

VÝSKYT ORGANICKÝCH MIKROPOLUTANTŮ (FTALÁTŮ, PAH, RETARDÁTORŮ HOŘENÍ, PESTICIDŮ) VE VZORCÍCH PRACHŮ

Ing. Martin Ferenčík,

Povodí Labe, státní podnik, OVHL, Víta
Nejedlého 951, 500 03 Hradec Králové,
ferencikm@pla.cz, tel.: +420-495088762



Obsah příspěvku

- Úvod do problematiky
- Vzorkování
- Použité metody analýzy
- Nálezy jednotlivých skupin látek ve vzorcích
- Příklad identifikace přítomných neznámých látek
- Shrnutí výsledků a závěr

Prach a organické mikropolutanty v něm obsažené

- Málo polární středně těkavé organické látky přítomné v materiálech se odpařují do vzduchu a ochotně se váží na pevné částice prachu (tuhý aerosol), které působí při styku s pokožkou, pozření (u batolat a malých dětí) a především při vdechnutí.
- Čím menší velikost částic ($<3 \mu\text{m}$), tím větší riziko proniknutí do plicních sklípků a větší zdravotní riziko

Metodika odběru vzorků

- Byl odebírán sedimentovaný prach z výše položených ploch (na skříních, poličkách) nebo hůře přístupných míst, kde dochází k sedimentaci polétavého prachu (za lednicemi, skříněmi, atp.).
- Pouze kde takový vzorek nebylo možné získat (automatizace, sklad výpočetní techniky) byl použit jemný podíl ze sáčku vysavače.

Obrázek odběru ze skříně



Obrázek odběru ze sáčku vysavače



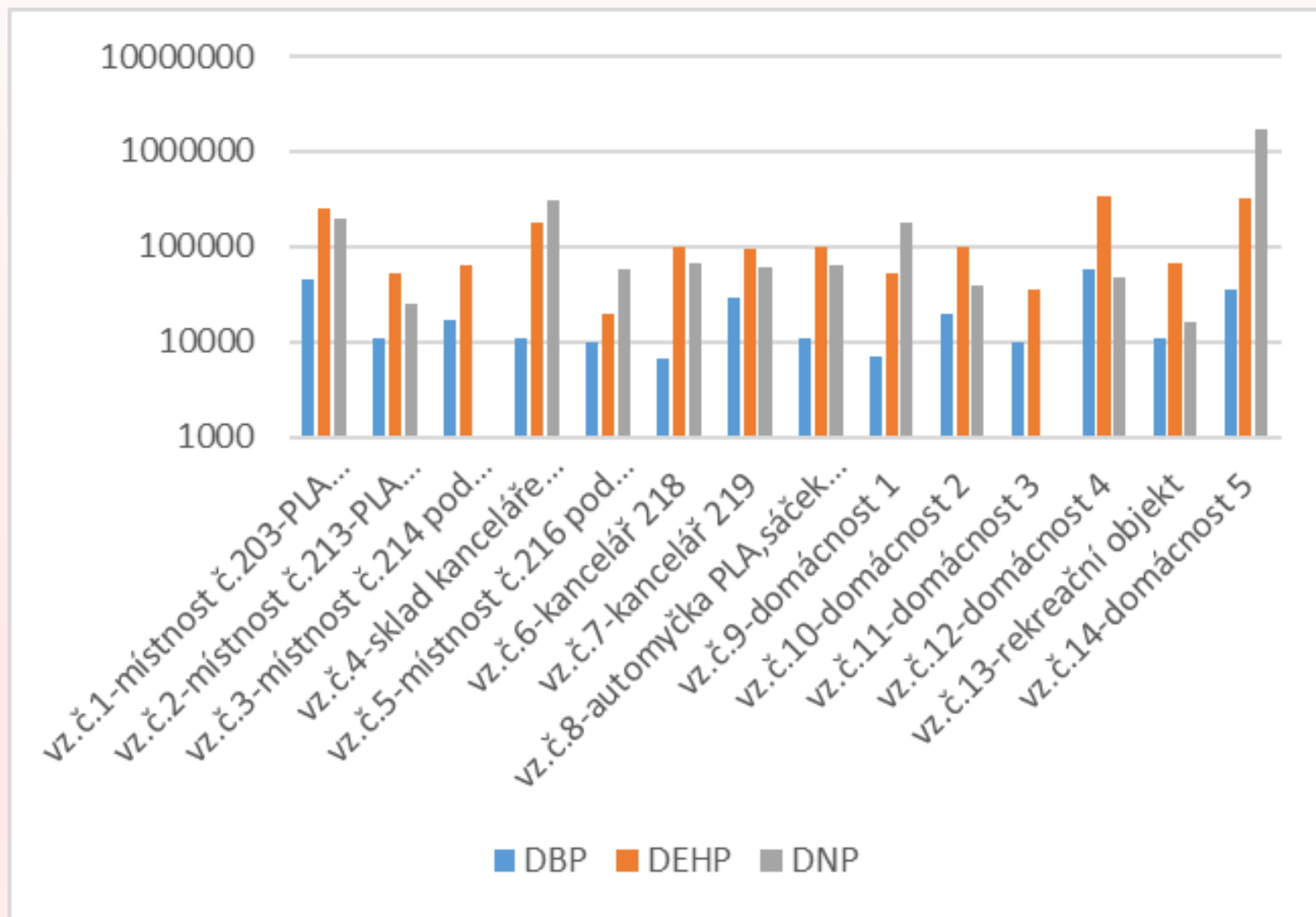
Použité analytické metody

- Byla použita multireziduální metoda založená na analýze GC-MS/MS po předešlé extrakci dichlormethanem v ultrazvuku, vyčištění zakoncentrovaného extraktu na GPC a sloupci florisilu.
- Některé látky (PBDE-209, pyrethroidy) byly měřeny pomocí negativní chemické ionizace GC-NCI-MS
- Identifikace se prováděla na GC-MS s jednoduchým kvadrupólem s elektronovou ionizací

Nálezy polycyklických aromatických uhlovodíků (PAU, PAH)

Označení vzorku	vz.č.1- místnost č.203-PLA (LC-MS/MS)	vz.č.2- místnost č.213-PLA (GC-MS)	vz.č.3- místnost č.214 pod oknem	vz.č.4-sklad kanceláře techniky	vz.č.5- místnost č.216 pod digestořemi	vz.č.6- kancelář 218	vz.č.7- kancelář 219	vz.č.8- automyčka PLA,sáček vysavače	vz.č.9- domácnost 1	vz.č.10- domácnost 2	vz.č.11- domácnost 3	vz.č.12- domácnost 4	vz.č.13- rekreační objekt	vz.č.14- domácnost 5
naftalen	860,0	<100,0	170,0	110,0	140,0	<100,0	230,0	<100,0	<100,0	610,0	310,0	220,0	220,0	640,0
acenaftylen	75,0	<50,0	<50,0	<50,0	<50,0	<50,0	53,0	74,0	<50,0	<50,0	110,0	<50,0	<50,0	<50,0
acenaften	120,0	<50,0	<50,0	<50,0	<50,0	<50,0	<50,0	<50,0	<50,0	64,0	<50,0	<50,0	<50,0	100,0
fluoren	75,0	<50,0	<50,0	<50,0	56,0	<50,0	<50,0	73,0	<50,0	64,0	120,0	55,0	75,0	63,0
fenanthren	710,0	<50,0	110,0	270,0	190,0	120,0	160,0	620,0	<50,0	460,0	830,0	920,0	460,0	180,0
anthracen	77,0	<50,0	<50,0	<50,0	<50,0	<50,0	<50,0	93,0	<50,0	63,0	110,0	<50,0	<50,0	<50,0
fluoranthren	680,0	60,0	120,0	250,0	70,0	150,0	270,0	1200,0	<50,0	470,0	1100,0	210,0	460,0	60,0
pyren	370,0	<50,0	60,0	200,0	<50,0	100,0	200,0	1100,0	<50,0	280,0	790,0	93,0	350,0	<50,0
b(a)anthr	120,0	<50,0	<50,0	89,0	<50,0	<50,0	80,0	390,0	<50,0	<50,0	290,0	<50,0	72,0	<50,0
chrysen	270,0	<50,0	<50,0	160,0	<50,0	73,0	130,0	430,0	<50,0	70,0	430,0	<50,0	110,0	<50,0
b(b)flu	610,0	77,0	130,0	370,0	100,0	150,0	310,0	640,0	160,0	79,0	660,0	65,0	280,0	<50,0
b(k)flu	280,0	<50,0	<50,0	170,0	<50,0	72,0	140,0	310,0	74,0	<50,0	440,0	<50,0	170,0	<50,0
b(a)pyren	130	<100	<100	<100	<100	<100	100	450	<100	<100	210	<100	<100	<100
db(ah)anthr	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100
b(ghi)per	250	<100	<100	170	<100	140	160	490	<100	<100	410	<100	170	<100
in(c,d,)pyr	270	<100	<100	200	<100	<100	140	420	<100	<100	460	<100	220	<100

Nálezy ftalátů



Nálezy PBDE

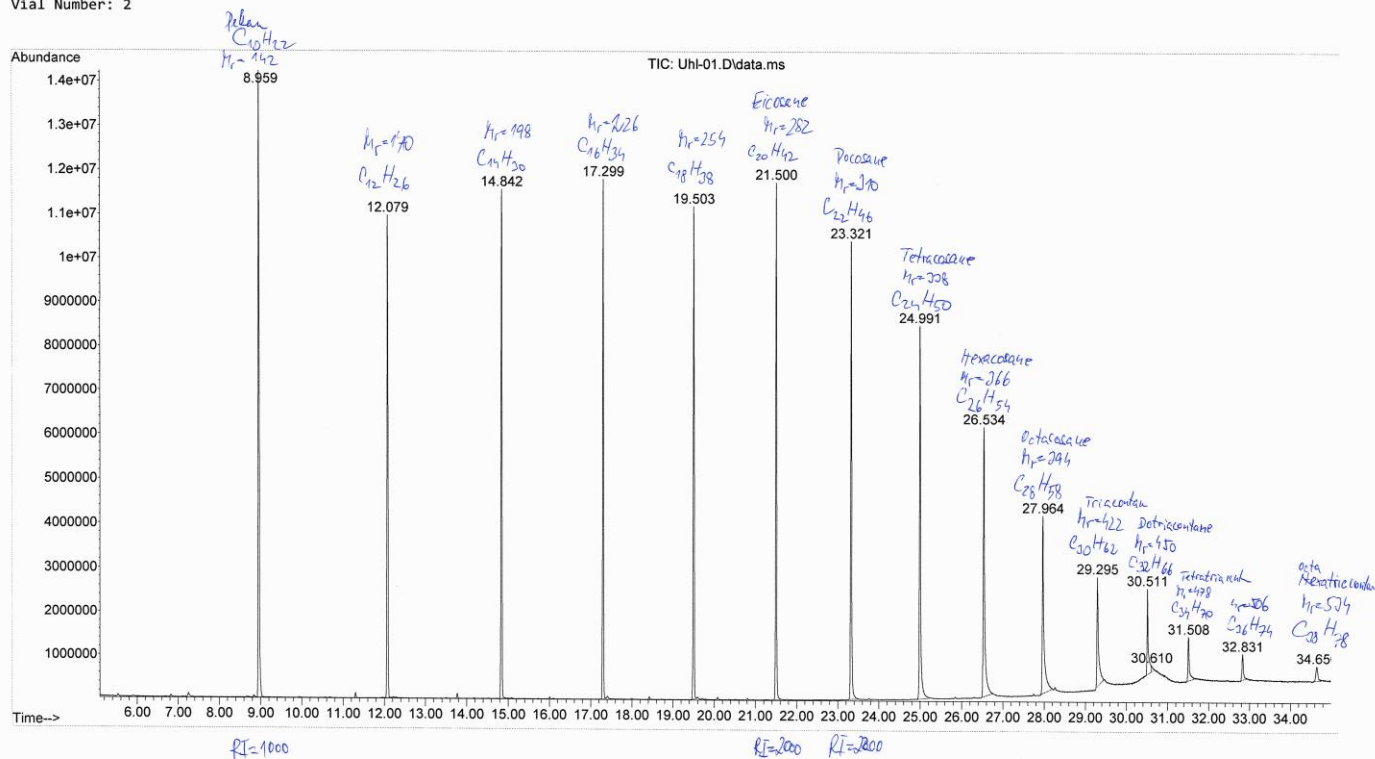
Označení vzorku	vz.č.1- místnost č.203-PLA (LC-MS/MS)	vz.č.2- místnost č.213-PLA (GC-MS)	vz.č.3- místnost č.214 pod oknem	vz.č.4-sklad kanceláře techniky	vz.č.5- místnost č.216 pod digestořemi	vz.č.6- kancelář 218	vz.č.7- kancelář 219	vz.č.8- automýčka PLA,sáček vysavače	vz.č.9- domácnost 1	vz.č.10- domácnost 2	vz.č.11- domácnost 3	vz.č.12- domácnost 4	vz.č.13- rekreační objekt	vz.č.14- domácnost 5
PBDE28	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	110,0
PBDE47	11,0	9,7	<5,0	7,3	<5,0	10,0	24,0	120,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	14000,0
PBDE 100	5,2	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	7,0	36,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	6700,0
PBDE 99	20,0	28,0	<5,0	12,0	<5,0	12,0	34,0	260,0	6,6	<5,0	<5,0	7,2	<5,0	22000,0
PBDE154	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	22,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	2700,0
PBDE153	11,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	17,0	31,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	3300,0
PBDE183	<20,0	<20,0	<20,0	<20,0	<20,0	<20,0	<20,0	<20,0	<20,0	<20,0	<20,0	<20,0	<20,0	63,0
PBDE 209	870	400	590	1700	400	280	780	750000	1700	4500	450	370	<200	1200

Nálezy alkylfosfátů a chloralkylfosfátů

Označení vzorku	vz.č.1- místnost č.203-PLA (LC-MS/MS)	vz.č.2- místnost č.213-PLA (GC-MS)	vz.č.3- místnost č.214 pod oknem	vz.č.4-sklad kanceláře techniky	vz.č.5- místnost č.216 pod digestořemi	vz.č.6- kancelář 218	vz.č.7- kancelář 219	vz.č.8- automýčka PLA,sáček vysavače	vz.č.9- domácnost 1	vz.č.10- domácnost 2	vz.č.11- domácnost 3	vz.č.12- domácnost 4	vz.č.13- rekreační objekt	vz.č.14- domácnost
TEP	2400	380	320	<200	240	250	<200	<200	470	2600	720	440	<200	350
TBP	<200	<200	<200	<200	<200	<200	<200	240	<200	210	130	220	<200	210
TiBP	<200	<200	<200	450	280	240	<200	830	<200	550	<200	790	620	280
TCEP	1100	310	<200	1400	<200	240	<200	720	290	400	<200	<200	220	<200
TPP	3500	800	290	4700	2200	1000	1100	1500	260	1000	<200	<200	<200	9500
TCPP	10000	1300	1900	870	5400	860	2800	1600	1100	5400	2000	1700	450	4900

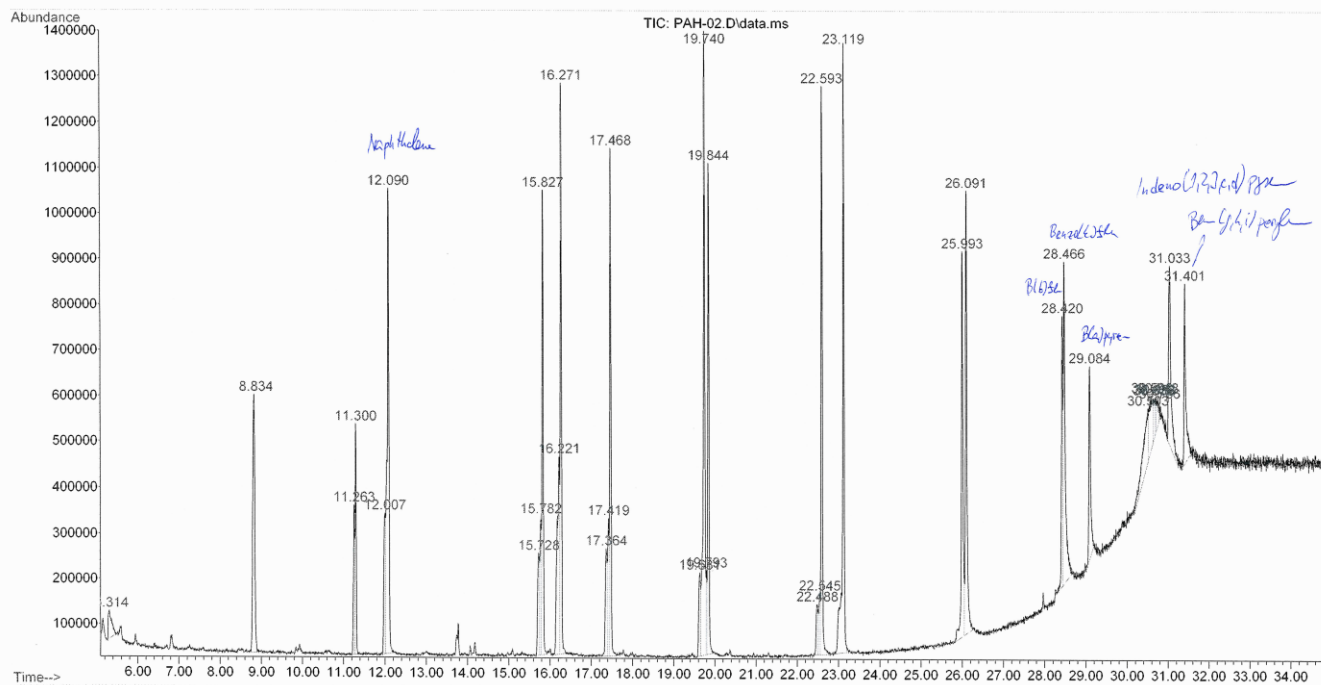
Chromatogram n-alkánů

File :D:\MassHunter\GCMS\1\data\2020\scan20200902\Uhl-01.D
 Operator : Ferencik
 Acquired : 02 Sep 2020 16:24 using AcqMethod Scan-20200902.M
 Instrument : HPST
 Sample Name: Uhlovodiky C10-C40 5ng/ul v CH2C12
 Misc Info :
 Vial Number: 2



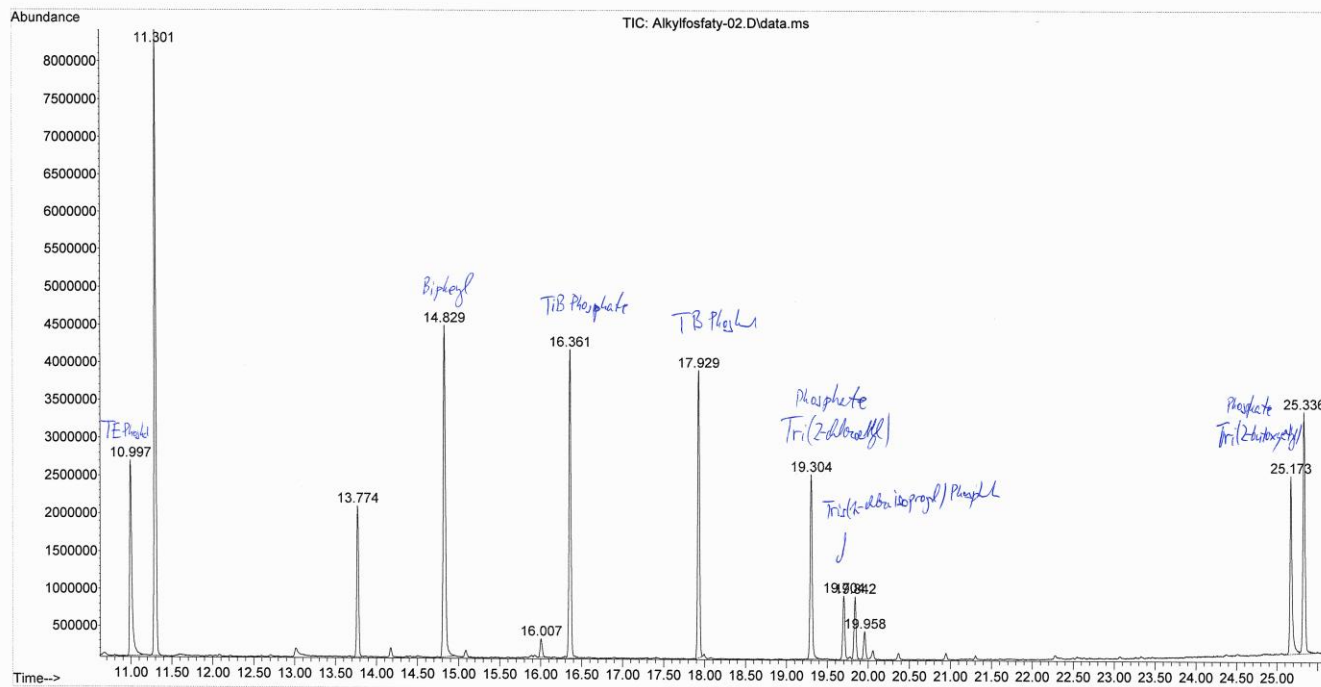
Chromatogram polycyklických aromatických uhlovodíků

File :D:\MassHunter\GCMS\1\data\2020\scan20200902\PAH-02.D
Operator : Ferencik
Acquired : 03 Sep 2020 07:41 using AcqMethod Scan-20200902.M
Instrument : HPST
Sample Name: PAH-16 1ng/u1 CH2C12
Misc Info :
Vial Number: 3



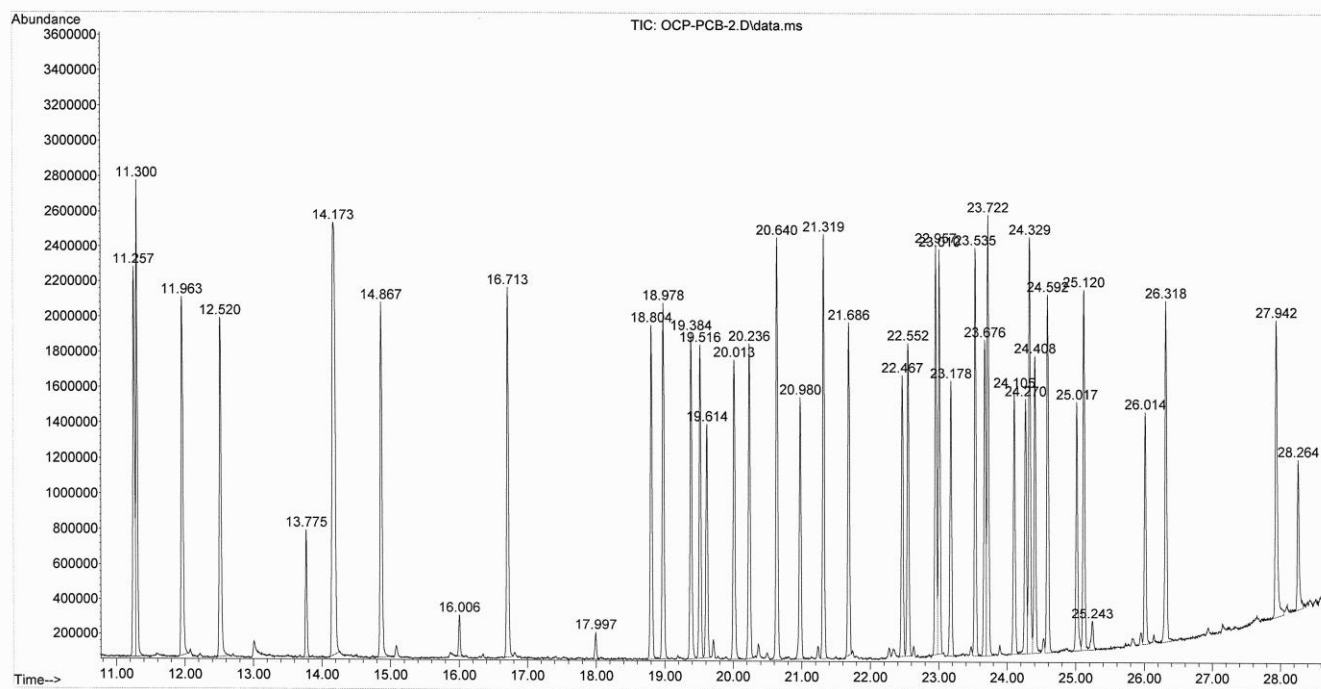
Chromatogram alkylfosfátů

File :D:\MassHunter\GCMS\1\data\2020\scan20200902\Alkylfosfaty-02.D
Operator : Ferencik
Acquired : 05 Sep 2020 15:01 using AcqMethod Scan-20200902.M
Instrument : HPST
Sample Name: Alkylfosfaty 1ng/ul v CH2C12
Misc Info :
Vial Number: 7



Chromatogram chlorovaných pesticidů a PCB

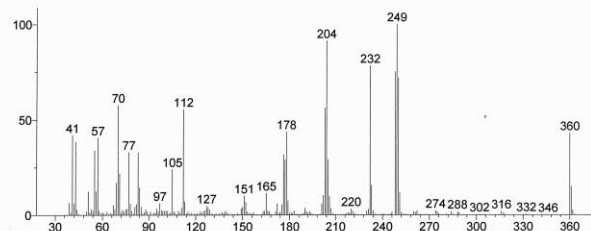
File :D:\MassHunter\GCMS\1\data\2020\scan20200902\OCP-PCB-2.D
Operator : Ferencik
Acquired : 04 Sep 2020 02:54 using AcqMethod Scan-20200902.M
Instrument : HPST
Sample Name: OCP-PCB Promochem 1ng/u1
Misc Info :
Vial Number: 5



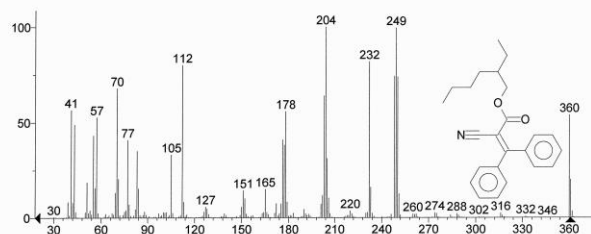
Ukázka reportu z automatické identifikace

** Search Report Page 1 of 1 **

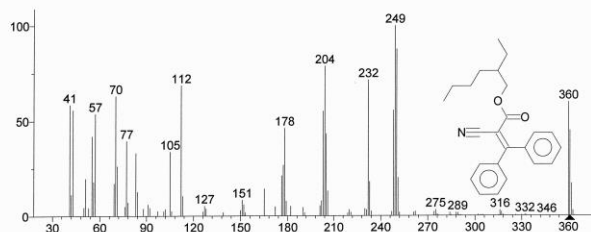
Unknown: Scan 5681 (27.350 min): 8118-2-2.D\data.ms
Compound in Library Factor = 473



Hit 1 : Octocrylene
C₂₄H₂₇NO₂; MF: 909; RMF: 913; Prob 97.0%; CAS: 6197-30-4; Lib: mainlib; ID: 187096.



Hit 2 : Octocrylene
C₂₄H₂₇NO₂; MF: 864; RMF: 915; Prob 97.0%; CAS: 6197-30-4; Lib: replib; ID: 31165.



Shrnutí a závěr

- PAU jsou všudypřítomné – nejvyšší nálezy v domácnostech s lokálním vytápěním.
- Ftaláty (nejčastěji DEHP a Diisodecylftalát) se vyskytují v nejvyšších koncentracích mg až g/kg.
- Retardátory hoření (především PBDE-209), nejvyšší nálezy v automyčce, nižší PBDE v domácnosti se zařízením (koberce, závěsy, nábytek) z poloviny 70. let.
- Alternativní retardátory hoření především alkylfosfáty a chloralkylfosfáty ve stovkách až tisících $\mu\text{g}/\text{kg}$.
- Mošusové látky především galaxolid a tonalid ve stovkách $\mu\text{g}/\text{kg}$.
- Syntetické pyrethroidy pouze v několika vzorcích, ale zase ve vysokých koncentracích tisíc $\mu\text{g}/\text{kg}$.

Shrnutí a závěr II

- Měření ve skenu jsme zjistili velké množství přítomných „neznámých látek“, někdy i ve vysokých koncentracích (látky vznikající při smažení jídel – aldehydy, karboxylové kyseliny), dále látky personální péče (repelentní látka DEET, látky obsažené v opalovacích krémech (octocrylene).
- Nutno procházet a zkontrolovat výsledky automatické identifikace, často správný hit na nižším místě, využití retenčních indexů (RI) nasycených lineárních uhlovodíků a zkušenost operátora.

Shrnutí a závěr III

- Prach představuje významný zdroj organických mikrokontaminantů přijímaných člověkem při dýchání, kůží nebo polknutím.
- Prach představuje určitou paměť (úložiště) látek, které jsou uvolňovány do vzduchu z předmětů, kterými se obklopujeme v interiérech, případně z venkovního prostředí při větrání.
- Tuto expozici možno snížit minimalizací výskytu prachu a omezením předmětů uvolňujících organické látky (PVC podlahy, elektronika, různé plastové předměty, kosmetika a čisticí prostředky, vonné svíčky, atp.) v místech, kde se často vyskytujeme (kanceláře, ložnice, atp.).