
		PM _{2,5}		392	7,26	1152	126		924	25		7,19	
Brownfields (Anglie)	vesnice	TSP	260	30	0,6				63	6	0,1	2	26
Vídeň (Rakousko)	vesnice	TSP	189	17		20			18	33		9	55
McMurdo (Antarktida)	pozadí	PM ₁₀		1				0,2	2				56

PM₁₀ – částice s aerodynamickým průměrem menším než 10 µm; PM_{2,5} – částice s aerodynamickým průměrem menším než 2,5 µm; TSP – celkový aerosol (total suspended particle)

principu kondenzace vodní páry na částicích aerosolu^{66,67}, Venturiho skrubru⁶⁸ nebo elektrostatického zachytu⁶⁹. Kolektory byly aplikovány jak pro analýzu kovů, tak také

síranů, dusičnanů, dusitanů a NH₄⁺. Kolektory pracují s vysokou účinností zachytu částic dosahující až 99 % a jsou vhodné pro automatickou kontinuální analýzu např.

Tabulka IV
Výhody a nevýhody různých typů detekce

Detekce	Výhody	Nevýhody
AAS	selektivita, ekonomicky nenáročný provoz, nízké LOD	nelze provádět simultánní víceprvkovou analýzu a analýzu iontových forem
AFS	selektivita, nízké LOD, široký lineární rozsah, jednoduchost, nízká cena instrumentace a ekonomicky nenáročný provoz	nelze provádět simultánní víceprvkovou analýzu a analýzu iontových forem
ICP-OES ICP-MS	rychlá, víceprvková analýza s extrémně nízkými LOD pro ICP-MS, malá spotřeba vzorku, široký lineární rozsah	vysoké pořizovací a provozní náklady, tvorba polyatomových iontů (pro ICP-MS), spektrální interference v argonové plazmě (pro ICP-OES)
UV/VIS	levná, jednoduchá a rychlá	vysoké LOD, nelze provádět simultánní víceprvkovou analýzu
CL	nízké LOD, široký lineární rozsah, automatizace, jednoduchost a nízká cena instrumentace	nízká selektivita, nelze provádět simultánní víceprvkovou analýzu
NAA	stanovení více prvků, nízké LOD	vysoké pořizovací náklady, nelze využít pro analýzu iontových forem
SV	nízké LOD, selektivita, stanovení iontových forem	použití speciálně modifikovaných elektrod
EDXRF	rychlá, víceprvková analýza, malá spotřeba vzorku	vysoké LOD
S-XRF	malý signál pozadí, nízké LOD	omezený počet urychlovačů

LOD – limit detekce; AFS – atomová fluorescenční spektrometrie; ICP-OES – optická emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem; ICP-MS – hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem; UV/VIS – spektrometrie ve viditelné a ultrafialové oblasti; CL – chemiluminiscence; NAA – neutronová aktivační analýza; SV – stripovací voltametrie; EDXRF – energiově disperzní RTG-fluorescenční spektroskopie; S-XRF – synchrotronem indukovaná RTG-fluorescence

ve spojení s iontově-výměnnou chromatografií (IEC). Kolektor pracující na principu kondenzace vodní páry byl použit pro analýzu ceritých iontů na částicích submikrometrových velikostí⁷⁰. Ve vodě rozpustný chrom obsažený v aerosolu byl stanoven po záchytu kolektorem metodou spektroskopie ve VIS-oblasti, využívá se tvorby komplexu s difenylkarbazidem (DPC). Postup je určen pro mobilní analýzu v on-line provedení s časovým rozlišením 15 s (cit.⁷¹). Iontovou chromatografií ve spojení s kolektorem byly stanoveny v aerosolu sodík, vápník a draslík⁷². Kolektorem na principu Venturiho skrubru je zachyceno olovo na aerosolu s následným on-line stanovením *in-situ* metodou anodické rozpouštěcí voltametrie⁶⁸.

On-line techniky využívající buzení v plazmatu s optickou detekcí byly použity pro stanovení Be, Co, Cd a Pb (cit.⁷³). Optická emisní spektroskopie v kombinaci s kapacitně vázaným plazmatem umožňuje on-line stanovení Cr, Fe, Co, Mg, Ni, Cd a Pb ve vzduchu, které vznikají při spalovacích procesech⁷⁴.

Systém zvaný „plasma source monitor“ (PSM) byl vyvinut pro kontinuální *in-situ* monitorování částic v reálném čase. Výhody jsou následující: přímé vzorkování bez úpravy vzorku, kontinuální monitorování v reálném čase, vysoká citlivost, simultánní vícekanálová detekce, mobilita, nízké pořizovací a provozní náklady, kontinuální chod bez zásahu, všestranné použití v environmentálním monitorování⁷⁵. Tabulka V uvádí přehled on-line technik.

3.2. Stanovení

Analytická chemie nabízí pestrou paletu technik pro stanovení kovů. Z toxikologického hlediska je důležité znát nejenom celkový obsah prvku, ale také jeho jednotlivé formy⁷⁶. V analýze kovů na aerosolu při off-line uspořádání se používají techniky shrnuté v tab. VI. U AAS technik se používá atomizace v plameni (FAAS) nebo elektrotermicky (ETAAS). Pro rutinní monitorování se v současné době často používají AFS, RTG-fluorescenční spektroskopie úplného odrazu (TXRF), ICP-OES a ICP-MS (cit.⁷⁷).

AAS se používá jako doplněk k metodám RTG-fluorescence (XRF) a k metodě „protony indukované RTG-emise“ (PIXE). Zlepšení přinesla Zeemanova korekce pozadí, která podstatně omezila vliv spektrálních interferencí. Průtoková analýza pro on-line prekoncentraci přispěla také k vylepšení metody. Využívají se jak technika FAAS, tak ETAAS, při níž se nemusí filtr rozkládat na mokré nebo suché cestě⁶¹.

Výsledky dosažené metodami ICP-MS a voltametrie pro stanovení Zn, Cd, Pb, Cu, Ni a As ve frakci PM₁₀ jsou porovnatelné⁷⁸. Výhodou voltametrie oproti ICP-MS jsou menší pořizovací a provozní náklady a snadná automatizace.

Příkladem přímého stanovení kovů na exponovaných filtrech je analýza laserovou ablací s ICP ionizací a MS detekcí. K odběru byl použit křemenný filtr. Tato metoda

Tabulka V
On-line techniky používané v analýze kovů na aerosolu

Kov(y)	Vzorkovací zařízení	Detekce	Lit.
Be, Cd, Co, Pb	nasávání vzduchu přes křemennou trubičku	ICP-AES	73
Cd, Co, Cr, Fe, Mg, Ni, Pb	nasávání vzduchu do zmlžovače	CMP-OES	74
Cr	SJAC	UV/VIS	71
Ce	VCACS	FL	70
Pb	Venturiho aparatura	SV	68
Cu, Mn, Mg, Ag, Hg, Zn, Cd, Ba, Be, Cr	nasávání vzduchu do zmlžovače	PSM	75
Na, Ca, K	PILS	CD	72

ICP-AES – atomová emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem; CMP-OES – kapacitně vázaná mikrovlnná plazma s optickou emisní spektrometrií; SJAC – „steam-jet aerosol collector“; VCACS – „vapor condensation-based aerosol collection system“ – sběr aerosolu založený na kondenzaci par; FL – fluorescence; PILS – „particle-into-liquid sampler“ – vzorkovač zachycující částice do kapaliny; CD – vodivostní detekce

má výhodu v tom, že odpadá úprava vzorku před analýzou. Současně byla provedena atomová spektrometrie s netermickou excitací v grafitovém atomizátoru (FANES), kdy je vzorek prosáván přes grafitovou trubičku a rovnou atomizován⁷⁹.

Detekce UV/VIS se používá ve spojení s HPLC s post-kolonovou reakcí s činidly jako např. 4-(2-pyridylazo)resorcinol (PAR) nebo DPC (cit.^{80–83}).

Mezi nedestruktivní techniky patří EDXRF, TXRF, S-XRF, PIXE (cit.⁸⁴). Za účelem zlepšení detekčního limitu a odstranění efektů matrice u metody EDXRF byla provedena její modifikace. Modifikovaná metoda využívá celkového odrazu na plochu vzorku tzv. TXRF. I přes výhody oproti EDXRF se nepoužívá moc často, ale očekává se, že se význam TXRF z důvodů nízkých nákladů bude zvyšovat. PIXE se liší od předešlých technik v excitačním zdroji pro produkci fluorescence. Filtr je bombardován vysoce energetickými protony za vzniku charakteristického RTG-záření, které je detegováno. Metoda se používá pro analýzu velmi malých množství vzorků ve spojení s impaktory nebo filtry^{37,58,85}.

Metody popsané v předešlém textu poskytují informaci o průměrném obsahu kovů na částicích jako celku. Naproti tomu existují i techniky, které přináší informaci o složení jednotlivých částic. Mezi takové patří techniky aerosolová hmotnostní spektrometrie s analyzátozem doby letu (ATOFMS) nebo elektronová mikroskopie. Technika ATOFMS je využívána pro kvalitativní analýzu složení aerosolových částic, stanovení velikostní distribuce a distribuce iontových forem kovů na částicích^{97–99}. Nevýhodou však je, že neposkytuje kvantitativní informaci o chemickém složení. ATOFMS se používá v biologických, průmyslových a environmentálních aplikacích¹⁰⁰. ATOFMS v reálném čase byla použita pro *in-situ* analýzu chemického složení částic dostávajících se do ovzduší z ohňostrojí, kde byly identifikovány draslík, hliník, hořčík, baryum

a olovo¹⁰¹. Při on-line charakterizaci automobilových emisí byly identifikovány Pb, Pt, Ca, Na, Ce a K (cit.^{102,103}).

Elektronová mikroskopie⁵⁷ poskytuje informaci o morfologii, elementárním složení a zdroji částice. Nachází uplatnění v atmosférické aerosolové chemii a v kategorizaci zdrojů, nevýhodou je časová náročnost. Stejně jako předešlá metoda neposkytuje elektronová mikroskopie kvantitativní informaci⁶⁰.

3.3. Biomonitorování

Techniku biomonitorování lze označit za metodu pasivního vzorkování a používá se jako levnější alternativa běžného aktivního monitorování. Na rozdíl od aktivních metod zde vystupují v roli odběrového média rostliny např. tilandsie šedá (*Tillandsia usneoides*), oleandr (*Nerium oleander*), „hongkongská orchidej“ (*Bauhinia blakeana*), dub (*Quercus ilex*) nebo borovice^{54,104–108}. Používají se také lišejníky^{109,110} a mechy¹¹¹, protože mají dobrou absorpční kapacitu pro Cd, Co, Cu, Cr, Pb, V a Zn (cit.¹¹²). Biologická matrice je po expozici rozložena HNO₃, H₂O₂, HF nebo HClO₄ v mikrovlnné peci a obsahy kovů jsou stanoveny pomocí ICP-MS, ICP-AES, NAA, FAAS nebo ETAAS (cit.^{111–114}).

Byla nalezena korelace mezi obsahem Cu a Fe v PM₁₀ a v listech oleandru⁵⁴. Výsledky analýzy PM₁₀ a biomonitorování s dubem podél rušné silnice a parku ukázaly, že Ba, Cr, Fe, Mn, Pb a Zn jsou hlavními polutanty emitovanými motorovými vozidly¹⁰⁸. Lišejníky byly použity při stanovení kovů na lokalitách s přirozeným výskytem kovů v ovzduší, např. Alpy, Himaláje¹¹⁵.

Tabulka VI
Přehled off-line technik používaných v analýze kovů na aerosolu

Kov(y)	Vzorkovací zařízení nebo frakce	Odběrové médium	Rozklad filtru	Detekce	Lit.
Pb	9-st. KI	NCF	Přímé stanovení	ETAAS	61
Na, K, Zn, Fe, Pb	HV	GFF	HNO ₃ , HClO ₄	FAAS	19
Cd, Ni, Mn, Pb, Fe, Zn, Cr, Cu	VI, PM _{2.5} , PM ₁₀	QFF	HNO ₃ při 200 °C	FAAS	62
Fe, Pb, Zn, Cu, Mg, Mn	TSP	QFF	HNO ₃ při 250 °C	FAAS	86
Hg, Cd, Pb, Ni, As	LV, PM ₁₀	GFF	–	AAS	15
Cd, Cu, Ni, Zn, Mn, Pb	HV, KI	GFF	HNO ₃ a HCl v ultrazvuku	FAAS, ETAAS	63
Mn, Co, Cd, Zn, Ti, V, Ni, Ba, Cu, Cr, Mo, Sr, Fe, Mg, Pb, Ca, Na, Al, K	PM _{2.5} , PM ₁₀	PTFE	HNO ₃ a HCl mikrovlny při 175°C	ICP-AES	53
Cd, Cr, Sr, Cu, Mn, Pb, Mg, Ca	LV	QFF	Přímé stanovení	LA-ICP-MS	79
Cr	impinger	KOH	Separace na silikagelu, prekoncentrace APDC	ICP-MS	87
Cr, Zn, Pb, Cd, Ni, Mn, Fe	cyklón, PM ₁₀	QFF	HNO ₃	ICP-AES	88
Ag, Al, As, Ba, Be, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, Pb, Sb, Se, Sn, Sr, Te, Ti, Tl, V, Zn, Zr	KI	GFF	–	ICP-AES	89
As, Ba, Be, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Sb, Se, Ti, V, Co, Mn, Zn, Fe	TSP, PM ₁₀	GFF	HNO ₃ , HClO ₄ mikrovlny při 270°C	ICP-AES, ICP-MS	43
As, Co, Cu, Cd, Cr, Mn, Ni, V, Zn, Fe, Pb	LV, TSP, PM ₁₀ a PM _{2.5}	PTFE, ZFF, QFF	HNO ₃ , H ₂ O ₂ a HF (celkový obsah)	ICP-MS	65
As, Co, Cu, Cd, Cr, Mn, Ni, V, Zn, Fe, Pb	LV, TSP, PM ₁₀ a PM _{2.5}	PTFE, ZFF, QFF	voda (ve vodě rozpustné kovy)	ICP-MS	65
Cu, Cr, Pb, Ni, Zn	RI, TSP	PTFE	HNO ₃	ICP-MS	64
Na, Mg, Al, K, Ti, V, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Rb, Sb, Cd, Cs, Ba, Pb	PM _{2.5}	PTFE	HNO ₃ , HF a H ₃ BO ₃ , mikrovlny při 200°C	ICP-MS	90
Na ⁺ , K ⁺ , Mg ²⁺ , Ca ²⁺	HV, PM ₁₀	PTFE	voda, IEC	ELC	42
Na ⁺ , K ⁺ , Mg ²⁺ , Ca ²⁺	MOUDI	PTFE	voda, IEC	ELC	91
Zn, Cd, Pb, Cu, Ni, As	LV, PM ₁₀	QFF	HNO ₃ , H ₂ O ₂ mikrovlny při 220°C	SV	78
Cu ²⁺ , Ni ²⁺ , Zn ²⁺ , Co ²⁺ , Pb ²⁺ , Fe ²⁺	HV	GFF	HNO ₃ v ultrazvuku nebo mikrovlny, IEC	UV/VIS	80
Cr	LV	GFF	NaOH, prekoncentrace na anexu	UV/VIS	81
Cu ²⁺ , Ni ²⁺ , Zn ²⁺ , Co ²⁺ , Mn ²⁺ , Cd ²⁺ , Pb ²⁺ , Fe ³⁺	HV, PM ₁₀	QFF	HNO ₃ , mikrovlny a HPIC	UV/VIS	82

ELC – elektrochemická detekce; APDC – pyrolidin dithiokarbamat amonný; MOUDI – „micro-orifice uniform deposit impactor“; HV – vysoko-objemové čerpadlo; KI – kaskádový impaktor; NCF – nitrocelulosový filtr; GFF – filtr ze skelných vláken; VI – virtuální impaktor; QFF – filtr z křemenných vláken; LV – nízkoobjemové čerpadlo; PTFE – teflonový filtr; ZFF – teflonový (ze fluoru) filtr; RI – rotující impaktor; HPIC – vysoko-účinná iontová chromatografie; PSF – polystyrenový filtr

Tabulka VI
Pokračování

Kov(y)	Vzorkovací zařízení nebo frakce	Odběrové médium	Rozklad filtru	Detekce	Lit.
K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Rb, Sr, Zr, Pb	KI, PM ₁₀ , PM _{2.5}	QFF	HNO ₃ , HF a H ₂ O ₂ , tlakový rozklad	TXRF	92
K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Pb	PM _{10-2.5} a PM _{2.5}	PTFE	–	PIXE	93
K, Ca, Ti, Mn, Fe, Cu, Zn, Ga, Rb, Sr, Pb	KI	PTFE	–	EDXRF	24
Na, Al, K, Ca, Ti, V, Cr, Ni, Mn, Fe, Cu, Yn, Ga, Hg, As, Pb, Se, Rb, Sr, Yr, Y	PM ₁₀	PTFE	–	PIXE, XRF	30
Na, Mg, Al, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, As, Se, Sr, Zr, Mo, Ba, Pb	2-st. „streaker“	–	–	PIXE	94
Ca, Ti, V, Cu, Al, Na, Mg, Mn, In, K, Cu, Zn, W, Au, Ga, As, Sb, Se, Cr, Fe, Co, Ni, Ag, Zn, Hg, Sb	HV	PSF	–	NAA	95
As, Mo, Cd, Sb, Sn, Ca, Fe, Se, Cr, Ba, Ni, Zn	HV	GFF	–	NAA	96

ELC – elektrochemická detekce; APDC – pyrolidin dithiokarbamat amonný; MOUDI – „micro-orifice uniform deposit impactor“; HV – vysoko-obъемové čerpadlo; KI – kaskádový impaktor; NCF – nitrocelulosový filtr; GFF – filtr ze skelných vláken; VI – virtuální impaktor; QFF – filtr z křemenných vláken; LV – nízkoobjemové čerpadlo; PTFE – teflonový filtr; ZFF – teflonový (ze fluor) filtr; RI – rotující impaktor; HPIC – vysoko-účinná iontová chromatografie; PSF – polystyrenový filtr

4. Závěr

Chemické složení aerosolu je značně variabilní a je odvislé od zdrojů, meteorologických charakteristik a posuzované lokality. Stanovení iontových forem kovů a velikostní distribuce aerosolu přispívají k identifikaci zdrojů znečištění ovzduší a z toxikologického hlediska k hodnocení zdravotních účinků aerosolů, protože potenciálně toxické kovy se nachází zejména v jemné frakci částic.

Analýza iontových forem kovů v ovzduší se dnes rozvíjí spolu s on-line analýzou v reálném čase, zatím však stále převažují off-line techniky na stanovení celkového obsahu kovu.

Autoři tímto děkují za podporu v rámci Výzkumného záměru Ústavu analytické chemie AVČR č. AV0 Z40310501 a v rámci grantu Grantové agentury AVČR č. A400310505.

LITERATURA

- Dulka J. J., Risby T. H.: *Anal. Chem.* 48, 640A (1976).
- <http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp7.pdf>, staženo 13. září 2007.
- <http://monographs.iarc.fr/ENG/Classification/index.php>, staženo 6. prosince 2007.
- Council Directive 1999/30/EC of 22 April 1999 rela-

ting to limit values for sulphur dioxide, nitrogen dioxide and oxides of nitrogen, particulate matter and lead in ambient air.

- <http://epa.gov/air/criteria.html>, staženo 6. prosince 2007.
- Nářízení vlády č. 350/2002 Sb., kterým se stanoví imisní limity a podmínky a způsob sledování, posuzování, hodnocení a řízení kvality ovzduší.
- <http://www.mnp.nl/bibliotheek/rapporten/650010015.pdf>, staženo 6. prosince 2007.
- Brunekreef B., Holgate S. T.: *Lancet* 360, 1233 (2002).
- Alvarez F. F., Rodriguez M. T., Espinosa A. J. F., Daban A. G.: *Anal. Chim. Acta* 524, 33 (2004).
- Espinosa A. J. F., Rodriguez M. T.: *Anal. Bioanal. Chem.* 379, 684 (2004).
- Gawel J. E., Ahner B. A., Friedland A. J., Morel F. M. M.: *Nature* 381, 64 (1996).
- Fernandez A. J., Ternero M., Barragan F. J., Jimenez J. C.: *Chemosphere - Global Change Science* 2, 123 (2000).
- Ledoux F., Courcot L., Courcot D., Aboukais A., Puskaric E.: *Atmos. Res.* 82, 633 (2006).
- Lin C. C., Chen S. J., Huang K. L., Lee W. J., Lin W. Y., Liao C. J., Chung H. C., Chiu C. H.: *Environ. Pollut.* 145, 562 (2007).
- Vassilakos C., Veros D., Michopoulos J., Maggos T., O' Connor C. M.: *J. Hazard. Mater.* 140, 389 (2007).

16. Janssen N. A. H., Van Mansom D. F. M., Van Der Jagt K., Harssema H., Hoek G.: *Atmos. Environ.* **31**, 1185 (1997).
17. Shevchenko V., Lisitzin A., Vinogradova A., Stein R.: *Sci. Total. Environ.* **306**, 11 (2003).
18. Al-Momani I. F., Daradkeh A. S., Haj-Hussein A. T., Yousef Y. A., Jaradat Q. M., Momani K. A.: *Atmos. Res.* **73**, 87 (2005).
19. Shaheen N., Shah M. H., Jaffar M.: *Water, Air, Soil Pollution* **164**, 275 (2005).
20. Harrison R. M., Jones M.: *Sci. Total. Environ.* **168**, 195 (1995).
21. Bilos C., Colombo J. C., Skorupka C. N., Presa M. J. R.: *Environ. Pollut.* **111**, 149 (2001).
22. Fang G. C., Wu Y. S., Lin J. B., Lin C. K., Rau J. Y., Huang S. H.: *Chemosphere* **63**, 1912 (2006).
23. Wang X., Sato T., Xing B.: *Chemosphere* **65**, 2440 (2006).
24. Gatari M., Bomanl J., Maina D.: *X-Ray Spectrom.* **34**, 118 (2005).
25. Deng W. J., Louie P. K. K., Liu W. K., Bi X. H., Fu J. M., Wong M. H.: *Atmos. Environ.* **40**, 6945 (2006).
26. Allen A. G., Nemitz E., Shi J. P., Harrison R. M., Greenwood J. C.: *Atmos. Environ.* **35**, 4581 (2001).
27. Moreno T., Querol X., Alastuey A., Minguillon M. C., Pey J., Rodriguez S., Miro J. V., Felis C., Gibbons W.: *Atmos. Environ.* **41**, 913 (2007).
28. Wang Y., Zhuang G., Xu C., An Z.: *Atmos. Environ.* **41**, 417 (2007).
29. Ahmed F., Ishiga H.: *Atmos. Environ.* **40**, 3835 (2006).
30. Carvacho O. F., Trzepla-Nabaglo K., Ashbaugh L. L., Flocchini R. G., Melin P., Celis J.: *Atmos. Environ.* **38**, 5349 (2004).
31. Dutkiewicz V. A., Qureshi S., Husain L., Schwab J. J., Demerjian K. L.: *Atmos. Environ.* **40**, S347 (2006).
32. Morawska L., Zhang J. J.: *Chemosphere* **49**, 1045 (2002).
33. Kleeman M. J., Schauer J. J., Cass G. R.: *Environ. Sci. Technol.* **34**, 1132 (2000).
34. Huang X., Olmez I., Aras N. K., Gordon G. E.: *Atmos. Environ.* **28**, 1385 (1994).
35. Harrison R. M., Tilling R., Romero M. S. C., Harrad S., Jarvis K.: *Atmos. Environ.* **37**, 2391 (2003).
36. Hien P. D., Binh N. T., Truong Y., Ngo N. T., Sieu L. N.: *Atmos. Environ.* **35**, 2669 (2001).
37. Wroble A., Rokita E., Maenhaut W.: *Sci. Total. Environ.* **257**, 199 (2000).
38. Kumar A. V., Patil R. S., Nambi K. S. V.: *Atmos. Environ.* **35**, 4245 (2001).
39. Fang G. C., Chang C. N., Wu Y. S., Fu P. P. C., Yang C. J., Chen C. D., Chang S. C.: *Atmos. Environ.* **36**, 1921 (2002).
40. Ragosta M., Caggiano R., D'Emilio M., Macchiato M.: *Atmos. Environ.* **36**, 3071 (2002).
41. Gonzalez B. E., Andrade-Garda J. M., Serrano-Velasco E., Lopez-Mahia P.: *Sci. Total. Environ.* **196**, 131 (1997).
42. Chen J. S., Hsieh L. T., Tsai C. C., Fang G. C.: *Chemosphere* **53**, 29 (2003).
43. Kim K. H., Lee J. H., Jang M. S.: *Environ. Pollut.* **118**, 41 (2002).
44. Mori I., Nishikawa M., Tanimura T., Quan H.: *Atmos. Environ.* **37**, 4253 (2003).
45. Salam A., Bauer H., Kassim K., Ullah S. M., Puxbaum H.: *Atmos. Environ.* **37**, 2517 (2003).
46. Sharma V. K., Patil R. S.: *Environ. Technol.* **13**, 1043 (1992).
47. Khillare P. S., Balachandran S., Meena B. R.: *Environ. Monit. Assess.* **90**, 1 (2004).
48. Smith D. J. T., Harrison R. M., Luhana L., Casimiro A. P., Castro L. M., Tariq M. N., Hayat S., Quraishi T.: *Atmos. Environ.* **30**, 4031 (1996).
49. Sohrabpour M., Mirzaee H., Rostami S., Athari M.: *Environ. Int.* **25**, 75 (1999).
50. Pirrone N., Keeler G. J., Warner P. O.: *Sci. Total. Environ.* **162**, 43 (1995).
51. Borbely K. I., Koltay E., Szabo G. Y., Bozo L., Tar K.: *J. Aerosol. Sci.* **30**, 369 (1999).
52. Var F., Narita Y., Tanaka S.: *Atmos. Environ.* **34**, 2755 (2000).
53. Kim K. H., Choi G. H., Kang C. H., Lee J. H., Kim J. Y., Youn Y. H., Lee S. R.: *Atmos. Environ.* **37**, 753 (2003).
54. Espinosa A. J. F., Oliva S. R.: *Chemosphere* **62**, 1665 (2006).
55. Horvath H., Kasahara M., Pesava P.: *J. Aerosol. Sci.* **27**, 417 (1996).
56. Mazzera D. M., Lowenthal D. H., Chow J. C., Watson J. G., Grubisic V.: *Atmos. Environ.* **35**, 1891 (2001).
57. Willeke K., Baron P. A. (ed.): *Aerosol Measurement: Principles, Techniques and Applications*. Van Nostrand Reinhold, New York 1992.
58. Spurny K. R.: *Analytical Chemistry of Aerosols*. Lewis Publishers, USA 1999.
59. Chow J. C.: *J. Air Waste Manage. Assoc.* **45**, 320 (1995).
60. McMurry P. H.: *Atmos. Environ.* **34**, 1959 (2000).
61. Low P. S., Hsu G. J.: *Fresenius' J. Anal. Chem.* **337**, 299 (1990).
62. Fang G. C., Chang C. N., Chu C. C., Wu Y. S., Fu P. P. C., Chang S. C., Yang I. L.: *Chemosphere* **51**, 983 (2003).
63. Voutsas D., Samara C.: *Atmos. Environ.* **36**, 3583 (2002).
64. Sabin L. D., Lim J. H., Venezia M. T., Winer A. M., Schiff K. C., Stolzenbach K. D.: *Atmos. Environ.* **40**, 7528 (2006).
65. Karthikeyan S., Joshi U. M., Balasubramanian R.: *Anal. Chim. Acta* **576**, 23 (2006).
66. Khlystov A., Wyers G. P., Slanina J.: *Atmos. Environ.* **29**, 2229 (1995).
67. Liu S., Dasgupta P. K.: *Microchem. J.* **62**, 50 (1999).
68. Belostotsky I., Gridin V. V., Schechter I., Yarnitzky C. N.: *Anal. Chim. Acta* **429**, 215 (2001).
69. Liu S., Dasgupta P. K.: *Anal. Chem.* **68**, 3638 (1996).

70. Poruthoor S. K., Dasgupta P. K.: *Anal. Chim. Acta* 361, 151 (1998).
71. Khlystov A., Ma Y.: *Atmos. Environ.* 40, 8088 (2006).
72. Weber R. J., Orsini D., Daun Y., Lee Y. N., Kotz P. J., Brechtel F.: *Aerosol. Sci. Tech.* 35, 718 (2001).
73. Nore D., Gomes A. M., Bacri J., Cabe J.: *Spectrochim. Acta, Part B* 48, 1411 (1993).
74. Seelig M., Broekaert J. A. C.: *Spectrochim. Acta, Part B* 56, 1747 (2001).
75. Belostotsky I., Gridin V. V., Schechter I., Yarnitzky C. N.: *Anal. Chem.* 72, 1672 (2000).
76. Gomez V., Callao M. P.: *Trends Anal. Chem.* 25, 1006 (2006).
77. Smichowski P., Gomez D., Polla G.: *Curr. Anal. Chem.* 1, 373 (2005).
78. Buzica D., Gerboles M., Borowiak A., Trincherini P., Passarella R., Pedroni V.: *Atmos. Environ.* 40, 4703 (2006).
79. Ludke C., Hoffmann E., Skole J.: *Fresenius J. Anal. Chem.* 350, 272 (1994).
80. Rahmalan A., Abdullah M. Z., Sanagi M. M., Rashid M.: *J. Chromatogr., A* 739, 233 (1996).
81. Samanta G., Boring C. B., Dasgupta P. K.: *Anal. Chem.* 73, 2034 (2001).
82. Bruno P., Caselli M., de Gennaro G., Ielpo P., Ladisa T., Placentino C. M.: *Chromatographia* 64, 537 (2006).
83. Wang J., Ashley K., Marlow D.: *Anal. Chem.* 71, 1027 (1999).
84. Wilson W. E., Chow J. C., Claiborn C., Fusheng W., Engelbrecht J., Watson J. G.: *Chemosphere* 49, 1009 (2002).
85. Kasahara M., Choi K. C., Takahashi K.: *Atmos. Environ.* 24A, 457 (1990).
86. Fang G. C., Wu Y. S., Huang S. H., Rau J. Y.: *Chemosphere* 56, 509 (2004).
87. Li Y., Pradhan N. K., Foley R., Low G. K. C.: *Talanta* 57, 1143 (2002).
88. Karar K., Gupta A. K.: *Atmos. Res.* 81, 36 (2006).
89. Brewer R., Belzer W.: *Atmos. Environ.* 35, 5223 (2001).
90. Kulkarni P., Chellam S., Flanagan J. B., Jayanty R. K. M.: *Anal. Chim. Acta* 599, 170 (2007).
91. Chen S. J., Hsieh L. T., Kao M. J., Lin W. Y., Huang K. L., Lin C. C.: *Atmos. Environ.* 38, 5925 (2004).
92. John A. C., Kuhlbusch T. A. J., Fissan H., Schmidt K. G.: *Spectrochim. Acta, Part B* 56, 2137 (2001).
93. Saliba N. A., Kouyoumdjian H., Roumie M.: *Atmos. Environ.* 41, 6497 (2007).
94. Mazzei F., Lucarelli F., Nava S., Prati P., Valli G., Vecchi R.: *Atmos. Environ.* 41, 5525 (2007).
95. Dams R.: *Anal. Chem.* 42, 861 (1970).
96. Lambert J. P. F., Wilshire F. W.: *Anal. Chem.* 51, 1346 (1979).
97. Ziemann P. J.: *Trends Anal. Chem.* 17, 322 (1998).
98. Wood S. H., Prather K. A.: *Trends Anal. Chem.* 17, 346 (1998).
99. Noble C. A., Prather K. A.: *Environ. Sci. Technol.* 30, 2667 (1996).
100. Prather K. A., Nordmeyer T., Salt K.: *Anal. Chem.* 66, 1403 (1994).
101. Liu D. Y., Rutherford D., Kinsey M., Prather K. A.: *Anal. Chem.* 69, 1808 (1997).
102. Silva P. J., Prather K. A.: *Environ. Sci. Technol.* 31, 3074 (1997).
103. Spencer M. T., Shields L. G., Sodeman D. A., Toner S. M., Prather K. A.: *Atmos. Environ.* 40, 5224 (2006).
104. Carreras H. A., Pignata M. L., Saldiva P. H. N.: *Atmos. Environ.* 40, 7824 (2006).
105. Bosco M. L., Varrica D., Dongarra G.: *Environ. Res.* 99, 18 (2005).
106. Figueiredo A. M. G., Nogueira C. A., Saiki M., Milian F. M., Domingos M.: *Environ. Pollut.* 145, 279 (2007).
107. Lau O. W., Luk S. F.: *Atmos. Environ.* 35, 3113 (2001).
108. Monaci F., Moni F., Lanciotti E., Grechi D., Bargagli R.: *Environ. Pollut.* 107, 321 (2000).
109. Cloquet C., Carignan J., Libourel G.: *Atmos. Environ.* 40, 574 (2006).
110. Garty J., Tomer S., Levin T., Lehr H.: *Environ. Res.* 91, 186 (2003).
111. Fernandez J. A., Aboal J. R., Real C., Carballeira A.: *Atmos. Environ.* 41, 2098 (2007).
112. Lee C. S. L., Li X., Zhang G., Peng X., Zhang L.: *Atmos. Environ.* 39, 397 (2005).
113. Gerdol R., Bragazza L., Marchesini R., Medici A., Pedrini P., Benedetti S., Bovolenta A., Coppi S.: *Atmos. Environ.* 36, 4069 (2002).
114. Anicic M., Frontasyeva M. V., Tomasevic M., Popovic A.: *Environ. Monit. Assess.* 129, 207 (2007).
115. Bergamaschi L., Rizzio E., Giaveri G., Profumo A., Loppi S., Gallorini M.: *Chemosphere* 55, 933 (2004).

M. Vojtěšek^{a,b}, P. Mikuška^a, and Z. Večeřa^a
^a*Institute of Analytical Chemistry, Academy of Sciences of the Czech Republic, Brno* ^b*Faculty of Science, Masaryk University, Brno*: **Occurrence, Sources and Determination of Metals in Air**

Metals in air are predominantly bound to particulate matter. Their occurrence and composition depend on sources which are of natural or anthropogenic origin. Many hazardous metals show harmful effects on human health. The intensity of negative health effects of metals depends on the size distribution of aerosol particles. Examples of methods for the determination of metals in air, especially on-line and off-line techniques, are presented. Determination of metal ions is also discussed.