

# VYUŽITÍ ORGANICKÝCH MARKERŮ PRO IDENTIFIKACI ZDROJŮ ATMOSFÉRICKÝCH AEROSOLŮ

KAMIL KRŮMAL, PAVEL MIKUŠKA  
a ZBYNĚK VEČEŘA

Ústav analytické chemie, Akademie věd České republiky,  
v.v.i., Veveří 97, 602 00 Brno  
krumal@iach.cz

Došlo 22.2.11, přepracováno 20.5.11, přijato 25.7.11.

Klíčová slova: organické markery, diagnostické poměry,  
emisní zdroje aerosolů

## Obsah

1. Úvod
2. Zdroje organických látek v aerosolu
  - 2.1. Spalování biomasy
    - 2.1.1. Spalování dřeva jehličnatých stromů
    - 2.1.2. Spalování dřeva listnatých stromů
    - 2.1.3. Spalování travin
  - 2.2. Spalování uhlí
  - 2.3. Spalování plastů
  - 2.4. Doprava
  - 2.5. Úprava masných výrobků
  - 2.6. Další zdroje
3. Diagnostické poměry
  - 3.1. Diagnostické poměry pro PAU
  - 3.2. Diagnostické poměry pro hopany
  - 3.3. Diagnostické poměry pro anhydridy monosacharidů
4. Závěr

## 1. Úvod

Aerosol je obecně definován jako heterogenní směs pevných nebo kapalných částic o velikosti v rozsahu 1 nm – 100 μm. Částice jsou do atmosféry emitovány z primárních zdrojů (primární aerosol) nebo vznikají reakcemi plyných sloučenin přímo v atmosféře (sekundární aerosol). Z hlediska zdravotního působení aerosolu na člověka je dnes převážně studována aerosolová frakce PM<sub>10</sub>, ale pro zdraví člověka je nejškodlivější frakce s menší velikostí částic, tj. PM<sub>2,5</sub>, PM<sub>1</sub> a menší<sup>1</sup>.

Škodlivost aerosolových částic souvisí s jejich ukládáním v dýchacím traktu. Hlavní cestou vstupu aerosolu do organismu jsou dýchací cesty. Hrubé částice (PM<sub>10</sub>) jsou zadržovány v horních cestách dýchacích, zatímco jemné částice (PM<sub>2,5</sub>) pronikají hlouběji do plic, průdušek a plicních sklípků. Bylo potvrzeno, že dlouhodobá expozice částic snižuje obranyschopnost člověka<sup>2</sup>. Aerosolové částice na sobě vážou toxické a karcinogenní sloučeniny, jako jsou polyaromatické uhlovodíky (PAU), polychlorované bifenylly (PCB) a ostatní organochlorové sloučeniny, těžké kovy a další polutanty. Kromě nepříznivých dopadů na lidské zdraví aerosolové částice snižují viditelnost a ovlivňují zemské klima (rozptyl a odraz slunečního záření, tvorba kondenzačních jader v mracích)<sup>2–4</sup>.

## 2. Zdroje organických látek v aerosolu

Organické sloučeniny se v atmosféře vyskytují buď v plynné fázi nebo jsou vázány na částice atmosférického aerosolu. Organické sloučeniny vázané na aerosolech jsou produkovány primárními zdroji (tj. přírodními nebo antropogenními; tab. I) nebo sekundárními zdroji (reakce plyných prekurzorů v atmosféře)<sup>5</sup>. Mezi hlavní přírodní zdro-

Tabulka I

Zdroje organických sloučenin v aerosolové frakci v atmosféře (cit.<sup>1</sup>)

| Organické sloučeniny                           | Zdroje aerosolů                                       |
|------------------------------------------------|-------------------------------------------------------|
| Alkany a alkeny                                | spalování, doprava, petrochemie                       |
| Substituované benzeny                          | spalování, doprava, rafinerie, chemické provozy       |
| Organické kyseliny                             | živočišný tuk, spalování biomasy, mikrobiální procesy |
| Chlorované sloučeniny                          | pesticidy, průmysl, spalovací procesy                 |
| Dusíkaté a kyslíkaté heterocyklické sloučeniny | spalování                                             |
| Polycyklické aromatické uhlovodíky             | spalování                                             |
| Substituované fenoly                           | spalování, doprava                                    |
| Karbonylové sloučeniny (aldehydy, ketony)      | doprava, spalování, mikrobiální procesy               |
| Alkoholy                                       | spalování, přímé emise z biomasy                      |
| Alkylnitridy                                   | spalování                                             |

je částic lze zařadit lesní požáry a vulkanickou činnost. Mezi nejdůležitější antropogenní zdroje aerosolu patří spalování ropy, plynu, fosilních paliv, dřeva nebo odpadů, dále automobilová doprava, průmysl a skládky odpadů.

Jednotlivé zdroje emitují velké množství organických látek vázaných na částice aerosolu. Identifikace a kvantifikace všech organických sloučenin je velmi nákladná a je prakticky nemožná. Studie, které se zabývaly identifikací emisních zdrojů aerosolů, se proto zaměřovaly na analýzu pouze několika vybraných organických sloučenin, tzv. molekulových markerů, které napomáhají určení zvoleného emisního zdroje. Navržené molekulové markery lze rozdělit na specifické a selektivní. Specifické markery jsou emitovány pouze z jednoho určitého typu zdroje a nalezení specifického markeru v emisích jednoznačně určuje daný zdroj. Selektivní markery jsou emitovány z více zdrojů a k identifikaci konkrétního zdroje je pak potřeba použít několik různých markerů, případně se při identifikaci využívají tzv. diagnostické poměry vybraných organických sloučenin nebo selektivních markerů.

Problematika identifikace emisních zdrojů atmosférických aerosolů prostřednictvím analýzy molekulových markerů ve vzorcích aerosolů nebyla v české odborné literatuře dosud diskutována, proto se předložený přehledný článek danou problematikou zabývá a navíc podává obšír-

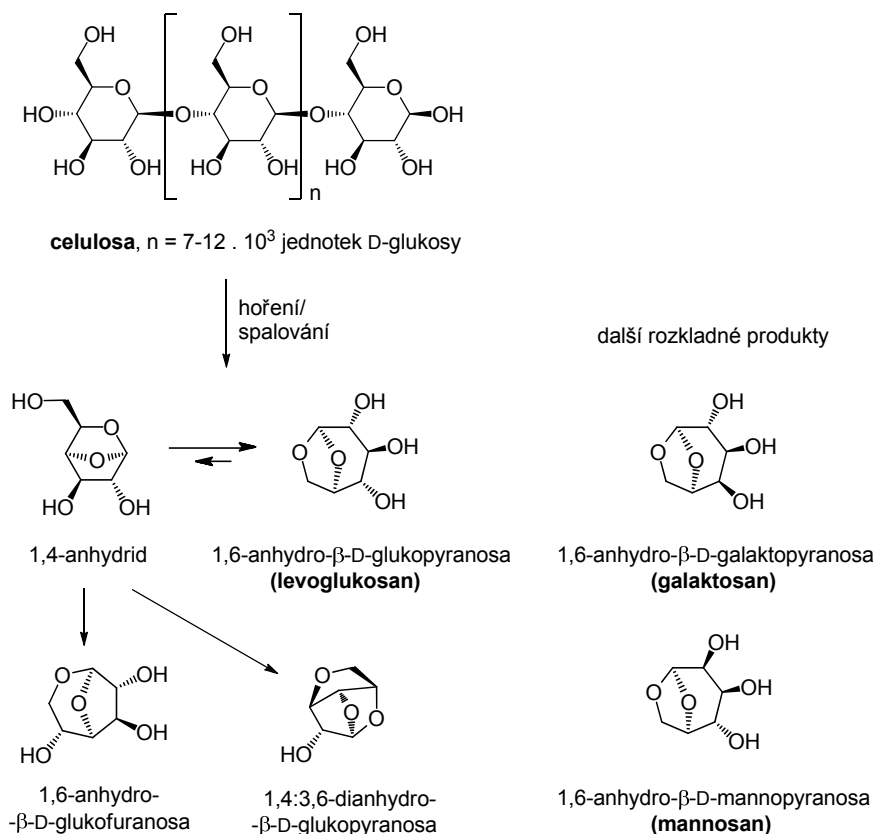
ný seznam organických sloučenin, které se používají nebo se mohou použít pro identifikaci zdrojů aerosolů.

## 2.1. Spalování biomasy

Biomasa je definována jako hmota rostlinného nebo živočišného původu<sup>5</sup>. V současné době se tímto pojmem zjednodušeně označuje pouze rostlinná biomasa využitelná pro energetické účely.

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

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 %)<sup>6</sup>. Celulosa, polysacharid  $(C_6H_{10}O_5)_n$ , jehož molekula je tvořena lineárním polymerním řetězcem obsahujícím 7000–12 000 monomerů D-glukosy, je nejrozšířenějším biopolymerem na Zemi. V polysacharidovém řetězci hemicelulosy jsou vedle glukosy i další monosacharidy – mannosy, galaktosa,



Obr. 1. Hlavní produkty při spalování celulosy (levoglukosan) a hemicelulosy (mannosan a galaktosan)<sup>5</sup>

xylosa a arabinosa. Základní stavební jednotkou ligninových biopolymerů jsou *p*-kumaryl-, koniferyl- a sinapylalkoholy. Dalšími doprovodnými složkami dřevin jsou terpeny, vosky, pektiny, třísloviny, steroly a pryskyřice.

Při zahřívání biomasy (např. dřeva) se její 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<sup>5,7</sup>. Optimální obsah vlhkosti ve dřevě pro minimalizaci emisí částic během spalování je 20–30 %. Při vysoké vlhkosti biomasy je potřeba značná energie k vypaření vody, současně se snižuje výhřevnost biomasy (dřeva), klesá účinnost spalování a zvyšuje se množství kouře. Dřevo s nízkým obsahem vlhkosti hoří velmi rychle, čímž se vytvářejí podmínky pro jeho nedokonalé spalování (špatná dostupnost kyslíku)<sup>5</sup>.

Hlavními organickými sloučeninami emitovanými během spalování biomasy jsou anhydridy monosacharidů (obr. 1). Pyrolýzou celulosy při teplotách vyšších než 300 °C vzniká levoglukosan (1,6-anhydro-β-D-glukopyranosa, C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub>) doprovázený dalšími minoritními stereoizomery anhydridů monosacharidů, 1,6-anhydro-β-D-glukofuranosou, mannosanem (1,6-anhydro-β-D-mannopyranosou) a galaktosanem (1,6-anhydro-β-D-galaktopyranosou)<sup>5,8</sup>. Poslední dvě sloučeniny vznikají při pyrolýze hemicelulosity, a jejich koncentrace je mnohem menší ve srovnání s levoglukosanem, což je důsledkem především nižšího obsahu hemicelulosity ve dřevě. Levoglukosan je nejrozšířenější organickou sloučeninou nacházející se na částicích atmosférického aerosolu. Koncentrace levoglukosanu v aerosolech se pohybuje v rozmezí 76–93 % z celkového obsahu anhydridů monosacharidů<sup>8,9</sup>. Hlavními markery spalování ligninu jsou katechol, kyselina vanilová, syringová a anisová a koniferylalkohol<sup>5,6</sup>. Molekulové markery identifikované v emisích ze spalování biomasy jsou shrnuty v tab. II a na obr. 2. Levoglukosan se také nachází v pyrolýzních produktech lignocelulosity a rašeliny. Při spalování fosilních paliv nebo biodegradaci či hydrolýze celulosy levoglukosan nevzniká.

Vedle anhydridů monosacharidů se v emisích ze spa-

lování biomasy vyskytují i další sloučeniny, jako jsou diterpenoidy (reten, kyselina abietová a pimarová), triterpenoidy (amyriny) a methoxyfenoly (deriváty guajakolu a syringolu), které se používají jako markery. Na rozdíl od těchto sloučenin je však levoglukosan emitován ve vysokých koncentracích, je specifický pouze pro spalování materiálů obsahujících celulosu a splňuje tak všechna důležitá kritéria ideálního molekulového markeru spalování biomasy<sup>10</sup>. V nedávné době se prokázalo, že stabilita molekuly levoglukosanu v atmosféře není za určitých podmínek příliš vysoká, např. při expozici hydroxylovým radikálem<sup>11,12</sup>, přesto i nadále levoglukosan slouží jako hlavní marker spalování biomasy.

### 2.1.1. Spalování dřeva jehličnatých stromů

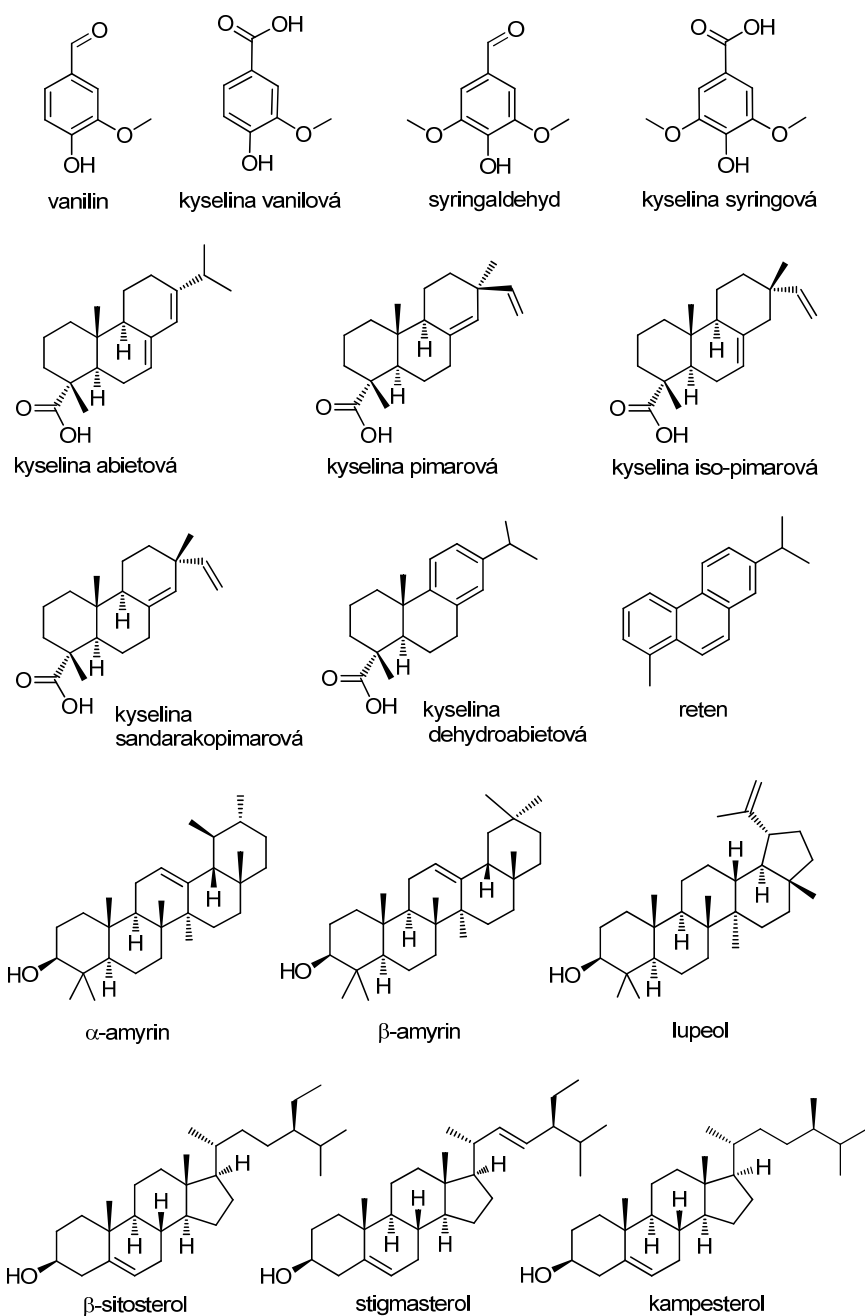
Hlavní molekulové markery spalování dřeva jehličnatých stromů jsou diterpenoidy odvozené od abietanu a pimaranu (kyselina abietová, sandarakopimarová, isopimarová a pimarová) a jejich tepelné degradační/oxidační produkty (kyselina pimara-8,15-dien-18-ová, dehydroabietová, pimanthren, simonellit a reten)<sup>7</sup>. Mezi methoxyfenoly, které vznikají pyrolýzou ligninu, převažují v emisích ze spalování jehličnatého dřeva rozkladné produkty koniferylalkoholu (vanilin, kyselina vanilová a jejich deriváty). Dalšími charakteristickými produkty pyrolýzy ligninu jsou katechol a pyrogallol. Z vosků se uvolňuje *n*-nonakosan-10-ol (cit.<sup>5</sup>), který se rovněž používá jako marker spalování jehličnatých stromů. K odlišení emisí ze spalování jehličnatého a listnatého dřeva a travin se používají lignany. V případě jehličnatého dřeva to jsou deriváty dimery koniferylalkoholu (matairesinol, tetrahydro-3,4-divanilylfuran) (cit.<sup>7,13</sup>). Další methoxyfenoly, guajakol a jeho alkylderiváty, se vyskytují v emisích jak jehličnatého, tak listnatého dřeva, proto tyto sloučeniny slouží jen jako markery spalování dřeva<sup>14</sup>. Jako hlavní molekulové markery spalování jehličnatého dřeva jsou používány kyselina dehydroabietová, vanilin, kyselina vanilová a reten, které avšak ne vždy jsou přítomny v dostatečně vysoké koncentraci umožňující jejich detekci<sup>13</sup>.

V emisích jehličnatého dřeva se také nacházejí anhydridy monosacharidů (především levoglukosan), steroly

Tabulka II

Zdroje hlavních molekulových markerů identifikovaných v emisích při spalování biomasy<sup>5</sup>

| Skupina sloučenin       | Molekulové markery                                                                         | Zdroj                                                                   |
|-------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------|
| Anhydridy monosacharidů | levoglukosan, mannosan, galaktosan                                                         | biomasa obsahující celulosu a hemicelulosu                              |
| Methoxyfenoly           | vanilin, kyselina vanilová<br>syringaldehyd, kyselina syringová,<br>syringoaceton          | spalování listnatého a jehličnatého dřeva<br>spalování listnatého dřeva |
| Diterpenoidy            | kyseliny abietová, pimarová,<br>iso-pimarová, sandarakopimarová,<br>dehydroabietová, reten | spalování jehličnatého dřeva                                            |
| Triterpenoidy           | α-amyrin, β-amyrin, lupeol                                                                 | spalování listnatého dřeva a travin                                     |
| Fytosteroly             | β-sitosterol, stigmasterol<br>kampesterol                                                  | biomasa<br>spalování travin                                             |



Obr. 2. Strukturní vzorce molekulových markerů ze spalování biomasy

(hlavně  $\beta$ -sitosterol) a PAU (největší zastoupení mají fenanthren, fluoranthren a pyren), které se však vyskytují i v emisích ze spalování jiných zdrojů a nejsou tedy specifickými markery. Levoglukosan se vyskytuje ve spalinách v nejvyšší koncentraci mezi všemi analyzovanými organickými sloučeninami<sup>7</sup>.

Spalováním dřeva některých jehličnatých stromů (jedlovec Mertensův, smrk sitka, borovice Montezuma, cedry, sekvoje, atd.) se do emisí dostávají specifické markery (alkoxyfriedeliny, deriváty diterpenů, atd.), které umožňují jednoznačnou identifikaci uvedených stromů<sup>7</sup>.

### 2.1.2. Spalování dřeva listnatých stromů

Hlavními molekulovými markery v emisích ze spalování listnatých stromů jsou degradačně/oxidační produkty triterpenoidů (lupa-2,22-dien, oleana-2,12-dien, kyselina oleana-2,12-dien-18-ová)<sup>5,15</sup>. Významnými markery spalování dřeva listnatých stromů jsou i methoxyfenoly vzniklé pyrolýzou ligninu. Lignin listnatých stromů obsahuje ve zvýšeném množství sinapylalkohol, který se rozkládá za vzniku syringolu a jeho derivátů (např. kyselina syringová, syringaldehyd, syringoacetone). Deriváty syringolu se používají jako hlavní markery pro identifikaci spalování listnatých stromů<sup>5,13–15</sup>. Vedle převažujícího sinapylalkoholu obsahuje lignin listnatých stromů i značné množství koniferylalkoholu, což vede k významné emisi derivátů guajakolu (vanilin, kyselina vanilová)<sup>5,14,15</sup>, které se však vyskytují i v emisích jehličnatého dřeva. Hlavním lignanem nacházejícím se v emisích ze spalování listnatého dřeva je tetrahydro-3,4-divanilylfuran<sup>13,15</sup>. Za další markery spalování dřeva listnatých stromů jsou považovány  $\alpha$ -amyrin,  $\beta$ -amyrin a lupeol.

V emisích listnatého dřeva se opět nacházejí anhydridy monosacharidů (především levoglukosan), steroly (hlavně  $\beta$ -sitosterol) a PAU (převažuje fenantren, fluoranthen a pyren), které, jak již bylo zmíněno dříve, nejsou specifickými markery. Levoglukosan se opět vyskytuje ve spalínách v nejvyšší koncentraci mezi všemi analyzovanými organickými sloučeninami<sup>7,15</sup>.

Podobně jako u jehličnatých stromů i při spalování některých listnatých stromů se do emisí uvolňují specifické markery<sup>15</sup>. Příkladem je allobetul-2-en, který je specifickým markerem pro hoření březového dřeva. Specifické markery byly nalezeny ve spalínách i dalších listnatých, většinou cizokrajných, stromů (blahovičník *Eucalyptus dalrympleana*, olše červená, oregonský javor, bříza trpasličí atd.).

### 2.1.3. Spalování travin

Sloučeniny identifikované v kouři ze spalování travin se významně neliší od organických sloučenin v emisích ze spalování jehličnatého a listnatého dřeva. Hlavními markery spalování travin jsou triterpenoidy ( $\alpha$ - a  $\beta$ -amyrin,  $\alpha$ - a  $\beta$ -amyrin) a steroly ( $\beta$ -sitosterol, kampesterol a stigmasterol) a oxidační produkty jejich degradace (oleana-2,12-dien, ursana-2,12-dien a lupa-2,22-dien). Dalšími markery jsou produkty pyrolýzy ligninu travin zahrnující

především *p*-anisaldehyd a kyselinu *p*-anisovou, které vznikají rozkladem *p*-kumarylalkoholu<sup>5,16</sup>. Pyrolýzou dalších ligninových alkoholů vznikají i syringol, guajakol a jejich deriváty (acetosyringon, kyselina syringová, syringylacetone, kyselina 3-guajacylpropanová, guajacylacetone, 3-hydroxyguajakol, vanilin, kyselina vanilová, acetovanillon) a deriváty fenolu (katechol, pyrogallol). Hlavním liganem nacházejícím se v kouři ze spalování travin je opět tetrahydro-3,4-divanilylfuran<sup>16</sup>. Dominantní organickou sloučeninou indikující spalování celulosy je opět levoglukosan. Z PAU se při spalování travin stejně jako stromů tvoří hlavně fenantren, fluoranthen a pyren<sup>5</sup>.

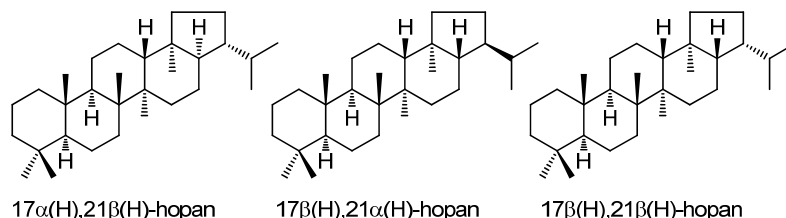
### 2.2. Spalování uhlí

Během procesu zuhelnování procházely rostlinné zbytky fyzikálními, biochemickými a chemickými změnami (dehydratace, alkylace a oligomerizace), které vyústily v několik typů uhlí (tj. rašelina, lignit, hnědé uhlí, hnědočerné uhlí, černé uhlí a antracit). S rostoucím stářím uhlí se zvyšuje podíl aromatických sloučenin a naopak se snižuje počet alifatických vazeb a můstků<sup>17,18</sup>.

Hlavními markery pro emise ze spalování uhlí jsou hopany ( $C_{27} - C_{33}$ ), což jsou pentacyklické triterpenoidy. V emisích jsou nejvíce zastoupeny 22R-17 $\alpha$ (H),21 $\beta$ (H)-homohopan (v kouři lignitu) a 17 $\alpha$ (H),21 $\beta$ (H)-29-norhopan, který převažuje v emisích dalších typů uhlí<sup>18</sup>.

Stereochemická konfigurace na pozici  $C_{17}$  a  $C_{21}$  hopanů je často využívána pro určení geologického stáří spalovaného uhlí. Nejstarší uhlí obsahuje hopany se strukturou 17 $\alpha$ (H),21 $\beta$ (H), v mladším uhlí se nacházejí hopany se strukturou 17 $\beta$ (H),21 $\alpha$ (H) a v nejmladším uhlí jsou hopany se strukturou 17 $\beta$ (H),21 $\beta$ (H) (obr. 3)<sup>18</sup>. Emise ze spalování lignitu tak obsahují hlavně hopany jako 17 $\beta$ (H),21 $\beta$ (H)-hopan a 17 $\beta$ (H),21 $\alpha$ (H)-moretan, zatímco kouř z hnědého uhlí obsahuje jak 17 $\beta$ (H),21 $\alpha$ (H)-moretan, tak 17 $\alpha$ (H),21 $\beta$ (H)-hopan. Emise z černého uhlí obsahují převážně 17 $\alpha$ (H),21 $\beta$ (H)-hopan s malým množstvím 17 $\beta$ (H),21 $\alpha$ (H)-moretanu.

PAU jsou přítomny ve zvýšeném množství v emisích ze spalování černého uhlí (převažují alkyl-substituované anthraceny a fenantreny), zatímco v emisích lignitu a hnědého uhlí jsou PAU přítomny v nízkých koncentracích<sup>18</sup>. V důsledku nedokonalého spalování v domovních kamnech jsou emise PAU z domácího spalování 3krát



Obr. 3. Hopany určující stáří uhlí

vyšší než emise z průmyslu<sup>19</sup>. V emisích lignitu se může vyskytovat reten jako výsledný produkt degradačních reakcí diterpenoidů<sup>5,18</sup>. Na rozdíl od emisí ze spalování biomasy a dřeva se v emisích ze spalování uhlí nevyskytuje levoglukosan.

Pro vzájemné rozlišení jednotlivých typů uhlí lze použít také kombinace vybraných markerů<sup>5,18</sup>:

- lignit: C<sub>31</sub>-hopany, divanilyl- a 1,2-divanilylethan lignany, diterpenoidy a 3-oxo triterpenoidy,
- hnědé uhlí: allobetul-2-en, picen, 3,4,7-trimethyl-1,2,3,4-tetrahydrochrysen a 1,2-(5'-isopropylcyklopenteno)-7-methylchrysen,
- hnědo-černé uhlí: 17β(H),21β(H)-hopan, C<sub>28</sub> triterpenoidy a 2,2-dimethyl-1,2,3,4-tetrahydropicen,
- černé uhlí: picen a methylpicen.

### 2.3. Spalování plastů

Hlavními druhy plastových materiálů jsou vysokohustotní polyetylen (HDPE), nízkohustotní polyetylen (LDPE), poly(vinylchlorid) (PVC), poly(ethyltereftalát) (PET), polystyren (PS) a polypropylen (PP)<sup>20</sup>. Přestože během posledních pár let byly vyvinuty techniky pro recyklaci polymerních materiálů, velká část plastů stále končí na skládkách odpadů nebo jsou plasty spalovány.

Hlavními sloučeninami, které jsou obsaženy v kouři ze spalování plastů, jsou kyselina tereftalová (pyrolýzní produkt PET), kyselina 4-hydroxybenzoová (z pyrolýzy antioxidantů) a změkčovadla (dibutylftalát, diethylhexylftalát, diethylhexyladipát). Minoritními složkami kouře ze spalování plastů jsou trifenybenzeny a tris(2,4-di-*tert*-butylfenyl)fosfát. Specifickými markery pro spalování plastů jsou 1,3,5-trifenybenzen a tris(2,4-di-*tert*-butylfenyl)-fosfát<sup>20</sup>.

### 2.4. Doprava

Hopany a sterany, které jsou přítomné v motorových mazacích olejích užívaných motorovými vozidly s benzinovými a naftovými motory, jsou hlavními markery emisí z motorových vozidel. V benzínu a naftě hopany a sterany přítomny nejsou, protože se odstraňují z ropy během rafinace<sup>21–23</sup>. Hopany se vedle automobilových emisí nacházejí i v emisích ze spalování uhlí (pro rozlišení obou zdrojů se používají diagnostické poměry hopanů, viz dále), zatímco sterany se nacházejí pouze v emisích z dopravy. Z hopanů byly zjištěny nejvyšší koncentrace v emisích automobilů u 17α(H),21β(H)-hopanu a 17α(H),21β(H)-29-norhopanu, zatímco u steranů se v nejvyšších koncentracích vyskytují 20R,αα-cholestan, 20(R+S),αβ-ergostan a 20(R+S),αβ-sitostan<sup>21,24–26</sup>.

Pro rozlišení emisí z naftových a benzinových motorů lze použít s výhodou PAU. V emisích z benzinových motorů se vyskytují převážně vyšší PAU (indeno[1,2,3-*c,d*]pyren, benzo[*g,h,i*]perylene, koronen), zatímco v emisích z naftových motorů převažují lehčí PAU (fluoranthren, pyren, alkylované fenantreny)<sup>21,25,27,28</sup>. Na rozdíl od benzinových motorů naftové motory ve zvýšené míře emitují

i nitrované PAU<sup>25</sup>. Koronen se používá jako marker emisí z benzinových motorů<sup>22</sup> a 1-nitropyren jako marker emisí z naftových motorů<sup>25</sup>.

Dalšími markery emisí z dopravy jsou isoprenoidní uhlovodíky pristan a fytan, které jsou přítomny v naftě a v motorových mazacích olejích<sup>23</sup>.

Kromě organických sloučenin pocházejících ze spalování motorových paliv, případně z mazacích olejů, se v částicích aerosolů nacházejí také organické sloučeniny, jejichž zdrojem jsou otěry pneumatik automobilů a do aerosolů se dostávají resuspenzními procesy. Dva benzothiazolaminy, 2-(4-morfolinyl)benzothiazol a *N*-cyklohexyl-2-benzothiazolamin, byly navrženy jako molekulové markery otěru automobilových pneumatik<sup>29</sup>.

### 2.5. Úprava masných výrobků

Specifickými molekulovými markery vaření a úpravy masa jsou cholesterol a acyl-monoglyceridy (např. 1-palmitin)<sup>5,30</sup>. Dalšími markery jsou vyšší mastné kyseliny (tj. kyselina palmitová, stearová, olejová, palmitolejová a linoleová), nonanal, 2-oktadekanal a oktadekan-2-ol pocházející z olejů používaných ke smažení<sup>30–32</sup>.

1,6-Anhydro-2-acetamido-2-deoxyglukosa je specifický molekulový marker degradace chitinu vznikající v důsledku tepelných úprav mořských korýšů<sup>5</sup>.

### 2.6. Další zdroje

Organické sloučeniny vázané na částice atmosférického aerosolu jsou emitovány z mnoha dalších zdrojů, např. spalování zemního plynu, hoření cigaret, hoření pneumatik, různé požáry atd.

Významnými indikátory cigaretového kouře jsou dusíkaté heterocykly (například nikotin, 3-ethenylpyridin) nebo solanesol, trisesquiterpenoidový alkohol (C<sub>45</sub>H<sub>74</sub>O), jejich nevýhodou je jejich malá stabilita ve vzduchu, která je důsledkem jejich vysoké reaktivity. Specifickými markery cigaretového kouře jsou vysokomolekulární rozvětvené uhlovodíky, iso- a anteisoalkany (C<sub>29</sub> – C<sub>34</sub>), které se nacházejí v listech tabáku<sup>33,34</sup>. Cigaretový kouř je i významným zdrojem PAU, nejvyšší koncentrace byly zjištěny pro benzo[*g,h,i*]perylene, fenantren, fluoren a benzo[*e*]pyren<sup>35</sup>.

Spalování zemního plynu je významným zdrojem především PAU (např. chrysen, trifenylen, fluoranthren, pyren, benzo[*g,h,i*]fluoranthren) a oxidovaných PAU (antrachinon, 4-cyklopenta[*d,e,f*]fenantren-4-on, atd.), aza- a thiaarenů<sup>36</sup>. Bohužel žádnou z identifikovaných sloučenin emitovaných během spalování zemního plynu nelze považovat za specifický marker.

## 3. Diagnostické poměry

Při identifikaci zdrojů aerosolu lze také použít metodu diagnostických poměrů. Tento postup je založen na výpočtu poměru koncentrací dvou nebo více vybraných orga-

Tabulka III  
 Diagnostické poměry PAU

| Diagnostický poměr <sup>a</sup> | Hodnota                                                | Zdroj emisí                                                                                                                                                                                             |
|---------------------------------|--------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| IcdP / (IcdP+BghiP)             | 0,18<br>0,56<br>0,62<br>0,35–0,70<br>0,36–0,57<br>0,65 | benzínové motory <sup>37,38</sup><br>spalování uhlí <sup>23,37</sup><br>spalování dřeva <sup>23,37</sup><br>naftové motory <sup>23,37,38</sup><br>průmysl <sup>23</sup><br>výroba cementu <sup>23</sup> |
| IcdP / BghiP                    | < 0,4                                                  | benzínové motory <sup>37</sup>                                                                                                                                                                          |
| Fluoren / (fluoren+Pyr)         | > 0,5<br>< 0,5                                         | naftové motory <sup>37</sup><br>benzínové motory <sup>37</sup>                                                                                                                                          |
| BbF / BkF                       | > 0,5                                                  | naftové motory <sup>37</sup>                                                                                                                                                                            |
| Flu / BeP                       | 3,5±0,5                                                | automobily <sup>37</sup>                                                                                                                                                                                |
| Flu / Pyr                       | 0,6                                                    | doprava <sup>37</sup>                                                                                                                                                                                   |
| Flu / (Flu+Pyr)                 | 0,6–0,7<br>0,4<br>0,42<br>0,21–0,26<br>0,25            | naftové motory <sup>23</sup><br>benzínové motory <sup>23</sup><br>silniční prach <sup>23</sup><br>průmysl <sup>23</sup><br>výroba cementu <sup>23</sup>                                                 |
| Pyren / BaP                     | ~ 10<br>~ 1                                            | naftové motory <sup>37</sup><br>benzínové motory <sup>37</sup>                                                                                                                                          |
| BaP / (BaP+chrysen)             | 0,5<br>0,73                                            | naftové motory <sup>37</sup><br>benzínové motory <sup>37</sup>                                                                                                                                          |
| BeP / (BeP+BaP)                 | 0,7<br>0,6–0,8<br>0,34<br>0,54<br>0,90–0,99            | naftové motory <sup>23</sup><br>benzínové motory <sup>23</sup><br>spalování dřeva <sup>23</sup><br>silniční prach <sup>23</sup><br>výroba hnojiv <sup>23</sup>                                          |
| BghiP / BeP                     | vyšší poměr ≡ vyšší intenzita dopravy                  | doprava <sup>23</sup>                                                                                                                                                                                   |
| BghiP / BaP                     | 1,2–2,2<br>2,5–3,3<br>0,91<br>0,02–0,06<br>0,06        | naftové motory <sup>23</sup><br>benzínové motory <sup>23</sup><br>silniční prach <sup>23</sup><br>průmysl <sup>23</sup><br>výroba cementu <sup>23</sup>                                                 |
| BaA/(BaA+CT)                    | 0,38–0,64<br>0,22–0,55<br>0,43<br>0,28                 | naftové motory <sup>23</sup><br>benzínové motory <sup>23</sup><br>spalování dřeva <sup>23</sup><br>výroba cementu <sup>23</sup>                                                                         |
| BFs/BghiP                       | 1,6<br>0,33<br>2,18<br>4,7<br>7,1–11,2                 | naftové motory <sup>23</sup><br>benzínové motory <sup>23</sup><br>spalování dřeva <sup>23</sup><br>silniční prach <sup>23</sup><br>průmysl <sup>23</sup>                                                |
| MPh/Ph                          | 1–8<br><br>< 1                                         | mobilní zdroje nebo nespálený fosilní organický materiál <sup>23,39</sup><br>stacionární zdroje se spalováním při vysokých teplotách <sup>23,39</sup>                                                   |

<sup>a</sup> IcdP – indeno[1,2,3-*c,d*]pyren; BghiP – benzo[*g,h,i*]perylene; Pyr – pyren; BbF – benzo[*b*]fluoranthene; BkF – benzo[*k*]fluoranthene; BaP – benzo[*a*]pyren; Flu – fluoranthene; BeP – benzo[*e*]pyren; BaA – benzo[*a*]anthracene; CT – chrysen a triphenylene; BFs – benzo[*b*]fluoranthene; MPh – methylfenanthrene; Ph – fenantrene

nických sloučenin, případně selektivních markerů, a porovnání vypočtené hodnoty s hodnotami uváděnými v literatuře pro daný zdroj. Pomocí diagnostických poměrů můžeme rozlišit různé zdroje emisí: emise z automobilů (naftové a benzínové motory), 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 mnoho faktorů, např. reaktivita PAU v atmosféře.

### 3.1. Diagnostické poměry pro PAU

Přestože PAU jsou emitovány z mnoha různých zdrojů, některé PAU v emisích určitých zdrojů převažují, což umožňuje definovat diagnostické poměry vybraných PAU a vede k jejich častému použití při identifikaci zdrojů emisí aerosolů.

Emisní zdroje, které lze rozlišit pomocí diagnostických poměrů založených na poměru vybraných PAU, jsou uvedeny v tab. III. Jak již bylo zmíněno, diagnostické poměry PAU závisí na reaktivitě PAU<sup>23,37–39</sup>. Jako příklad lze uvést benzo[a]pyren, který se v přítomnosti ozonu a slunečního záření degraduje na příslušné chinony: benzo[a]pyren-1,6-dion, benzo[a]pyren-3,6-dion a benzo[a]pyren-6,12-dion<sup>40</sup>.

### 3.2. Diagnostické poměry pro hopany

Pro identifikaci spalování různých typů uhlí se užívají diagnostické poměry *R*- a *S*- isomerů 17 $\alpha$ (H),21 $\beta$ (H)-homohopanů. Homohopanový index [*S*/(*S*+*R*)] se zvyšuje se stářím uhlí (lignit 0,05; hnědé uhlí 0,09; hnědo-černé uhlí 0,20; černé uhlí 0,35). Poměry hopanů 17 $\alpha$ (H),21 $\beta$ (H)-hopan/22 $R$ -17 $\alpha$ (H),21 $\beta$ (H)-homohopan se stářím uhlí také rostou (lignit 0,1; hnědé uhlí 0,8; hnědo-černé 2,1; černé uhlí 2,6)<sup>18</sup>. Hodnoty pro poměry hopanů přítomných v kouři ze spalování antracitu a v emisích z automobilových výfuků jsou stejné<sup>19</sup>.

V jedné ze studií, při které byly prováděny experimenty se spalováním uhlí v průmyslových kotlích a domácích kamnech<sup>19</sup>, byly zjištěny následující hopanové indexy:

- homohopanový index [*S*/(*S*+*R*)]: 0,87 (černé uhlí), 0,49 (hnědé uhlí) a 0,51 (hnědo-černé uhlí) pro průmyslové spalování; 0,511 (antracit), 0,337 (hnědo-černé) a 0,52 (černé uhlí) pro domovní spalování,
- 17 $\alpha$ (H),21 $\beta$ (H)-hopan/22 $R$ -17 $\alpha$ (H),21 $\beta$ (H)-homohopan: černé uhlí 9,19, hnědé uhlí 5,10 a směs obou typů uhlí 4,28 pro průmyslové spalování; antracit 6,13, hnědo-černé 2,75 a černé uhlí 3,50 pro domovní spalování.

### 3.3. Diagnostické poměry pro anhydridy monosacharidů

Poměr levoglukosanu ku mannosanu se užívá pro rozlišení, spaluje-li se listnaté nebo jehličnaté dřevo. Schmidl<sup>41</sup> ve své práci testoval spalování dubového, buko-

vého, smrkového a modřínového dřeva. V emisích spalín zástupců dřevin listnatých stromů našel vyšší hodnoty poměru levoglukosan/mannosan než tomu bylo ve spalínách 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 (cit.<sup>41</sup>). Schmidl odvodil vztah pro výpočet procentuálního podílu smrkového dřeva na obsahu spalín: % smrk = (14,8 –  $R_{\text{levo/man}}$ ) / 0,112.

## 4. Závěr

Molekulové organické markery jsou organické sloučeniny, které umožňují identifikovat emisní zdroje atmosférických aerosolů. V příspěvku jsou diskutovány molekulové organické markery nejvýznamnějších antropogenních zdrojů aerosolů, tj. spalování biomasy včetně dřeva a travin, spalování uhlí, doprava a úprava masných výrobků.

Pomocí známých koncentrací polyaromatických uhlovodíků, anhydridů monosacharidů a některých hopanů můžeme vypočítat diagnostické poměry, které se používají jako alternativní způsob identifikace zdrojů.

*Autoři děkují za podporu v rámci grantu GA ČR č. GAP503/11/2315 a v rámci výzkumného záměru Ústavu analytické chemie AV ČR, v.v.i., č. AV0 Z40310501.*

## LITERATURA

1. Holoubek I.: *Troposférická chemie*. Masarykova Univerzita v Brně, Brno, 2005.
2. Spurný K. R.: *Aerosol Chemical Processes in the Environment*. CRC Press LLC, Boca Raton 2000.
3. Mészáros E.: *Fundamentals of Atmospheric Aerosol Chemistry*. Akadémiai Kiadó, Budapešť 1999.
4. Jacobson M. C., Hansson H. C., Noone K. J., Charlson R. J.: *Rev. Geophys.* 38, 267 (2000).
5. Simoneit B. R. T.: *Appl. Geochem.* 17, 129 (2002).
6. 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.: *Atmos. Environ.* 33, 173 (1999).
7. Oros D. R., Simoneit B. R. T.: *Appl. Geochem.* 16, 1513 (2001).
8. Zdráhal Z., Oliveira J., Vermeylen R., Claeys M., Maenhaut W.: *Environ. Sci. Technol.* 36, 747 (2002).
9. Křůmal K., Mikuška P., Vojtěšek M., Večeřa Z.: *Atmos. Environ.* 44, 5148 (2010).
10. Schkolnik G., Rudich Y.: *Anal. Bioanal. Chem.* 385, 26 (2006).
11. Hennigan C. J., Sullivan A. P., Collett Jr. J. L., Robinson A. L.: *Geophys. Res. Lett.* 37, L09806 (2010).
12. Hoffmann D., Tilgner A., Iinuma Y., Herrmann H.: *Environ. Sci. Technol.* 44, 694 (2010).
13. Simoneit B. R. T., Rogge W. F., Mazurek M. A., Standley L. J., Hildemann L. M., Cass G. R.: *Environ. Sci. Technol.* 27, 2533 (1993).
14. Hawthorne S. B., Krieger M. S., Miller D. J.,

- Mathiason M. B.: *Environ. Sci. Technol.* 23, 470 (1989).
15. Oros D. R., Simoneit B. R. T.: *Appl. Geochem.* 16, 1545 (2001).
  16. Oros D. R., Abas M. R., Omar N. Y. M. J., Rahman N. A., Simoneit B. R. T.: *Appl. Geochem.* 21, 919 (2006).
  17. Simoneit B. R. T., Bi X., Oros D. R., Medeiros P. M., Song G., Fu J.: *Environ. Sci. Technol.* 41, 7294 (2007).
  18. Oros D. R., Simoneit B. R. T.: *Fuel* 79, 515 (2000).
  19. Zhang Y., Schauer J. J., Zhang Y., Zeng L., Wei Y., Liu Y., Shao M.: *Environ. Sci. Technol.* 42, 5068 (2008).
  20. Simoneit B. R. T., Medeiros P. M., Didyk B. M.: *Environ. Sci. Technol.* 39, 6961 (2005).
  21. Rogge W. F., Hildemann L. M., Mazurek M. A., Cass G. R., Simoneit B. R. T.: *Environ. Sci. Technol.* 27, 636 (1993).
  22. Riddle S. G., Robert M. A., Jakober Ch. A., Hannigan M. P., Kleeman M. J.: *Environ. Sci. Technol.* 41, 7464 (2007).
  23. Alves C. A.: *An. Acad. Bras. Cienc.* 80, 21 (2008).
  24. Phuleria H. C., Sheesley R. J., Schauer J. J., Fine P. M., Sioutas C.: *Atmos. Environ.* 41, 4653 (2007).
  25. Zielinska B., Sagebiel J., McDonald J. D., Whitney K., Lawson D. R.: *J. Air Waste Manage. Assoc.* 54, 1138 (2004).
  26. Fraser M. P., Cass G. R., Simoneit B. R. T.: *Atmos. Environ.* 33, 2715 (1999).
  27. Phuleria H. C., Geller M. D., Fine P. M., Sioutas C.: *Environ. Sci. Technol.* 40, 4109 (2006).
  28. Miguel A. H., Kirchstetter T. W., Harley R. A., Hering S. V.: *Environ. Sci. Technol.* 32, 450 (1998).
  29. Kumata H., Yamada J., Masuda K., Takada H., Sato Y., Sakurai T., Fujiwara K.: *Environ. Sci. Technol.* 36, 702 (2002).
  30. Nolte Ch. G., Schauer J. J., Cass G. R., Simoneit B. R. T.: *Environ. Sci. Technol.* 33, 3313 (1999).
  31. Schauer J. J., Kleeman M. J., Cass G. R., Simoneit B. R. T.: *Environ. Sci. Technol.* 36, 567 (2002).
  32. Rogge W. F., Hildemann L. M., Mazurek M. A., Cass G. R.: *Environ. Sci. Technol.* 25, 1112 (1991).
  33. Rogge W. F., Hildemann L. M., Mazurek M. A., Cass G. R., Simoneit B. R. T.: *Environ. Sci. Technol.* 28, 1375 (1994).
  34. Kavouras I. G., Stratigakis N., Stephanou E. G.: *Environ. Sci. Technol.* 32, 1369 (1998).
  35. Lu H., Zhu L.: *J. Hazard. Mater.* 139, 193 (2007).
  36. Rogge W. F., Hildemann L. M., Mazurek M. A., Cass G. R., Simoneit B. R. T.: *Environ. Sci. Technol.* 27, 2736 (1993).
  37. Ravindra K., Sokhi R., Van Grieken R.: *Atmos. Environ.* 42, 2895 (2008).
  38. Kavouras I. G., Koutrakis P., Tsapakis M., Lagoudaki E., Stephanou E. G., Von Baer D., Oyola P.: *Environ. Sci. Technol.* 11, 2288 (2001).
  39. Gogou A., Stratigakis N., Kanakidou M., Stephanou E. G.: *Org. Geochem.* 25, 79 (1996).
  40. Koeber R., Bayona J. M., Niessner R.: *Environ. Sci. Technol.* 33, 1552 (1999).
  41. Schmidl C., Marr I. L., Caseiro A., Kotianová P., Berner A., Bauer H., Kasper-Giebl A., Puxbaum H.: *Atmos. Environ.* 42, 126 (2008).

**K. Křůmal, P. Mikuška, and Z. Večeřa** (*Institute of Analytical Chemistry, Academy of Sciences of the Czech Republic, Brno*): **Application of Organic Markers in Identification of Sources of Organic Aerosols**

Organic markers allow identification of emission sources of atmospheric aerosols. The markers of significant anthropogenic aerosol sources – combustion of biomass including wood and grasses, coal combustion, traffic and cooking – are characterized. The known concentrations of some substances in air such as polycyclic aromatic hydrocarbons enable calculation of diagnostic ratios used as an alternative way of source identification.