T A
Č R

Certifikovaná metodika

(Nmet)

Pasivní vzorkování volného ovzduší - certifikovaná metodika

Název organizace:

Masarykova univerzita

Přírodovědecká fakulta

Centrum pro výzkum toxických látek v prostředí

RECETOX

Metodika „Pasivní vzorkování volného ovzduší“ je výsledkem řešení projektu *Vývoj a realizace národní monitorovací sítě pro dlouhodobé sledování obsahu perzistentních organických polutantů ve volném ovzduší České republiky metodou pasivního vzorkování (TB010MZP057) podpořeného TA ČR v rámci programu BETA.*

Centrum pro výzkum toxických látek v prostředí

T A
Č R

T A

Č R

Řešitelský tým projektu:

Prof. RNDr. Jana Klánová, Ph.D.
RNDr. Pavel Čupr, Ph.D.
RNDr. Roman Prokeš, Ph.D.
RNDr. Jana Borůvková, Ph.D.
RNDr. Petra Přibylová, Ph.D.
Prof. RNDr. Ivan Holoubek, CSc.
Mgr. Ondřej Sáňka
Mgr. et Mgr. Mária Chropeňová
Mgr. Ondřej Audy
Mgr. Tereza Kalábová
Mgr. et Mgr. Jiří Kalina
RNDr. Lenka Vaňková, Ph.D.
Mgr. Jana Václavíková.

Výše uvedení členové týmu jsou z Centra pro výzkum toxických látek v prostředí RECETOX, Přírodovědecké fakulty MU - tedy z řešitelského pracoviště projektu.

Tato certifikovaná metodika ***Pasivní vzorkování volného ovzduší*** byla vytvořena s finanční podporou TA ČR v rámci projektu *Vývoj a realizace národní monitorovací sítě pro dlouhodobé sledování obsahu perzistentních organických polutantů ve volném ovzduší České republiky metodou pasivního vzorkování (TB010MZP057).*

Citace: Čupr, P., Prokeš, R., Přibylová, P., Chropeňová, M., Vaňková, L., Kalina, J., Šebková, K., Holoubek, I., Klánová, J.: Pasivní vzorkování volného ovzduší - certifikovaná metodika (Nmet). Masarykova univerzita, RECETOX. RECETOX REPORT No. 547. Říjen 2015.

T A

Č R

Obsah

1 Cíl metodiky 5

2 Popis metodiky 5

2.1. Pasivní vzorkování ovzduší 5

2.1.1 Vzorkovač (popis, údržba) 7

2.1.2 PUF disky (typ, příprava) 8

2.2. Odběr vzorků 9

2.2.1 Výběr lokality a umísťování vzorkovače 9

2.2.2 Instalace a výměna PUF disků 10

2.2.3 Transport exponovaných PUF disků 22

3 Analytické zpracování PUF disků 22

3.1 Polycyklické aromatické uhlovodíky (PAHs) 22

3.2 Polychlorované bifenyly (PCBs), organochlórové pesticidy (OCPs) a polybromované difenylethery (PBDEs) 23

3.3 Perfluorované sloučeniny (PFCs) 23

3.4 Polychlorované dibenzo-p-dioxiny a dibenzofurany (*PCDDs/Fs*) 24

4 Interpretace výsledků 25

4.1 Přepočet výsledků 25

5 Popis novosti a uplatnění metodiky 27

6 Literatura 29

1 Cíl metodiky

Cílem metodiky je zajištění jednotného a co nejekonomičtějšího způsobu odběru, stanovení a interpretace výsledků pro sledované skupiny chemických látek a to pomocí dlouhodobého a kontinuálního monitoringu jejich hladin ve volném ovzduší ČR pomocí pasivních vzorkovačů. Metodika popisuje i formu důležitých vstupních parametrů, které jsou nezbytné pro celkové hodnocení trendů a přesnější interpretaci výsledků. Metodika přispívá k plnění Koncepce monitoringu perzistentních organických polutantů (POPs) a zpracování a využití dat o POPs v ČR a rovněž k implementaci Stockholmské úmluvy o perzistentních organických polutantech. Jedním z požadavků Stockholmské úmluvy je právě hodnocení účinnosti přijatých opatření vedoucích ke snížení výskytu POPs v životním prostředí.

2 Popis metodiky

Metodika má tři na sebe navazující části: Vzorkování ovzduší pasivními vzorkovači, analýza vzorků na obsah sledovaných skupin chemických látek a interpretace získaných výsledků.

Výstupy z metodiky slouží jako podklad pro sledování trendů a hodnocení účinnosti přijatých opatření.

Všechny tři oddíly jsou podrobněji popsány níže.

2.1. Pasivní vzorkování ovzduší

Vývoj nové metody pasivního vzorkování byl inspirován nutností pravidelných a kontinuálních měření koncentrací polutantů v ovzduší na různých lokalitách a v rámci různých monitorovacích studií na všech úrovních od lokálních bodových zdrojů až po kontinentální měřítko [1 – 5]. Pasivní vzorkovače jsou ve svém principu velice jednoduchá zařízení. K odběru vzorku dochází prostřednictvím samovolné difúze stanovované látky do sběrného média. K tomuto procesu dochází v důsledku existence rozdílných chemických potenciálů mezi dvěma médii. Při vzorkování

vzduch samovolně proudí kolem pasivně vystaveného disku, filtru, membrány či jiného média, do něhož se sledovaný polutant zachycuje. Po skončení odběru se toto médium analyzuje a adekvátním přepočtem se hodnotí průměrná koncentrace škodliviny v ovzduší po dobu expozice. K výhodám pasivního vzorkování patří zejména nízká cena zařízení a nízké provozní náklady (není nutná přítomnost obsluhy a zdroje elektrické energie), nehlučnost, a malé nároky na instalaci a technickou údržbu. Přitom poskytují informace o dlouhodobé průměrné úrovni kontaminace, ale nejsou vhodné pro sledování rychlých, nárazových změn znečištění ovzduší. K jejich nevýhodám patří zejména nemožnost exaktního stanovení prošlého objemu a také potenciální možnost ovlivnění průběhu vzorkování environmentálními podmínkami. Mezi hlavní faktory ovlivňující sorpční kinetiku pasivních vzorkovačů patří zejména teplota, rychlost větru a délka expozice. Na odběr vzorků, který je zaměřený na stanovení přítomnosti perzistentních organických polutantů (POPs) je vhodné použít polyuretanovou pěnu (PUF disk).

Vztah mezi množstvím POPs zachycených na PUF disku a jejich koncentrací v ovzduší byl hodnocen také v rámci tohoto projektu TA ČR TB010MZP057. Výsledkem těchto nových kalibračních studií je ověření postupu matematického přepočtu koncentrace polutantů v ng/disk a ng/m^3, který je uveden v kapitole 4.1. Detaily jsou pak prezentovány v navazujících citovaných publikacích [6, 7].

Pasivní vzorkování volného ovzduší s využitím metody PUF disků je levnou screeningovou metodou pro semikvantitativní srovnání různých lokalit s výhodou malé citlivosti ke krátkodobým náhodným změnám koncentrace polutantů. Další výhodou té metody je snadné použití i na těžce dostupných místech nebo použití na celé řadě lokalit současně, což nabízí nové možnosti při přípravě rozsáhlejších monitorovacích kampaní se silnou interpretační hodnotou. Data získána pomocí metody pasivního vzorkování mohou být též porovnána s informacemi získanými metodou aktivního vzorkování [8 – 10].

2.1.1 Vzorkovač (popis, údržba)

Pasivní vzorkovač volného ovzduší se skládá ze dvou nerezových misek o průměru 30 a 24 cm, které jsou připojeny na společnou osku, kde vytvářejí ochrannou komoru pro kruhový disk z polyuretanové pěny (PUF disk). PUF disk je umístěn na společné ose mezi miskami, kde dochází k jeho ochraně proti mokré a suché atmosférické depozici, působení větru, UV záření. Toto umístění rovněž stabilizuje proudění vzduchu kolem PUF disku.

Doba expozice PUF disku závisí na skupině látek, která je předmětem vzorkování a jejich očekávaného rozsahu koncentrací, zpravidla se však pohybuje mezi čtyřmi až dvanácti týdny.

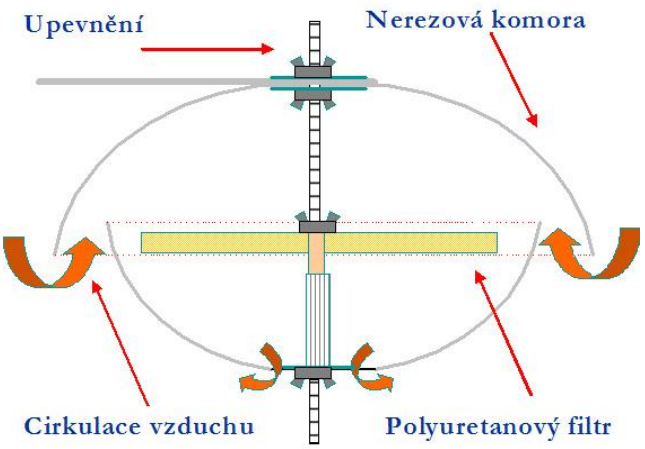


Schéma PUF pasivního vzorkovače ovzduší

Pasivní vzorkovač se skládá z následujících součástí (pořadí na ose shora):

- závěsný háček – zavěšení vzorkovače
- matice a kontramatice – pevná fixace polohy horní misky
- podložka
- horní miska o průměru 30 cm umístěná dnem vzhůru – ochrana PUF disku
- podložka
- matice – upevnění horní misky
- distanční trubička (delší) – vymezení polohy PUF disku pod horní miskou

- podložka
- trubička délky 1,5 cm s nasazeným PUF diskem (připraveno v laboratoři)
- podložka
- distanční trubička (kratší) – vymezení polohy PUF disku nad dolní miskou
- matice– upevnění distančních trubiček před nasazením dolní misky
- podložka
- dolní miska o průměru 24 cm umístěná dnem dolů – kondenzovaná vlhkost může odtékat čtyřmi otvory na dně misky
- podložka
- matice a kontramatice– pevná fixace polohy dolní misky
- pojistný háček – ochrana před případným rozpadem vzorkovače možnými vibracemi za silného větru, zároveň umožňuje jeho fixaci ve svislé poloze (např. upevněním závaží či přichycením k zemi)

Všechny části vzorkovače jsou vyrobeny z nerezové oceli a nevyžadují zvláštní údržbu. Při výměně PUF disku pouze odstraníme nečistoty a povrch misek otřeme etanolem. Před začátkem nové vzorkovací kampaně je nutné pasivní vzorkovač důkladně vyčistit vodou se saponátem a následně etanolem tak, aby se odstranily veškeré nečistoty z jeho povrchu.

2.1.2 PUF disky (typ, příprava)

Pro pasivní vzorkování POPs se jako sorpční médium používají kruhové PUF disky z bílé, nebarvené polyuretanové pěny o hustotě 0,030 g.cm^{-3}, zpěňované bez přídavku mletého vápence (typ T – 3037, výrobce Molitan, a.s., ČR). Jsou kruhového tvaru, tloušťky 15 mm a průměru 150 mm.

PUF disky jsou před expozicí předčištěny extrakcí v Soxhletově extraktoru, 8 hodin v acetonu a 8 hodin v dichlormethanu v případě následné analýzy POPs, 8 hodin v acetonu a 8 hodin v toluenu v případě následné analýzy polychlorovaných dibenzo-p-dioxinů a dibenzofuranů (PCDDs/Fs) a extrakce v acetonu a metanolu je použita v případě perfluorovaných sloučenin (PFCs). Po extrakci jsou disky vysušeny

v digestoři a do jejich středu je umístěna vyčištěná nerezová trubička délky 1,5 cm sloužící k upevnění disku na ose pasivního vzorkovače.

Po vyčištění se PUF disk i se středovou trubičkou zabalí do dvou vrstev hliníkové fólie. Na takto zabalený disk se permanentním voděodolným fixem vyznačí datum a typ čištění (DCM – dichlormethan, TOL – toluen, MET – metanol) a iniciály pracovníka, který čištění prováděl. Takto označený disk se vloží do uzavíratelného polyetylénového sáčku (tzv. zip-lock). PUF disk je uchováván v mrazicím boxu při teplotě -18 °C, nejdéle však po dobu šesti měsíců.

2.2. Odběr vzorků

2.2.1 Výběr lokality a umísťování vzorkovače

Pasivní vzorkovače se zavěšují vždy do svislé polohy větší miskou vzhůru. Pokud se nejedná o speciální vzorkování (např. sledování výškového profilu škodlivin) nebo o požadavek zadavatele měření, zavěšují se pasivní vzorkovače v dýchací zóně člověka, tedy ve výšce 1,5 – 2 m nad terénem. Optimální je instalace pasivního vzorkovače na kovové konstrukci v otevřeném terénu bez významnějších překážek bránících volnému proudění vzduchu kolem vzorkovače.

Ukázky možného umístění pasivního vzorkovače

2.2.2 Instalace a výměna PUF disků

Před samotným odběrem se provede příprava veškerého vzorkovacího materiálu. Pro instalaci pasivního vzorkovače na vybrané lokalitě je nutné připravit:

- čistý pasivní vzorkovač tzn. velká a malá miska, oska, 6x matice, 6x podložka, 2x distanční trubička a pojistný háček
- PUF disk
- odběrový protokol a psací potřeby
- stranový klíč na metrické matice
- transportní lednici
- střičku s etanolem
- papírové ubrousky
- popisovač
- hliníkovou fólii
- rukavice
- GPS přijímač a fotoaparát (v případě instalace na nové lokalitě).

Při instalaci vzorkovače na nové lokalitě je nutné danou lokalitu zaměřit pomocí GPS a nafotit, ideálně ze všech světových stran. Pro instalaci je vhodné využít předem připravenou kovovou konstrukci, případně drát nebo lano.

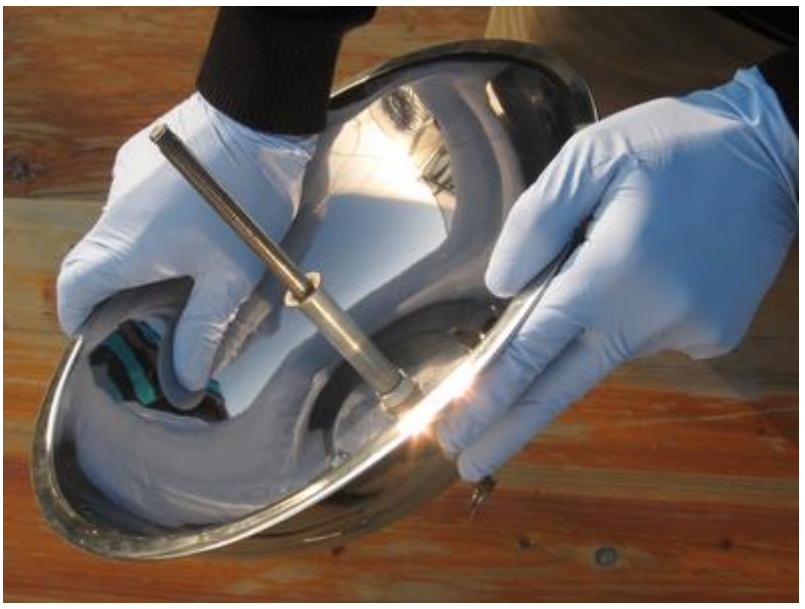
Na vybrané lokalitě sestavíme pasivní vzorkovač podle pořadí popsaného v kapitole 2.1.1. a postupujeme podle bodů 1-7 doplněných o obrazovou prezentací.

Postup instalace i výměny PUF disků se celý provádí za použití gumových rukavic (nitrilových, latexových).

Při zahájení vzorkování postupujeme následovně:

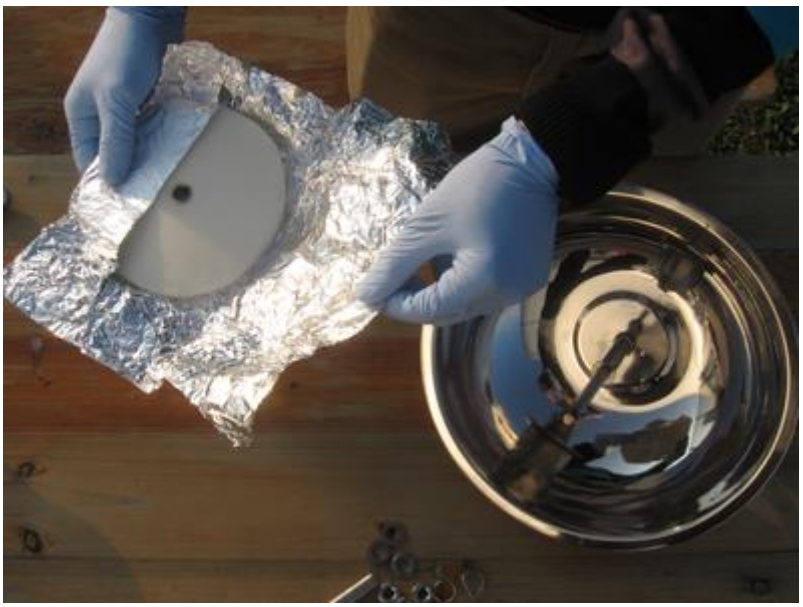
1. Sestavíme horní část vzorkovače: na osku postupně přidáme součásti vzorkovače v tomto pořadí: matice a kontramatice, podložka a horní miska o průměru 30 cm dnem vzhůru, podložka a matice. Všechny matice důkladně utáhneme pomocí stranového klíče.

2. Na osu vzorkovače dále přidáme delší distanční trubičku a podložku.



3. Z transportní lednice vyjmeme uzavíratelný polyetylénový sáček (tzv. zip-lock) se zabaleným neexponovaným PUF diskem, který je určen pro výměnu, a zapíšeme datum čištění disku PUF disku do odběrového protokolu.

4. PUF disk i s nerezovou trubičkou, na níž je nasazen, vybalíme z hliníkové fólie a nasadíme jej na osu vzorkovače. Disk nasazujeme s použitím fólie.

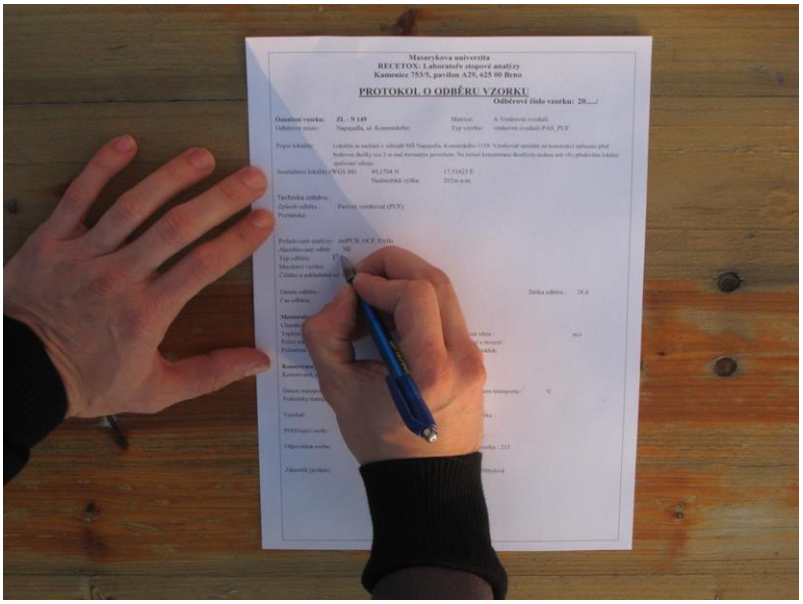


5. Po umístění PUF disku nasuneme na osu vzorkovače podložku a kratší distanční trubičku, poté našroubujeme a dotáhneme klíčem matici upevňující distanční trubičky.

6. Přidáme podložku, nasadíme dolní misku, podložku a celý vzorkovač stáhneme maticí, kontramaticí, utáhneme stranový klíčem.

7. Nasuneme pojistný háček, čímž je sestavení vzorkovače dokončeno. Vzorkovač dále umístíme na lokalitě, viz kapitola 2.2.1.

8. Všechny údaje týkající se vzorkování - identifikace vzorku, datum a čas zahájení vzorkování, popis lokality včetně GPS lokace, meteorologické podmínky, možné ovlivnění odběru - pečlivě zapíšeme do odběrového protokolu.


Masarykova univerzita
RECETOX: Laboratoře stopové analýzy
Kamenice 753/5, pavilon A29, 625 00 Brno

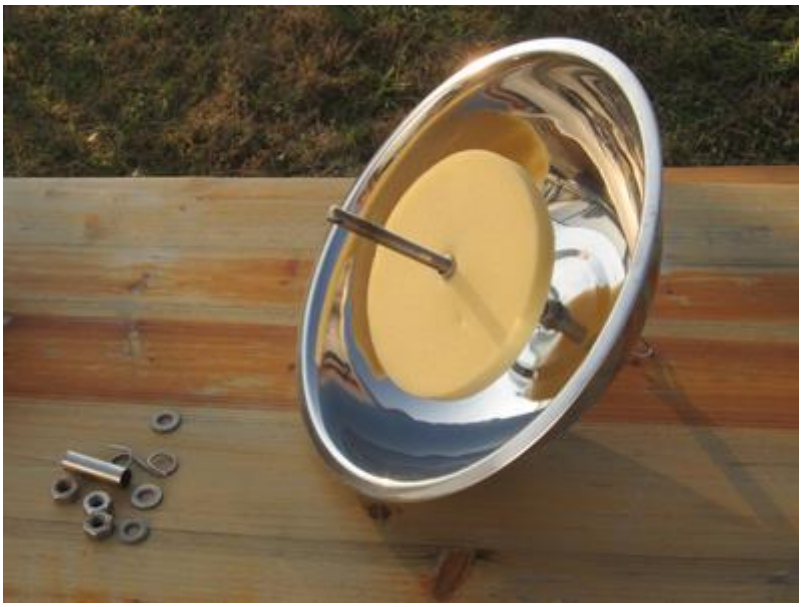
PROTOKOL O ODBĚRU VZORKU

Odběrové číslo vzorku: 20....

Při výměně PUF disku postupujeme následovně:

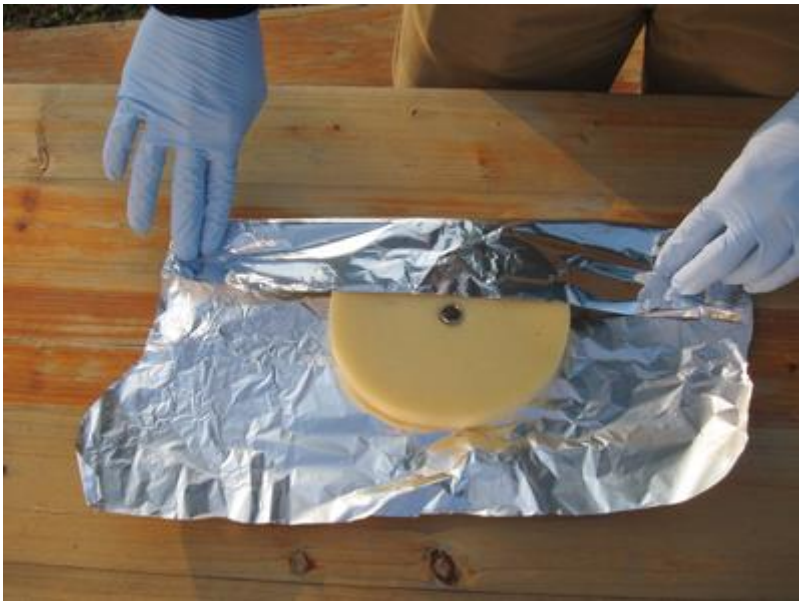
9. Sejmeme vzorkovač ze závěsu, zdola postupně odstraníme pojistný háček, matici, kontramatici (povolíme stranový klíčem) a podložku.
10. Opatrně sejmeme dolní misku tak, aby nedošlo ke kontaktu s diskem.
11. Odstraníme podložku a matici upevňující distanční trubičku.

12. Opatrně sejmeme kratší distanční trubičku a podložku u disku opět tak, aby nedošlo ke kontaktu s diskem



13. Pomocí hliníkové fólie sejmeme PUF disk i se středovou nerezovou trubičkou, na níž je nasazen.

14. PUF disk zabalíme do dvou vrstev hliníkové fólie.



15. Na zabalený PUF disk vyznačíme permanentním voděodolným fixem číslo vzorku, popř. i datum odběru.

16. Popsaný zabalený PUF disk vložíme do uzavíratelného polyetylénového sáčku (tzv. zip-lock) a uložíme do transportní chladničky.

17. PUF disk převezeme do laboratoře k analýze, viz kapitola 2.2.3.

18. Všechny údaje, které mohly ovlivnit vzorkování včetně data a času ukončení odběrů, zapíšeme do odběrového protokolu.

19. Vizuálně zkontrolujeme stav prázdného vzorkovače a před instalací neexponovaného PUF disku odstraníme pomocí papírových ubrousků a etanolu možné nečistoty.

20. Instalaci neexponované PUF disku provedeme podle bodu 3 až 8.

21. V případě ukončení vzorkování převezeme spolu s PUF diskem vzorkovač do laboratoře k důkladnému vyčištění.

2.2.3 Transport exponovaných PUF disků

Po expozici a vyjmutí PUF disku z pasivního vzorkovače se disk i s trubičkou zabalí do dvou vrstev hliníkové fólie, označí (datum, číslo vzorku, název lokality) a vloží do uzavíratelného polyetylénového sáčku (tzv. zip-lock). Takto zabalené disky se transportují do laboratoře v transportní lednici při teplotě cca 5 °C. Po převozu do laboratoře musí být disk až do dalšího zpracování a chemické analýzy uchováván v mrazicím boxu při teplotě -18 °C.

3 Analytické zpracování PUF disků

Laboratorní analýza zpracování PUF disků závisí na typu analyzovaných látek. V následujícím textu je uveden stručný metodický popis pro jednotlivé stanovované skupiny chemických látek. Ke každé sadě vzorků je stejně analyzován procesní blank. Samotné zpracování disků se může lišit v závislosti dle příslušných standardních operačních postupů dané analytické laboratoře. V kapitolách 3.1 až 3.4 je uveden stručný popis analytického zpracování PUF disků, přesný popis je součástí akreditované metodiky.

3.1 Polycyklické aromatické uhlovodíky (PAHs)

Uložený PUF disk z pasivního vzorkovače, obohatíme roztok standardu D-PAH (D-Naftalen, D-Fenantren, D-Perylen) a extrahujeme v dichlormethanu na automatickém extrakčním zařízení Büchi B-811 s programem nastaveným na extrakci horkým rozpouštědlem po dobu 40 minut a promývání rozpouštědlovým kondenzátem 20 minut. Extrakt zahustíme pod proudem dusíku. Jako čistící krok použijeme sloupcovou chromatografii pomocí aktivovaného silikagelu, eluční činidlo dichlormethan a hexan. Po následném zkoncentrování vzorku použitím systému Turbovap vzorky převedeme do minivialek za přídavku nonanu a standardu Terfenylu. Každý vzorek analyzujeme plynovou chromatografií s hmotnostně spektrometrickou detekcí.

3.2 Polychlorované bifenyly (PCBs), organochlórové pesticidy (OCPs) a polybromované difenylethery (PBDEs)

Uložený PUF disk z pasivního vzorkovače obohatíme o roztok standardu PCB (PCB 30 a PCB 185) a 13C standardu PBDEs (BDE 28, 47, 99, 100, 153, 154, 183, 209) a extrahujeme v dichlormethanu na automatickém extrakčním zařízení Büchi B-811 s programem nastaveným na extrakci horkým rozpouštědlem po dobu 40 minut a promývání rozpouštědlovým kondenzátem 20 minut. Extrakt zahustíme pod proudem dusíku. Jako čistící krok použijeme adsorbční kolonovou chromatografii na aktivovaném silikagelu s modifikovanou kyselinou sírovou (eluční činidlo směs dichlormethanu a hexanu v poměru 1:1. Po následném zkoncentrování vzorku pod proudem dusíku vzorky převedeme do minivialek za přídavku nonanu, standardu PCB 121 a 10 (13C BDE 77 a 138). Každý vzorek analyzujeme plynovou chromatografií s hmotnostně spektrometrickou detekcí (PCBs + OCPs) a plynovou chromatografií s vysokorozlišovací hmotnostně spektrometrickou detekcí (PBDEs).

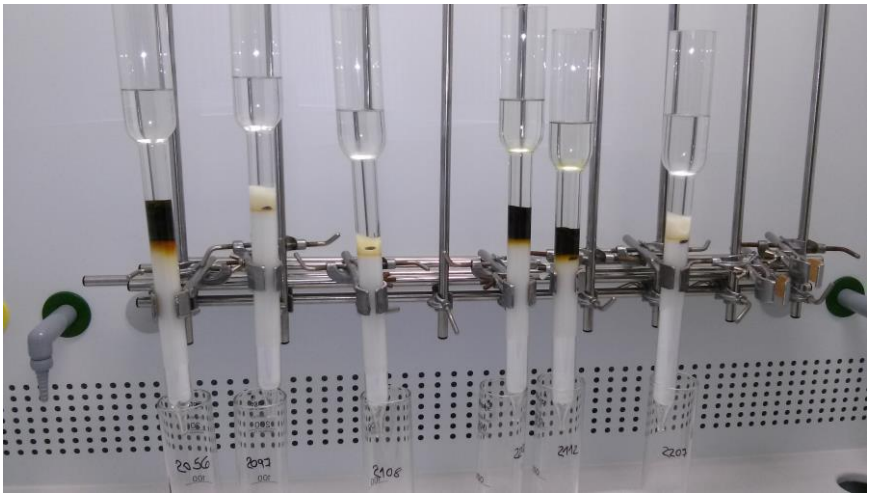
3.3 Perfluorované sloučeniny (PFCs)

Uložený PUF disk z pasivního vzorkovače obohatíme o roztok izotopicky značených standardů M8PFOA/M8PFOS a extrahujeme v metanolu s přídavkem octanu amonného na automatickém extrakčním zařízení Büchi B-811 s programem nastaveným na extrakci horkým rozpouštědlem po dobu 40 minut a promývání rozpouštědlovým kondenzátem 20 minut. Extrakt zahustíme pod proudem dusíku a přidáme 5 mM octanu amonného ve vodě. Zředěný extrakt přečistíme přes nylonový filtr do centrifugační zkumavky. Následuje centrifugace při 4000 rpm po dobu 10 minut. K analýze odebereme do minivialky alikvot 100 µl. Před analýzou přidáme v automatickém dávkovači roztoku směsi izotopicky značených PFCs (MPFBA, MPFHxA, MPFOA, MPFNA, MPFDA, MPFDoDA, MPFHxS, MPFOS, dMeFOSA, dMeFOSE). Vzorek analyzujeme kapalinovou chromatografií s hmotnostně spektrometrickou detekcí.

3.4 Polychlorované dibenzo-p-dioxiny a dibenzofurany (*PCDDs/Fs*)

Uložený PUF disk z pasivního vzorkovače obohatíme o směs izotopicky značených standardů PCDDs/Fs a extrahujeme v toluenu na automatickém extrakčním zařízení Büchi B-811. Extrakt zahustíme pod proudem dusíku. Jako čistící krok použijeme modifikovanou silikagelovou kolonu a uhlíkovou kolonu. Po následném zkoncentrování vzorku pod proudem dusíku vzorky převedeme do minivialek za přídavku standardů.

Automatický extrakční zařízení Büchi B-811



Sloupcová chromatografie

4 Interpretace výsledků

Interpretace výsledků je důležitou a integrální částí celé metodiky a to zejména z důvodu plnění závazků České republiky k Stockholmské úmluvě.

Jejím úkolem je dostatečné hodnocení účinnosti opatření na snížení organických polutantů v životním prostředí. Pokud není monitoring těchto látek dlouhodobý a hlavně kontinuální, požadované informace nepřinese.

Pasivní vzorkovače s diskem na bázi PUF jsou vhodné ke sledování vybraných druhů POPs. Jde zejména o těkavější látky ze skupiny polycyklických aromatických uhlovodíků (PAHs; acenaftylen - pyren), polychlorovaných bifenylů (PCBs), organochlorových pesticidů (OCPs) a jiných sloučenin. Méně těkavé látky (např. vysokomolekulárních PAHs) jsou na PUF disku rovněž zachycovány, avšak v menší míře (sorbované na usazených prachových částicích) ve srovnání s metodou aktivního vzorkování (viz níže metoda přepočtu).

Výsledky projektu byly použity i v publikaci (mezinárodní časopis Atmospheric Environment), která se věnuje hodnocení koncentrace polutantů v ovzduší novou kombinovanou metodou měření pasivními vzorkovači a rozptylového modelování s GIS (Geografický Informační Systém) a je zde prezentován jako vhodný nástroj pro dlouhodobé hodnocení stavu kvality ovzduší [11]. Tento další inovativní přístup lze v rámci této metodiky pasivního vzorkování úspěšně aplikovat v reálných studiích.

4.1 Přepočet výsledků

Přepočet výsledků pasivního vzorkování získaných ve formě hmotnosti polutantu na vzorkovacím médiu za časové období (obvykle v jednotkách ng/PUFdisk za expoziční čas) na výsledky v jednotkách v ng/m^3 byl proveden s využitím fyzikálně-chemického modelu centra *Environment Canada* a také s využitím pilotních kalibračních studií tohoto projektu TA ČR. Tento přepočet přináší interpretační možnost porovnání těchto koncentrací s výsledky měření aktivními vzorkovači. Výsledný postup přepočtu je integrální součástí datového repozitáře Genasis (www.genasis.cz). Model je látkově specifický a zohledňuje meteorologické

charakteristiky po dobu vzorkování (teplota, množství prachových částic v atmosféře a obsah organické složky prachu) [12]. V případě, kdy hodnoty uvedených charakteristik nejsou pro konkrétní měření známy, jsou pro přepočet využity doporučené implicitní (průměrné) hodnoty.

Uvedený model je látkově specifický – tj., pro každý polutant počítá odhad rozdělovacího koeficientu $K_{PUF-AIR}$ mezi vzduchem a vzorkovacím médiem (PUF diskem). Výpočet $K_{PUF-AIR}$ probíhá různým způsobem v závislosti na charakteru látky a očekávané závislosti $K_{PUF-AIR}$ na teplotě. Navíc zohledňuje výpočet $K_{PUF-AIR}$ vlastní hustotu vzorkovacího média.

Dalším krokem, podstatným především pro látky vázané ve větší míře na atmosférické částice, je určení rozdělovacího koeficientu Φ mezi plynnou a prachovou frakcí. Zde jsou vstupními parametry opět teplota, koncentrace PM10 v atmosféře a podíl organické frakce částic (ten je obvykle v korelaci s podílem organického uhlíku). Výpočet je v tomto kroku opět specifický pro různé skupiny látek.

Ve výsledném kroku jsou vypočítané hodnoty $K_{PUF-AIR}$ a Φ použity pro finální výpočet adsorpční funkce (adsorpční křivka čas × hmotnost adsorbovaného polutantu) a odhadu teoretické vzorkovací rychlosti (tj. teoretický objem vzduchu, který projde skrz sběrné médium za jednotku času) za znalosti doby vzorkování (obvykle 28 dnů), objemu (0,210 l) a celkového povrchu (0,0370 m^2) vzorkovacího média, tloušťky adsorpční vrstvy/filmu (5,67 mm) při jeho povrchu a vstupní vzorkovací rychlosti [10].

Klíčovým parametrem celého výpočtu je pak poměr efektivity vzorkování plynné a prachové frakce pasivními vzorkovači značený r. Z pokračujících měření [15] vyplývá, že hodnota r je závislá především na tvaru (kovové) schránky vzorkovače, velikosti otvorů schránky a jejích schopností zpomalovat vzdušné proudění skrze vzorkovací médium. Pro pasivní vzorkovače MONET je dlouhodobě používána hodnota r = 0,1, tedy 10% účinnost vzorkování prachové frakce ve srovnání s plynnou [15].

Výsledná teoretická vzorkovací rychlost se na lokalitách v ČR pohybuje zhruba v rozmezí 4,4 m^3d^{-1} v chladnějším období až po 1,1 m^3d^{-1} v teplejším období pro PCBs a OCPs a 3,7 m^3d^{-1} v chladnějším období až po 0,93 m^3d^{-1} v teplejším období pro PAHs. Hodnota vzorkovací rychlosti je tedy specifická pro polutant, lokalitu a čas a výsledná hodnota vzdušné koncentrace je získána vydělením výsledku z pasivního vzorkování (hmotnost na PUF disk a den) vzorkovací rychlostí (m^3 na PUF disk a den).

Fyzikálně-chemický model je veřejně dostupný pro přepočet ve formě xls šablony [14], podrobnější popis a ověření přesnosti modelu na referenční lokalitě Košetice je obsahem článku [6].

5 Popis novosti a uplatnění metodiky

Zde uvedená metodika pasivního vzorkování volného ovzduší včetně jejího popisu, konstrukčního provedení, detailů její aplikace v reálných odběrech, zpracování odebraných vzorků včetně popisu následných chemických analýz a interpretací výsledků přináší **komplexní nový nástroj pro hodnocení vývoje koncentrací POPs v ČR**. Novost metodiky spočívá právě v komplexnosti všech na sebe navazujících procesů, které jsou popsány v předcházejících kapitolách. Metodika je výstupem dlouhodobého výzkumu Centra.

Metodika popisující princip pasivního vzorkování má široké uplatnění, protože poskytuje přesný návod jak pracovat s pasivním vzorkovačem volného ovzduší využívajícím polyuretanovou pěnu PUF (PUF disk) a je ověřeným a vhodným nástrojem k vytvoření a provozování monitorovací sítě.

Tyto detailní informace o postupu metodického provedení pasivního vzorkování volného ovzduší budou cíleně uplatněny pro plnění Národního implementačního plánu Stockholmské úmluvy v rámci závazků ČR. Konečným uživatelem výsledků použití této metodiky budou především odbory MŽP ČR a odborná veřejnost. Navíc tento princip pasivního vzorkování je doporučovaný pro realizaci Globálního monitoringu POPs. Tato metodika je již nyní aktuálně uvedena

jako nástroj pro hodnocení vývoje hladiny POPs v ovzduší v rámci dokumentu "Koncepce monitoringu perzistentních organických polutantů a zpracování a využití dat o POPs v ČR". Ověřená monitorovací síť může být provozována dlouhodobě podle potřeb MŽP souvisejících s plněním závěrů mezinárodních úmluv a dohod o chemických látkách.

T A
Č R

6 Literatura

1. Tremolada, P., Burnett, V., Calamari, D., Jones, K. C. (1996): Spatial Distribution of PAHs in the UK Atmosphere Using Pine Needles. Environmental Science & Technology 30, 3570-3577.
2. Shahir, U.M., Li, Y.H., Holsen, T.M., 1999. Dry deposition of gas-phase polycyclic aromatic hydrocarbons to greased surrogate surfaces. Aerosol Science and Technology 31, 446-455.
3. Peters, A.J., Lane, D.A., Gundel, L.A., Northcott, G.L., Jones, K.C., 2000. A comparison of high volume and diffusion denuder samplers for measuring semivolatile organic compounds in the atmosphere. Environmental Science & Technology 34, 5001-5006.
4. Wennrich, L., Popp, P., Hafner, C., 2002. Novel integrative passive samplers for the long-term monitoring of semivolatile organic air pollutants. Journal of Environmental Monitoring 4, 371-376.
5. Harner, T., Farrar, N. J., Shoeib, M., Jones, K. C., Gobas, F. A. P. C. (2003): Characterization of Polymer-Coated Glass as a Passive Air Sampler for Persistent Organic Pollutants. Environmental Science & Technology 37, 2486-2493.
6. Holt, E., Borůvková, J., Kalina, J. Melymuk,. L., Bohlin, P., Klánová, J. (2015). “Comparison of two common methods to determine the air concentrations of semi-volatile organic compounds (SVOCs) from passive sampler measurements” (klanova@recetox.muni.cz).
7. Čupr, P., Prokeš, R., Sáňka, O., Přibylová, P., Bednářová, Z., Borůvková, J., Chropeňová, M., Šebková, K., Václavíková, J., Vaňková, L., Kalina, J., Audy, O., Kalábová, T., Holoubek, I., Klánová, J.: Časové a prostorové hodnocení koncentrací perzistentních organických polutantů ve volném ovzduší ČR. Specializované mapy s odborným obsahem (Nmap). Masarykova univerzita, RECETOX. RECETOX REPORT No. 546. Říjen 2015.

8. Harner, T.; Pozo, K.; Gouin, T.; Macdonald, A. M.; Hung, H.; Cainey, J.; Peters, A. Global pilot study for persistent organic pollutants (POPs) using PUF disk passive air samplers. *Environmental Pollution* 2006, *144*, 445-452.

9. Harner, T.; Bartkow, M.; Holoubek, I.; Klanova, J.; Wania, F.; Gioia, R.; Moeckel, C.; Sweetman, A. J.; Jones, K. C. Passive air sampling for persistent organic pollutants: Introductory remarks to the special issue. *Environmental Pollution* 2006, *144*, 361-364.

10. Klánová, J.; Čupr, P.; Kohoutek, J.; Hamer, T. Assessing the influence of meteorological parameters on the performance of polyurethane foam-based passive air samplers. *Environmental Science & Technology 2008,* 42, 550-555.

11. Sáňka, O., L. Melymuk, P. Čupr, A. Dvorská and J. Klánová (2014). "Dispersion modeling of selected PAHs in urban air: A new approach combining dispersion model with GIS and passive air sampling." Atmospheric Environment 96: 88-95.

12. Harner, T. et al., 2006. "Passive air sampling for persistent organic pollutants: introductory remarks to the special issue." Environmental pollution (Barking, Essex : 1987), 144(2), pp.361–4.

13. Hijmans, R.J., S.E. Cameron, J.L. Parra, P.G. Jones and A. Jarvis, 2005. "Very high resolution interpolated climate surfaces for global land areas. " International Journal of Climatology 25: 1965-1978.

14. Harner, T. 2015_v1_1_Template for calculating PUF and SIP disk sample air volumes_March 27_2015. ResearchGate. Available at: https://www.researchgate.net/publication/274082300_2015_v1_1_Template_for_calculating_PUF_and_SIP_disk_sample_air_volumes_March_27_2015 DOI: 10.13140/RG.2.1.2819.2807 [Accessed September 30, 2015].

15. Markovic, M. Z. et al. Evaluation of the particle infiltration efficiency of three passive samplers and the PS-1 active air sampler. Atmospheric Environment, 112, pp. 289-293.