

Univerzita Pardubice

Dopravní fakulta Jana Pernera

Těkavé organické látky v interiéru vozidla v různých režimech jízdy

Jan Verner

Diplomová práce

2016

Univerzita Pardubice
Dopravní fakulta Jana Pernera
Akademický rok: 2015/2016

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: Bc. Jan Verner
Osobní číslo: D14542
Studijní program: N3708 Dopravní inženýrství a spoje
Studijní obor: Provozní spolehlivost dopravních prostředků a infrastruktury:
Ochrana životního prostředí v dopravě
Název tématu: Těkavé organické látky v interiéru vozidla v různých režimech
jízdy
Zadávací katedra: Katedra dopravních prostředků a diagnostiky

Z á s a d y p r o v y p r a c o v á n í :

Cílem diplomové práce bude měření obsahu těkavých organických látek, zejména benzenu a 1,3-butadienu, v ovzduší kabiny motorových vozidel, včetně ověření techniky měření nebo odběru vzorku. Měření budou prováděna na různých trasách a s různým způsobem ventilace uvnitř kabiny vozidla. Výsledky budou porovnány s limity pro vnitřní prostředí a s vnějšími koncentracemi. Na základě zjištěných výsledků budou odhadnuta zdravotní rizika pro přepravované osoby.

Rozsah grafických prací: podle pokynů vedoucího práce
Rozsah pracovní zprávy: 50-60 stran textu a přílohy
Forma zpracování diplomové práce: tištěná
Seznam odborné literatury:

- 1) Duffy B. L., Nelson A. F. Exposure to emissions of 1,3-butadiene and benzene in the cabins of moving vehicles and buses in Sydney Australia. Atmos. Environ. 1997; 31: 3877 3885.
- 2) Bauhof H., Wensing M. Standard test methods for the determination of VOCs and SVOCs in automobile interiors. In: Organic Indoor Air Pollutants, T. Salthammer (ed.), WileyVCH, Weinheim, 1999, pp. 105115.
- 3) Weisel C. P., Lawrik N. J., Liou P. J. Exposure to emissions from gasoline within automobile cabins. J. Exposure Anal. Environ. Epidemiol. 1992; 2(1): 79 96.
- 4) Nielsen T., Jorgensen H. E., Larsen J. C., Poulsen M. City air pollution of polycyclic aromatic hydrocarbons and other mutagens: occurrence, sources and health effects. Sci. Total Environ. 1996;189:41 9.
- 5) Nauss K. M. Critical issues in assessing the carcinogenicity of diesel exhaust: a synthesis of current knowledge. Diesel exhaust: A critical analysis of emissions, exposure, and health effects. Cambridge, MA: Health Effects Institute; 1995.
- 6) Jo W., Yu C. Public bus and taxicab drivers' exposure to aromatic work-time volatile organic compounds. Envir. on Res. Section A 2001; 86: 66 72.
- 7) Jo W.-K., Choi S.-J. Vehicle occupants' exposure to aromatic volatile organic compounds while commuting on an urban suburban route in Korea. J. Air Waste Manage Assoc. 1996; 46: 749 754.

Vedoucí diplomové práce: Ing. Marie Sejkorová
Katedra dopravních prostředků a diagnostiky

Datum zadání diplomové práce: 25. února 2016
Termín odevzdání diplomové práce: 27. května 2016



doc. Ing. Ivo Drahošský, Ph.D.
děkan

L.S.



doc. Ing. Michael Lata, Ph.D.
vedoucí katedry

V Pardubicích dne 25. února 2016

Prohlašuji:

Tuto práci jsem vypracoval samostatně. Veškeré literární prameny a informace, které jsem v práci využil, jsou uvedeny v seznamu použité literatury. Byl jsem seznámen s tím, že se na moji práci vztahují práva a povinnosti vyplývající ze zákona č. 121/2000 Sb., autorský zákon, zejména se skutečností, že Univerzita Pardubice má právo na uzavření licenční smlouvy o užití této práce jako školního díla podle § 60 odst. 1 autorského zákona, a s tím, že pokud dojde k užití této práce mnou nebo bude poskytnuta licence o užití jinému subjektu, je Univerzita Pardubice oprávněna ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které na vytvoření díla vynaložila, a to podle okolností až do jejich skutečné výše.

Souhlasím s prezenčním zpřístupněním své práce v Univerzitní knihovně.

V Pardubicích dne 27. 5. 2016

Bc. Jan Verner

PODĚKOVÁNÍ

Děkuji všem, kteří mi ochotně pomáhali při psaní mé diplomové práce. Zvláštní poděkování patří vedoucí mé diplomové práce za odbornou pomoc při konzultacích Ing. Marii Sejkorové Ph.D. Dále bych chtěl poděkovat své rodině za podporu, kterou mi poskytovali po celou dobu mého studia.

ANOTACE

Cílem diplomové práce bylo měření obsahu těkavých organických látek, zejména benzenu a 1,3-butadienu, v ovzduší kabiny motorových vozidel, včetně ověření techniky měření nebo odběru vzorku. Měření byla prováděna na různých trasách a s různým způsobem ventilace uvnitř kabiny vozidla. Výsledky byly porovnány s limity pro vnitřní prostředí a s vnějšími koncentracemi. Na základě zjištěných výsledků byla odhadnuta zdravotní rizika pro přepravované osoby a pro životní prostředí.

KLÍČOVÁ SLOVA

BTEX, benzen, 1,3-butadien, ovzduší, VOCs, těkavé organické látky, vozidlo

TITLE

Volatile organic compounds in the interior of the vehicle in different driving modes

ANNOTATION

The aim of this thesis was the measurement of the content of volatile organic compounds, especially benzene and 1,3-butadiene in the air of the cabin of motor vehicles, including verification of the techniques of measurement or sampling. The measurements were carried out on different routes and with different ways of ventilation inside the cab of the vehicle. The results were compared with the limits for indoor environment and the external concentrations. On the basis of the observed results were estimated health risks for transported people and for the environment.

KEYWORDS

BTEX, benzene, 1,3-butadiene, air, VOCs, volatile organic compounds, vehicle

Obsah

0	Úvod.....	9
1	Emise z výfukových plynů.....	10
2	Těkavé organické látky	13
2.1	Vznik VOCs v automobilové dopravě	14
2.2	Chemické reakce VOC v ovzduší	15
2.3	Vybrané VOCs a jejich vliv na lidské zdraví.....	15
2.3.1	Benzen.....	15
2.3.2	Toluen	17
2.3.3	Etylbenzen.....	18
2.3.4	Xylen.....	19
2.3.5	1,3-butadien.....	20
2.4	Imisní a emisní limity BTEX pro ovzduší	21
2.5	Stav znečištění VOC v Evropské unii a České republice.....	25
2.6	Metody a normy pro stanovení těkavých organických látek.....	29
3	Požadavky na kvalitu pohonných hmot	31
3.1	Složení pohonných hmot.....	31
3.2	Vliv složení paliva na složení emisí VOC	31
4	Možnosti snižování emisí z výfukových plynů.....	32
4.1	Katalyzátor	32
4.1.1	Rozdělení katalyzátorů.....	33
4.2	EGR.....	36
4.3	SCR	37
4.4	Filtr pevných částic	38
5	Lokalizace a meteorologické podmínky při odběru vzorků	40
5.1	Popis lokalit a prostředí/ režim jízdy pro odběr vzorků	40
5.1.1	Lokalita Brno - centrum	42
5.1.2	Lokalita Arboretum-Lesná	43
5.1.3	Lokalita Lipůvka – Blansko	44
6	Metodika měření	45
6.1	Princip měření	45
6.1	Kalibrace benzenu	45

6.2	Technické charakteristiky použitých přístrojů a vybavení.....	46
6.3	Analýza vzorků	47
7	Hodnocení zdravotních rizik	48
7.1	Výpočet zdravotních rizik	50
8	Výsledky a diskuze	53
	Závěr	56
	Seznam použité literatury.....	58
	Seznam tabulek	64
	Seznam obrázků	65

0 Úvod

Doprava byla neodmyslitelnou součástí každé civilizace a doprovázela lidstvo od jeho samotného počátku. Čím více se určitá civilizace stávala mocnější a inteligentnější, tím více bylo potřeba přepravit surovin, výrobků či osob. Úroveň dopravy v různých časových obdobích téměř vždy kopírovala vývoj lidské společnosti. Až do konce 18. století neexistovaly žádné formy motorizované dopravy a pro přepravu nákladů a osob se tak po souši využívala nejčastěji hospodářská zvířata a po moři síla větru. Množství takto přepraveného zboží bylo však velmi nízké a přeprava trvala příliš dlouho. Proto se většina velkoměst nacházela u pobřeží moře nebo velkých vodních cest. Díky vynálezu spalovacího motoru se doprava významně zrychlila a zároveň bylo umožněno přepravovat osoby a zboží na delší vzdálenosti do vnitrozemí. Doprava tak získala nový rozměr bourání bariér. Doprava tak dnes umožňuje nejen setkávání lidí, propojování kultur a zvýšení ekonomické a společenské funkce, ale také se stala významným faktorem ovlivňující životní prostředí (mnohdy v negativním směru). Nejčastěji se hovoří o dopravních nehodách, fragmentaci krajiny, záboru půdy, o snižování biodiverzity nebo o nepohodlí obyvatelstva z hlediska hlukové zátěže. U dopravních nehod je poranění nebo smrt náhlým jevem a působí na psychiku člověka odstrašujícím příkladem. Znečišťování ovzduší, vody a půdy, kde se jedná o pozvolný jev, který na první pohled nepůsobí nebezpečně, ale poškození zdraví člověka i zvířat z takto kontaminovaného prostředí bývá téměř vždy nevratné, populaci zpravidla nepřijde jako významný negativní faktor dopravy, kterého by se měla vážněji obávat. Znečištění ovzduší na celém světě převážně v hustě obydlených aglomeracích je závažným problémem, který se v některých případech stále nedaří snížit nebo odstranit. Příčinou největšího znečišťování všech složek životního prostředí jsou emise škodlivin z výfukových plynů motorových vozidel, vznikající při nedokonalém spalování pohonných hmot. Na základě výše zmíněných skutečností bude cílem této diplomové práce stanovení koncentrace těkavých organických látek (VOCs), zejména benzenu a 1,3-butadienu, v ovzduší kabiny motorových vozidel, včetně ověření techniky měření nebo odběru vzorku. Měření budou prováděna na různých trasách a s různým způsobem ventilace uvnitř kabiny vozidla. Výsledky budou porovnány s limity pro vnitřní prostředí a s vnějšími koncentracemi. Na základě zjištěných výsledků budou odhadnuta zdravotní rizika pro přepravované osoby a pro životní prostředí.

1 Emise z výfukových plynů

Přestože během posledních desetiletí došlo k poklesu úrovně znečištění v některých světových metropolích, jako je například Londýn, kvalita ovzduší je stále na celém světě převážně v hustě obydlených aglomeracích závažným problémem. Podařilo se snížit emise mnoha znečišťujících látek, ale znečištění způsobené suspendovanými částicemi a ozonem stále představuje závažné riziko pro zdraví evropských občanů [31]. Podle Evropské agentury pro životní prostředí (EEA) každý čtvrtý obyvatel EU žije ve vzdálenosti menší než 500 metrů od silnice, po které projede více než 3 miliony aut ročně [31]. V důsledku předčasných úmrtí na následky dopravou zhoršeného životního prostředí přicházejí Evropané o čtyři miliony let života [1]. Významným zdrojem emisí je automobilová doprava, přičemž velice rychle roste objem osobní automobilové dopravy, a zároveň se současně snižuje obsazenost automobilů [1]. Přestože v posledních letech dochází k poklesu některých emitovaných látek [2], zůstává i nadále celá řada látek, u kterých k poklesu prozatím nedošlo, a to díky neustálému nárůstu osobní i nákladní dopravy a tím spojené větší spotřeby fosilních paliv. Příčinou emisí škodlivin z motorů vozidel do okolního prostředí jsou výfukové plyny vznikající při spalování pohonných hmot. Jde o komplexní směsi obsahující stovky chemických látek v různých koncentracích, které podle mnohých autorů přispívají k tzv. "skleníkovému efektu" nebo často mají toxické, mutagenní i karcinogenní účinky na člověka [3].

Škodlivé exhaláty z výfukových plynů lze rozdělit do dvou skupin: na limitované a nelimitované. Mezi limitované škodliviny patří oxid uhelnatý (CO), uhlovodíky (HC), oxidy dusíku (NO_x) a pevné částice (PM). Legislativní úprava v ČR se při snižování limitních hodnot škodlivých látek ve výfukových plynech dostala na úroveň evropských předpisů přijetím zákona č. 56/2001 Sb., o podmínkách provozu vozidel na pozemních komunikacích a vyhlášek č. 302/2002 Sb. o pravidelných technických prohlídkách a měření emisí vozidel a MDS č. 341/2002 Sb., o schvalování technické způsobilosti a technických podmínkách provozu vozidel na pozemních komunikacích, ve znění vyhlášky č. 100/2004 Sb., příloha 1. Vyhláška mj. uvádí termíny zavedení předpisů EURO, ve kterých jsou stanoveny požadavky na limity emisí výfukových plynů. Limitované škodliviny jsou regulovány podle EURO norem vydávaných od roku 1992, kdy vstoupila v platnost první norma EURO 1. Tyto Euro normy označují třídy škodlivých látek a určují mezní hodnoty u nových vozidel. Jednotlivý přehled EURO norem je uveden v tabulkách 1. – 4.

Tab. 1 Emisní limity pro nová vozidla se zážehovým motorem

	platnost od	CO (g/km)	HC (g/km)	NO _x (g/km)	HC+NO _x (g/km)	PM
Euro I	1. 1. 1992	3,16	-	-	1,13	0,14
Euro II	1. 1. 1996	1,00	0,15	0,55	0,70	0,08
Euro III	1. 1. 2000	0,64	0,06	0,50	0,56	0,05
Euro IV	1. 1. 2005	0,50	0,05	0,25	0,30	-
Euro V	1. 9. 2009	0,50	0,05	0,18	0,23	0,005
Euro VI	1. 8. 2014	0,50	0,09	0,08	0,17	0,005

Tab. 2 Emisní limity pro nová vozidla se vznětovým motorem

	platnost od	CO (g/km)	HC (g/km)	NO _x (g/km)	HC+NO _x (g/km)	PM
Euro I	1. 12. 1992	2,72	-	-	0,97	-
Euro II	1. 1. 1997	2,20	-	-	0,50	-
Euro III	1. 1. 2000	2,30	0,20	0,15	-	-
Euro IV	1. 1. 2005	1,00	0,10	0,08	-	-
Euro V	1. 9. 2009	1,00	0,10	0,06	-	0,005*
Euro VI	1. 8. 2014	1,00	0,10	0,06	-	0,005*

* s přímým vstříkáváním

Tab. 3 Emisní limity pro nová těžká vozidla a autobusy nad 3,5t se vznětovým motorem

	platnost od	CO (g/kWh)	HC (g/kWh)	NO _x (g/kWh)	CH ₄ (g/kWh)	zákal kouře (1/m)	PM
Euro I	1. 10. 1992	4,9	1,23	9,0	-	-	0,4
Euro II	1. 10. 1996	4,0	1,1	7,0	-	-	0,15
Euro III	1. 10. 2000	2,1 5,45	0,66 0,78	5,0 5,0	- 1,6	0,8 -	0,1/0,13* 0,16/0,21*
Euro IV	1. 10. 2005	4,0	0,55	3,5	1,1	0,5	0,03
Euro V	1. 10. 2008	4,0	0,55	2,0	1,1	0,5	0,03
Euro VI	1. 1. 2013	4,0	0,16	0,46	0,5	-	0,01

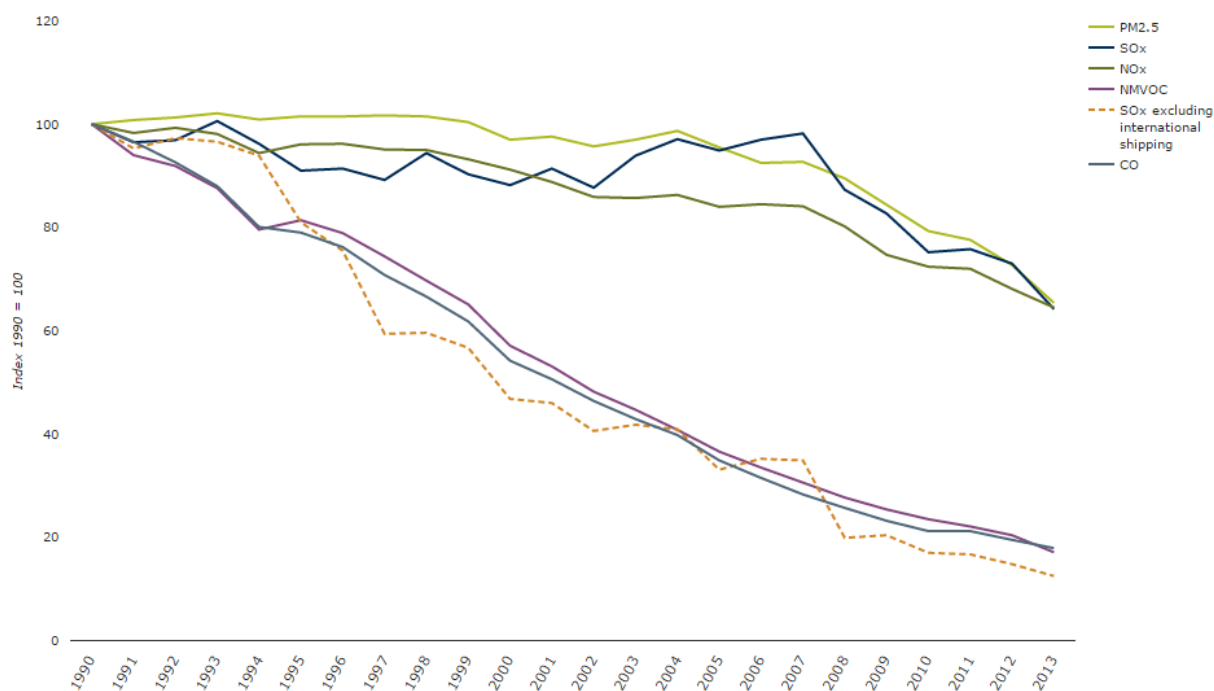
* PM = 0,13 g/kWh a 0,21 g/kWh pro motory se zdvihovým objemem válce <0,75 dm³ a výkonem jmenovitých otáček > 3000 ot./min

Tab. 4 Emisní limity pro nová dvoustopá vozidla

	platnost od	CO (g/km)	HC (g/km)	NO _x (g/km)
Euro I	1. 6. 1999	13,00	3,00	0,30
Euro II	1. 4. 2003	5,50	1,00	0,30
Euro III	1. 1. 2007	2,00	0,30	0,15

Druhou skupinu tvoří nelimitované škodliviny. Mezi tyto látky lze řadit oxid uhličitý (CO_2), metan (CH_4), oxid dusný (N_2O), jakožto látky přispívající k dlouhodobému oteplování atmosféry [3], popřípadě další škodliviny mající nebezpečné dopady na zdraví a život člověka, vznikající zejména při nedokonalém spalování pohonných hmot. Jsou to polyaromatické uhlovodíky (PAH), fenoly, ketony, dehet, 1,3-butadien, benzen, toluen, xylyeny (BTX) [3]. Při spalování pohonných hmot mohou vznikat další škodliviny, jako jsou například polychlorované dibenzodioxiny/furany (PCDD/F) a polychlorované bifenyly (PCB) v případě přítomnosti chlóru ve spalovacím systému [3]. Výše uvedené škodliviny jsou výsledkem spalovacích procesů, ale problematika emisí, převážně PM je spojena i s dalšími procesy jako obrušování různých namáhaných součástek (brzdové a spojkové obložení), kdy se do ovzduší uvolňuje měď (Cu), antimon (Sb), baryum (Ba), železo (Fe), hliník (Al), zinek (Zn), molybden (Mo), mangan (Mn), hořčík (Mg), kadmium (Cd), a další. Abraze pneumatik, obsahující různé druhy pryží, je zdrojem především Zn, dalších kovů, jako vápník (Ca) a Fe a také elementárního uhlíku [3].

Z údajů od Evropské agentury pro životní prostředí vyplývá, že zatímco v Evropě a Severní Americe můžeme pozorovat trend snižování škodlivých látek v ovzduší, v Asii je tomu naopak [4]. Na základě dosavadního vývoje prognózy naznačují, že v příštích desetiletích může v některých regionech dojít ke snížení znečištění, ale zároveň dojít ke zvýšení v jiných oblastech světa. Například se předpokládá snížení emisí oxidů dusíku, síry a troposférického ozonu v Evropě a Severní Americe, ale výrazně se mohou zvýšit v Asii. Tento trend v Asii by mohl ovlivnit i zbytek světa přes dálkový přenos znečišťujících látek [4]. Na rozdíl od Asie se v Evropě daří snižovat emise hlavních znečišťujících látek v ovzduší z dopravy. Emise obecně poklesly (obr. 1) v průběhu posledních dvou desetiletí. Zavedení katalyzátorů, zpřísnování emisních norem EURO a přijímání stále přísnějších norem pro jakost paliv jsou hlavní faktory, které stojí za postupným snižováním úrovně znečištění v ovzduší. I přes tuto snahu, však například mezní hodnoty emisí oxidu dusičitého (NO_2), byly v roce 2013 překročeny na území celé Evropy a z 93% došlo k překročení v blízkosti komunikací. Sektor dopravy je stále zodpovědný za 25% všech skleníkových plynů vyprodukovaných v Evropě. Z tohoto důvodu se Evropská komise zavázala ke snížení emisí skleníkových plynů o 60% do roku 2050 oproti hodnotám naměřených v roce 2010 [4].



Obr. 1 Vývoj emisí v EU [5]

2 Těkavé organické látky

Těkavé organické látky (VOCs - z anglického termínu Volatile Organic Compounds) patří spolu s oxidy dusíku, síry, uhlíku a pevnými znečišťujícími látkami do skupiny polutantů, které objemově nejvíce zatěžují životní prostředí. Omezování emisí VOCs se stalo jedním z dominantních cílů ochrany ovzduší. Na mezinárodní úrovni byly sepsány patřičné úmluvy, protokoly a směrnice ve snaze co nejvíce omezit úroveň VOCs v atmosféře a později byla tato pravidla implementována i do České legislativy. Zákon č. 201/2012 Sb. definuje VOCs jako jakoukoli organickou sloučeninu nebo směs organických sloučenin, s výjimkou methanu, která při teplotě 20°C, má tlak par 0,01 kPa nebo více nebo má odpovídající těkavost za konkrétních podmínek jejího použití. Podle Úmluvy Evropské hospodářské komise Organizace spojených národů o dálkovém znečišťování ovzduší překračující hranice států jsou to všechny organické sloučeniny antropogenního původu, jiné než methan, které jsou schopné vytvářet fotochemické oxidanty reakcí s NO_x v přítomnosti slunečního záření.

Zdroje VOCs jsou buď biogenního, nebo antropogenního původu. Biogenními zdroji VOCs je především vegetace například *Quercus ilex* (dub cesmínový), *Pinus alborea* (borovice halepská) nebo *Myrtus communis* (myrta obecná), ale také lesní požáry, emise z živočichů a anaerobní procesy v močálech a bažinách [6]. Antropogenními zdroji pak mohou být výfukové plyny dopravních prostředků, používání rozpouštědel, skladování a distribuce benzínu, spalování fosilních paliv, materiály z vnitřního zařízení budov (koberce, nábytek, nátěrové hmoty, atd.). Ve své práci jsem se zaměřil na benzen a 1,3-butadien. Mezinárodní agentura pro výzkum rakoviny klasifikuje benzen do skupiny 1, tedy karcinogenní pro člověka a 1,3-butadien do skupiny 2a, tedy pravděpodobně karcinogenní pro člověka.

2.1 Vznik VOCs v automobilové dopravě

Paliva používaná pro pohon dopravních prostředků jsou převážně složená z uhlovodíků a spotřeba těchto paliv se na celém světě každoročně zvyšuje. Podle údajů Českého statistického úřadu byla v roce 2013 spotřeba automobilových benzínů v České republice ve výši cca 1,6 mil tun a motorové nafty se spotřebovalo cca 3,7 mil tun [7]. Spálení takového množství paliva zapříčiňuje produkci obrovského množství škodlivin do ovzduší [7]. Kromě toho, že z automobilových výfuků vychází vodní pára je také produkován CO, CO₂, NO_x nebo VOCs. Vznik těchto škodlivin je výsledkem nedokonalého spalování uhlovodíkových paliv.

Bilanci dokonalého spalování u paliva bohatého na uhlík, vodík a kyslík lze vyjádřit pomocí následující rovnice.



Tuto rovnici lze nazývat stechiometrickou, jelikož ve spalínách není obsažený žádný kyslík (bez přebytku vzduchu). Jedná se o ideální poměr vzduchu a paliva, potřebný pro dokonalé spálení paliva. Velmi často se používá pojem součinitel přebytku vzduchu, který značí odchylky složení směsi od stechiometrického složení. Označuje se nejčastěji symbolem λ .

Při $\lambda < 1$, kdy je ve směsi nadbytek paliva a nedostatek vzduchu hovoříme o bohaté směsi na palivo, dochází v důsledku nedostatku vzduchu k nedokonalému spalování a zvýšené tvorbě nežádoucích látek jako jsou například VOCs.

Při $\lambda > 1$ hovoříme o chudé směsi na palivo. Jestliže dochází k malému ochuzení směsi, jsou vytvořeny podmínky pro dokonalé spálení. Také ale může docházet k reakcím se vzdušným kyslíkem. Důsledkem je opětovný vznik jedovatých oxidů dusíku. Na míru produkce VOCs a dalších nebezpečných látek má dále vliv stav motoru, režim motoru a v neposlední řadě kvalita paliva [7].

2.2 Chemické reakce VOC v ovzduší

Do troposféry se uvolňuje velké množství uhlovodíků buď antropogenního, nebo biogenního původu, jelikož mají poločas rozpadu kratší než zhruba jeden rok, jsou destruovány v troposféře. I přestože jsou ve velmi nízkých koncentracích, řádově ppb až ppm dochází v troposféře za součinnosti NO_x a vlivu slunečního záření k jejich oxidaci. Troposféra totiž působí na většinu látek jako oxidační médium, jež se poté mají tendenci vyskytovat ve vyšších stupních. Na celém procesu transformování a odstraňování VOCs v troposféře se podílí fotolýza s chemickými reakcemi s OH radikály, NO_3 radikály a O_3 . VOCs působením slunečního světla degraduje až k oxidaci NO na NO_2 a tvorbě O_3 . Při tvorbě přízemního ozónu je důležitý poměr VOCs/ NO_x , neboť obě tyto látky reagují s OH radikály s téměř stejnou rychlostí. Je-li poměr VOCs/ NO_x vysoký, reagují OH radikály především s VOCs a dochází k tvorbě přízemního ozónu O_3 [8, 9].

2.3 Vybrané VOCs a jejich vliv na lidské zdraví

2.3.1 Benzen

Je bezbarvá, hořlavá, toxická, při pokojové teplotě kapalná organická sloučenina se sladkým zápachem a s chemickým vzorcem C_6H_6 . Každá molekula uhlíku má na sobě navázanou jednu molekulu vodíku. Jelikož se skládá pouze z molekul uhlíku a vodíku je klasifikován jako uhlovodík. Jedná se o látku s teplotou tání $5,5^\circ\text{C}$ a hustota $0,87 \text{ g/cm}^3$ při teplotě 20°C . S relativně nízkým bodem varu $80,1^\circ\text{C}$ a tlakem par $9,95 \text{ kPa}$ rovněž při 20°C . Je málo rozpustný ve vodě $1,80 \text{ g/l}$ při 25°C a mísitelný s většinou organických rozpouštědel. Benzen se ve vzduchu vyskytuje převážně v plynné fázi a doba, po kterou je měřitelný v okolním prostředí, se pohybuje mezi několika hodinami až několika dny, v závislosti na prostředí, klimatu a koncentraci jiných znečišťujících látek. K jednomu z nejdůležitějších prostředků pro degradaci benzenu z okolního prostředí jsou reakce s hydroxylovými radikály OH, avšak tento uhlovodík může být také odstraněn ze vzduchu pomocí deště [10, 11].

Název benzen je odvozen od benzoe, která se získává z kůry několika druhů stromů rodu *Styrax* a obsahuje kyselinu benzoovou. První kdo izoloval a identifikoval benzen, byl v roce 1825 Michael Faraday a to z olejového zbytku, po výrobě osvětlovacího plynu. Po dlouholetém výzkumu v roce 1849 začal Charles Mansfield jako první průmyslově vyrábět benzen [12].

Benzen byl historicky používán jako součást barev v tiskařském průmyslu, jako rozpouštědlo pro organické materiály, jako výchozí materiál a meziprodukt v chemickém průmyslu (například při výrobě maziv, barev, čisticích prostředků, atd.) a jako přísada do bezolovnatého benzínu. Dnešní primární použití benzenu je pro výrobu organických chemikálií. V Evropě je to především pro produkci styrenu, fenolu, cyklohexanu, anilinu a chlorbenzolu. Ve Spojených státech amerických (USA) slouží k výrobě etylbenzenu, což představuje 52% z celkové poptávky po benzenu. Druhým nejčastějším důvodem poptávky je výroba kumenu, který je surovinou pro syntézu jiných chemikálií jako například fenolu nebo acetonu. Benzen také slouží jako meziprodukt pro výrobu léků, barviv, insekticidů, plastů a mnoha dalších chemických látek. Je ovšem také přidáván jako složka do bezolovnatých benzínů pro zvýšení oktanového čísla a antidetonačním vlastnostem [13].

Z pohledu průmyslového využití je benzen jednou z nejužitečnějších a nejpoužívanějších substancí. Na druhou stranu se jedná o velmi nebezpečnou látku s prokazatelně škodlivými účinky na lidské zdraví. Mnoho studií již zkoumalo vliv vystavení lidského organismu benzenu a potvrzují negativní dopad na tělo a v některých případech na zvýšené riziko rakoviny [14]. Vztah mezi benzenem a onemocněním krve byl objeven již v roce 1862 [15]. Benzen je spojován s celou řadou zdravotních potíží. Krátká expozice okolo 10 minut s velmi vysokou hladinou benzenu ve vzduchu, přibližně 10 000 až 20 000 ppm může mít za následek smrt. Nižší úrovně asi 700 až 3000 ppm, pak mohou způsobovat ospalost, závratě, rychlý srdeční tep, bolesti hlavy, zmatenost, bezvědomí, podráždění očních spojivek. Tyto příznaky ve většině případů odezní po pobytu na čerstvém vzduchu. Dlouhodobá expozice pak má vliv neurobehaviorální, hepatoxický, neurotoxický a karcinogenní [16]. Benzen do těla proniká prostřednictvím plic, trávicího traktu, a přes kůži. Jestliže je tělo vystaveno benzenu ve vzduchu, prochází pak tato látka přes sliznici plic nebo přes kůži a vstupuje do krevního řečiště. Pokud benzen přijímáme z potravin nebo nápojů, prochází přes sliznici trávicího traktu a vstupuje do krevního řečiště. Během doby co krev v krevním řečišti roznáší benzen po celém těle, může se dočasně ukládat v kostní dřeni a tuku.

Benzen se pak změní na produkty, tzv. metabolity, uložené v játrech a kostní dřeni. Některé ze škodlivých účinků expozice benzenu jsou právě způsobeny těmito metabolity. Většina metabolitů benzenu opustí tělo v podobě moči do 48 hodin po expozici [16, 17].

2.3.2 Toluén

Bezbarvá, při pokojové teplotě těkavá, ve vodě slabě rozpustná, hořlavá organická kapalina s chemickým vzorcem C_7H_8 nazývaná také methylbenzen. Toluén se vyznačuje aromatickým zápachem typickým pro ředidla. Teplota tání je $-93^{\circ}C$ a varu $111^{\circ}C$. Jeho hustota je $0,867\text{ g/cm}^3$ a rozpustnost ve vodě $0,53\text{ g/l}$. Může se rozpouštět v tucích a dobře se rozpouští v organických rozpouštědlech [18].

Sloučenina byla poprvé objevena v roce 1837 polským chemikem Filipem Walterem, který jí získal destilací borového oleje. V roce 1841, francouzský chemik Henri Etienne Sainte Claire Deville izoloval uhlovodíky z Myroxylon balsamum nazývané také Tola balzámová, a od této doby začal nazývat tuto sloučeninu benzoene. O dva roky později švédský chemik Jöns Jacob Berzelius doporučil název toluin. Roku 1850, francouzský chemik Auguste Cahours izoloval z destilátu dřeva uhlovodík, který byl podobný Devilleho benzoene a tak Cahours pojmenoval tuto sloučeninu toluén [19].

Toluén, stejně jako benzen můžeme získat z černouhelného dehtu vznikajícího při výrobě koksu, nebo modernějším způsobem z ropy při výrobě benzínu (krakování a reformování benzínu). Kromě toho, že se toluén používá jako výchozí surovina při výrobě polymerů, ze kterých se potom vyrábí například nylon, plastové láhve a polyuretany. Používá se také jako rozpouštědlo v průmyslu, kdy nahrazuje jedovatější benzen. Proto našel uplatnění jako rozpouštědlo v barvách, nátěrových hmotách, syntetických vůních, inkoustech, lepidlech, čisticích prostředcích. Toluén je ceněnou komoditou, tudíž je dále využíván při barvení kůží, v tiskařském průmyslu, k výrobě benzenu a dalších chemikálií. Přidává se do benzínu ke zvyšování oktanového čísla. Mezi další využití patří výroba léčiv, barviv a laků na nehty.

Podobně jako u benzenu i nejvíce toluenu se dostává do prostředí z automobilové dopravy. Během výroby, transportu, spalování a dalším nakládání s palivy. Vzniká také při výrobě koksu, styrenu a dalších chemikálií. Uvolňuje se při celém životním cyklu průmyslových i domácích produktů obsahujících toluén. V neposlední řadě je zdrojem

toluenu rovněž cigaretový kouř. Přirozeně toluen vzniká při sopečných erupcích nebo lesních požárech [18].

Podle Mezinárodní organizace pro výzkum rakoviny (IARC) je toluen zařazen do skupiny 3, což ho hodnotí coby látku neklasifikovatelnou jako lidský karcinogen. Rovněž podle americké agentury pro ochranu životního prostředí (EPA), neexistují dostatečné informace pro posouzení karcinogenního potenciálu toluenu. Přesto negativně ovlivňuje hlavně centrální nervovou soustavu (CNS). Zkoušky na zvířatech u potkanů a myši prokázali, že má nízkou akutní toxicitu při vdechování nebo perorální expozice. Vdechování je hlavním vstupem toluenu do těla, může být ale také absorbován trávicím traktem nebo po kontaktu s kůží. Při nízké až střední úrovni vystavení, toluen způsobuje únavu, zmatenost, slabost, ztrátu paměti, nevolnost, ztrátu chuti k jídlu. Tyto příznaky obvykle zmizí, pokud již nadále není člověk vystaven této látce. Chronická inhalace má za následek podráždění kůže a očí, dýchacích cest, způsobuje srdeční arytmií. Studie prováděných na lidech uvádějí, vývojové poruchy, jako je dysfunkce centrální nervové soustavy, poruchy soustředění a kraniofaciální syndromy u dětí těhotných žen vystavených vysokým hladinám toluenu nebo směsných rozpouštědel při vdechování. Vysoká hladina toluenu v krátké době může způsobit dokonce i smrt [20, 21].

2.3.3 Etylbenzen

Jedná se o aromatickou, bezbarvou, vysoce hořlavou kapalinu s charakteristickým zápachem po benzínu. V atmosféře se nachází jen v plynné fázi a rychle reaguje s hydroxylovými radikály. Teplota tání činí -95°C , varu 136°C a hustota je 867 kg/m^3 . Rozpustnost ve vodě je $0,15\text{ g/l}$. Etylbenzen je dobře rozpustný v organických rozpouštědlech. Chemický zápis ethylbenzenu je C_8H_{10} .

Přestože je etylbenzen znám již od roku 1879 jeho průmyslová výroba ve větším měřítku začala až v roce 1930 společností Dow Chemical ve Spojených státech amerických. Dnes je jednou z nejžádanějších komodit na světových trzích. V roce 2011 byla světová poptávka po etylbenzenu 25,1 milionu, zvýšila se tak oproti roku 2000 o 4,6 milionu tun a tento trend nadále pokračuje. Největšími spotřebiteli jsou USA, Čína a západní Evropa, rozdělují si tak polovinu trhu s ethylbenzenem. Tuto látku petrochemický průmysl využívá pro výrobu insekticidů, laků a barev, chemikálií, paliv, anebo jako rozpouštědlo v inkoustech.

I přesto v roce 2012 bylo 99% ethylbenzenu vyprodukovaného ve světě spotřebováno jen na výrobu styrenu [22].

Etylbenzen je emitován do okolního prostředí především během spalování fosilních paliv a operací v rafinérském a chemickém průmyslu. Populace je následně vystavena ethylbenzenu a může ho přijímat vdechnutím, pozřením nebo přes kůži. Při akutní toxicitě dochází k podráždění kůže, očí a cest dýchacích. Mohou se vyskytnout i neurologické účinky, jakými jsou například závratě. Studie na zvířatech sledující dlouhodobou expozici uvádějí negativní dopad na játra, ledviny a plíce, u kterých byl zaznamenán výskyt rakoviny. Dosud jsou jen omezené informace ohledně karcinogenních vlivů na lidské zdraví a rozdělují tak odbornou veřejnost. Například EPA neklasifikuje tuto látku pro člověka jako karcinogenní. A i přesto IARC etylbenzen zařadila do skupiny 2b, tudíž ho tak považuje za možný lidský karcinogen [23].

2.3.4 Xylen

Xylen je bezbarvá hořlavá kapalina s aromatickým zápachem a chemickým vzorcem C_8H_{10} a nepatrně rozpustná ve vodě. Xylen se rovněž řadí mezi VOCs s tenzí par 680 Pa při 20°C. Vyskytuje se ve třech izomerech. Jednotlivé vlastnosti izomerů jsou vyobrazeny v tabulce 5. Podle polohy substituentů benzenového jádra se rozlišuje ortho-xylen (1,2-dimethylbenzen), meta-xylen (1,3-dimethylbenzen) a para-xylen (1,4-dimethylbenzen). Směs těchto tří izomerů, vyskytující se v různém poměru vytváří technický xylen. Látky jako etylbenzen, toluen, trimethylbenzen, fenol, thiofen, pyridin a nearomatické uhlovodíky mohou být obvykle příměsí technického xyleny [24].

Tab. 5 Vlastnosti izomerů xylenů

izomer	o-xylen	m-xylen	p-xylen
bod varu [°C]	144	139	138
bod tání [°C]	-25	-48	13
hustota [kg.m-3] (20°C)	880	860	860

Většina vyprodukovaných směsí xylenových isomerů se přidává do benzínu pro zvýšení oktanového čísla. Menší část produkce se používá jako rozpouštědla, která naleznou uplatnění v tiskařském a kožedělném průmyslu. Vyskytují se také v prostředcích pro domácnost, léčivech, parfémeh, lepidlech nebo plastech. Nejvýznamnější izomer para-

xylen slouží k výrobě polyesterových vláken, filmů a pryskyřic, vyskytujících se v kobercích a tkaninách. Orto-xylen se používá jako surovina pro výrobu plastů a pigmentů. Meta-xylen slouží k výrobě fungicidů [24].

Hlavním zdrojem znečištění je automobilová doprava. Kdy se xylen uvolňuje při spalování benzínu. Xylen odtéká do atmosféry při jeho použití jako rozpouštědla či při manipulaci s benzinem.

Xylen stejně jako ostatní VOCs vstupuje do těla hlavně inhalačně, orálně a přes kůži. Za nejvíce toxický z izomerů se považuje p-xylen a za nejméně toxický m-xylen. IARC neklasifikuje xyleny jako lidské karcinogeny. Přesto inhalace xyleny ovlivňuje centrální nervovou soustavu a je příčinou dalších vážných zdravotní potíží, jako jsou závratě, bolesti hlavy, zhoršení koordinace, zvracení, poruchy dýchání, ztráta vědomí i smrt. Xyleny mohou dráždit dýchací cesty a oči. Opakovaná expozice může poškodit kostní dřeň a tím snížit počet krvinek nebo ovlivnit reprodukční systém [24].

2.3.5 1,3-butadien

Bezbarvý plyn s mírnou vůní benzínu a s chemickým vzorcem C_4H_6 . Jedná se o látku s teplotou tání $-108,9^\circ\text{C}$ a hustota $0,6149\text{ g/cm}^3$ při teplotě 25°C . S bodem varu $-4,4^\circ\text{C}$ a tlakem par $239,8\text{ kPa}$ při 20°C . Rozpustnost ve vodě $0,735\text{ g/100ml}$.

V roce 1863, francouzský chemik E. Caventouem izoloval předtím neznámý uhlovodík z pyrolýzy amylalkoholu. Henry Edward Armstrong v roce 1886 tento uhlovodík identifikoval jako butadien, poté, co jej izoloval z řady produktů pyrolýzou ropy. V roce 1910, ruský chemik Sergej Lebeděv polymeroval butadien, a získal materiál s vlastnostmi gumy. Tento polymer byl však příliš měkký, aby nahradil přírodní kaučuk zejména v automobilových pneumatikách. V roce 1929, Eduard Tschunker a Walter Bock, vytvořili kopolymer styrenu a butadienu, který následně mohl být použit i v automobilových pneumatikách [25].

1,3-butadien je chemicky vyrobený produkt pocházející ze zpracování ropy. Výroba 1,3-butadienu se provádí separací z pyrolýzní C4-frakce, což je nejvýznamnější způsob výroby. V České Republice je pyrolýzou produkováno přibližně 90 tisíc tun 1,3-butadienu ročně, přičemž jeho domácí spotřeba na butadienové kaučuky se téměř rovná této produkci [26]. 1,3-butadien se používá právě především při výrobě syntetických kaučuků a polymerů,

kteřé nalezneme v celé řadě průmyslových a spotřebních zboží (například automobily, stavebnictví materiály, spotřebiče díly, počítače a telekomunikačních zařízení, kombinézy, golfové míčky, nátěrové hmoty, balení a výrobky pro domácnost, atd.) [26].

Většina množství 1,3-butadienu je do ovzduší uvolňována antropogenním způsobem hlavně z průmyslových zdrojů z automobilové dopravy a tabákového kouře. Přírodními zdroji jsou převážně lesní požáry. 1,3-butadien tělo může přijímat vdechováním nebo kůží. Následně je tato látka roznášena v krevním řečišti. Tělo opustí asi po 10 hodinách v podobě moči. Testy prováděné na potkanech a myších při akutní expozici potvrdily nízkou akutní toxicitu, avšak u výsledků na lidech bylo sledováno podráždění očí, nosních dutin, krku a plic, neurologické účinky, jako je rozmazané vidění, únava, bolest hlavy a závratě [27].

Některé epidemiologické studie uvádí, že chronické vystavení 1,3-butadienu má za následek zvýšení kardiovaskulárních onemocnění, jako jsou například revmatická a arteriosklerotická onemocnění srdce. Epidemiologická studie prováděna v průmyslu spojeného s výrobou syntetického kaučuku prokázala konzistentní vztah mezi vystavením 1,3-butadienu a výskytem leukémie. EPA klasifikovala 1,3-butadien jako látku, která je při inhalaci pro člověka karcinogenní. EPA na základě studií provedených na zvířatech, stanovila referenční bod poukazující na zvýšenou pravděpodobnost vzniku rakoviny u osob, jenž jsou chronicky vystaveny a nuceny tak dýchat vzduch obsahující 1,3-butadien. Koncentraci chemické látky EPA vypočítala na 3×10^{-5} (g/m³). Jedná se o hodnotu, pod jejíž úrovní jsou účinky na zdraví člověka méně pravděpodobné [27, 28].

2.4 Imisní a emisní limity BTEX pro ovzduší

Doprava, převážně individuální významně přispívá k emisím mnoha látek znečišťujících ovzduší. Pozorovat tento jev, lze zejména v městských oblastech s vysokými objemy dopravy. I přes značné zlepšení kvality ovzduší v posledních desetiletích, znečištěné ovzduší je stále zodpovědné za více než 400 000 předčasných úmrtí v Evropě ročně. Významně se také podílí na poškození vegetace a ekosystémů [29].

Těkavé organické látky, byly určeny jako rizikové faktory pro lidské zdraví a pro tvorbu troposférického ozonu. Studie prováděná v městských prostředích v USA, stanovila emise z výfukových plynů automobilů jako primární zdroj nejčastěji naměřených těkavých organických látek a to konkrétně BTEX v ovzduší [30].

Benzen se používá jako přísada do benzínu, a v důsledku toho pochází 80 % benzenu, který se v Evropě uvolňuje do atmosféry, ze spalování paliv v automobilech. Prozatím jsme nuceni používat tyto nebezpečné VOCs jako aditiva pro paliva anebo jako meziprodukty pro průmysl a produkovat tak emise BTEX. Snahou je však docílit minimální zátěže pro všechny organizmy plynoucí z antropogenních vlivů. Od 70. let 20. století, kdy Evropská unie odstartovala opatření týkající se zlepšení kvality ovzduší, množství polutantů uvolňovaných do ovzduší výrazně pokleslo. Emise těchto škodlivých látek z mnoha významných zdrojů, včetně dopravy, průmyslu nebo výroby energie, jsou stále regulovány. EU dosáhla zlepšení také tím, že pro všechny členské státy EU stanovila právně závazné limity některých znečišťujících látek uvolňovaných do ovzduší. Trend ukazuje, že opatření, která byla přijata v průběhu let, tyto emise snižuje [31].

Hlavními právními předpisy, které obsahují informace o limitech látek v celé Evropě, jsou směrnice 2008/50/ES z roku 2008 o kvalitě vnějšího ovzduší a čistším ovzduší pro Evropu a rámcová směrnice 96/62/ES z roku 1996 o posuzování a řízení kvality vnějšího ovzduší. Göteborgský protokol k Úmluvě OSN o dálkovém znečišťování ovzduší přesahujícím hranice států (CLRTAP), který zavazoval Evropské společenství do roku 2010 ke snížení emisí VOC alespoň o 40% proti roku 1990. Směrnice 2001/81/ES o národních emisních stropích stanovila evropským zemím roční emisní limity látek znečišťujících ovzduší, včetně látek způsobujících okyselování, eutrofizaci a přízemní ozon [31].

Jedna z cest, jak legislativně zajistit lepší kvalitu ovzduší, je stanovit jednotlivým zemím roční emisní a imisní limity pro konkrétní znečišťující látky. Jednotlivé země poté přebírají vlastní zodpovědnost za zavedení nezbytných opatření a musí zajistit, aby jejich emisní úrovně byly nižší než emisní stropy pro příslušné látky. Z tohoto důvodu byla v České republice přijata právní úprava pro ochranu ovzduší, která vyústila až do dnešní podoby a to konkrétně zákonem č. 201/2012 Sb., o ochraně ovzduší, ve kterém jsou obsaženy požadavky i podle směrnice 2008/50/ES. Mimo jiné uvádí i přípustnou koncentraci pro benzen, uvedenou v tabulce 6. Pro ostatní VOCs včetně 1,3-butadienu existuje obecný emisní limit podle vyhlášky č. 415/2012 Sb., že při hmotnostním toku emisí těchto látek vyšším než 100 g/h, nesmí být překročen celkový hmotnostní limit 20 mg/m³ těchto znečišťujících látek v odpadním plynu.

Tab. 6 Imisní limity pro benzen

Znečišťující látka	Doba průměrování	Mez pro posuzování [$\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$]		Imisní limit [$\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$]
		Dolní	Horní	
benzen	kalendářní rok	40% mezní hodnoty ($2\mu\text{g}/\text{m}^3$)	70% mezní hodnoty ($3,5\mu\text{g}/\text{m}^3$)	5

Většinu našeho života neprožíváme venku, ale trávíme jeho převážnou část v uzavřených prostorech. Pokud nejsme doma, v zaměstnání nebo ve škole, pravděpodobně budeme v obchodních domech na úřadech nebo na cestách v dopravních prostředcích. Kvalita ovzduší vnitřních prostor není o nic méně důležitá než mimo ně, taktéž má rovněž vliv na naše zdraví. Současné studie uvádí, že některé znečišťující látky mohou ve vnitřních prostorech existovat dokonce ve vyšších koncentracích než venku. Faktorů ovlivňující koncentraci nebezpečných látek, a kvalitu ovzduší uvnitř budov či v dopravních prostředcích je několik. Například použité materiály při stavbě budov nebo výrobě automobilů, čisticí prostředky či úroveň větrání. Výsledkem bylo sepsání vyhlášky č. 6/2003, stanovují limitní hodnoty vybraných zástupců VOCs, jež jsou uvedeny v tabulce 7.

Tab. 7 Limitní hodinové koncentrace chemických ukazatelů

Znečišťující látka	Chemický vzorec	Hodinový limit v $\mu\text{g}/\text{m}^3$
benzen	C_6H_6	7
toluen	C_7H_8	300
etylbenzen	C_8H_{10}	200
o, m, p-xylen	C_8H_{10}	200

S nárůstem produkce výrobků o nejrůznějších, materiálových složení umístovaných a používaných v interiérech, dochází ke zvyšování koncentrací škodlivých těkavých organických sloučenin v těchto prostorech. Tomuto problému napomáhá i fakt, že s rostoucím zájmem o snižování energetické náročnosti budov lidé využívají prostředky a to např. plastových izolačních oken a dveří, pomocí kterých své prostory téměř dokonale utěsní a následným vlivem nedostatečného proudění vzduchu nebo větrání, dochází ke zvýšeným koncentracím těchto VOCs látek. Také dochází k nárůstu zdravotních problémů u lidí, kteří se

v těchto interiérech pohybují. Měření zjišťující míru znečištění ovzduší v běžném interiéru ukázalo, že znečištění ovzduší v interiéru je 2-5x koncentrovanější, někdy i 10x více, než v exteriéru. Je nutné pamatovat na to, že v tomto prostředí tráví většina lidí až 90 % svého času. Dlouhodobé vystavení se může projevit jako tzv. Sick Building Syndrome nebo Building Related Illness. Jedním z hlavních původců SBS a BRI jsou organické těkavé látky VOCs [32].

Studie probíhající v ČR a zkoumající úroveň koncentrace BTEX ve vnitřních prostorech učeben konstatovala, že výrazný vliv na kvalitu vnitřního prostředí učeben má účel učebny a intenzita větrání. Naměřené hodnoty toluenu překročili stanovené limity o 400 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ [32].

Kromě typických prekurzorů dopravy, kterými jsou oxidy dusíku (NO_x) nebo pevné částice (PM), je třeba řešit i těkavé organické látky, jež jsou také součástí výfukových plynů a negativně ovlivňují životní prostředí a zdraví lidí. Tato práce je zaměřena na stanovení VOCs uvnitř kabiny vozidla při různých režimech jízdy. V odborných časopisech bylo publikováno mnoho studií, v nichž se jejich autoři zabývali úrovní znečištění právě uvnitř kabiny vozidla. Například byla provedena studie v Jihokorejském městě Tegu, která zkoumala čtyři skupiny profesionálních řidičů, z nich první byla složena z řidičů veřejných autobusů a druhou skupinu tvořili řidiči taxíků. Obě sledované skupiny řidičů tvořili i kuřáci. Z výsledků studie je patrné, že na úroveň znečištění má vliv nejen, zda řidič je kuřák, ale i velikost kabiny a roční období. Řidiči taxíků a navíc kuřáci byly vystaveni 2x vyšší průměrné koncentraci benzenu než řidiči autobusů [33].

Na množství emisí VOCs, konkrétně benzenu a 1,3-butadienu uvnitř vozidla má dále vliv stáří vozidla respektive, zda vozidlo obsahuje katalyzátor a jak je udržováno. Naměřené koncentrace VOCs u vozidel bez katalyzátoru jezdících v okolí Sydney mohou být až 2x vyšší než u novějších vozidel [34].

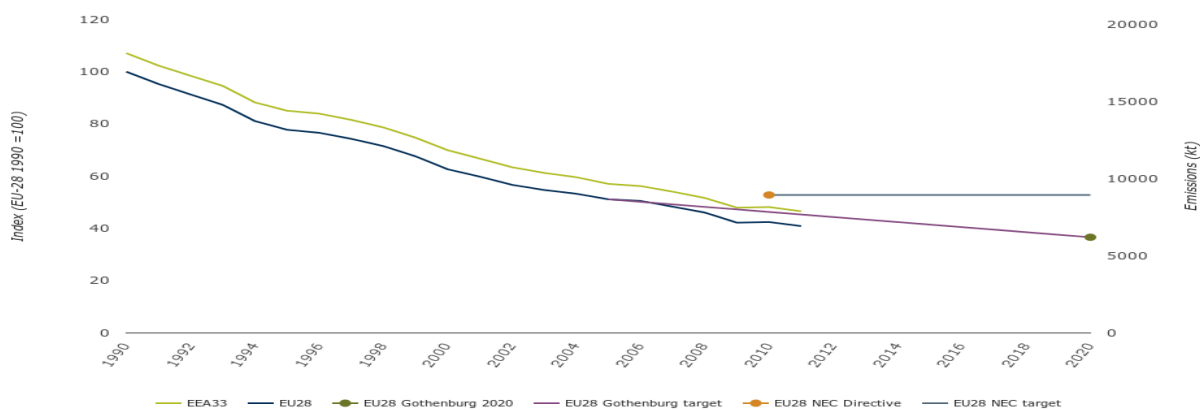
Stejně jako ve vnitřních prostorech budovy, tak i uvnitř kabiny vozidla je důležitá recirkulace vzduchu, která podle některých studií napomáhá ke snížení koncentrace nejen VOCs. Například autoři z Pekingského institutu technologií zjistili, že zvýšením proudění vzduchu o 0,6 m/s došlo k poklesu koncentrace VOCs o téměř 600 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ [35,36,37,38]. Rovněž lze na základě jejich studie říci, že jsou koncentrace VOCs v kabině vozidla vyšší

u nových vozidel. Důvodem jsou pravděpodobně materiály, které jsou součástí interiéru vozidla.

Právě na hodnoty koncentrací BTX uvnitř interiéru byla zaměřena studie, která hodnotila různé modely nových vozidel. Z výsledků vyplývá, že hodnoty se mohou lišit i u modelů vozidel stejného výrobce. Hodně záleží na použitých materiálech, které při vhodné volbě mohou snížit úroveň znečištění VOCs u nově vyrobeného vozidla. Také bylo zkoumáno vliv klimatizace na hladinu BTX uvnitř kabiny. Při spuštěné klimatizaci nedocházelo k přehřátí interiéru, což mělo za následek nižší koncentrace. I tato studie potvrdila, že pokud spotřebitel uvažuje nad koupí nového vozidla, měl by preferovat spíše takové, které bylo po určitou dobu odstaveno, neboť hladina VOCs z materiálů použitých v prostoru pro cestující klesá s postupem času [39]. Vliv teplot na množství VOCs v ovzduší je bezpochybný, například o 40% vyšší koncentrace benzenu byly naměřeny v letním období, kdy nejvyšší hodnota dosahovala 149,1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. I další studie naměřila hodnoty benzenu v letním období vyšší, při nedostatečném odvětrávání prostoru. Také bylo konstatováno, že vyšší hodnoty VOCs jsou ve vzájemném vztahu s hustotou dopravy při ranním a večerním dojíždění. Vzájemnou korelaci mezi VOCs a dopravou potvrdilo i měření Centra dopravního výzkumu (CDV) v Brně. Hodnoty benzenu a 1,3-butadienu v ovzduší na měřené lokalitě souvisely s dopravní intenzitou [40,41,42].

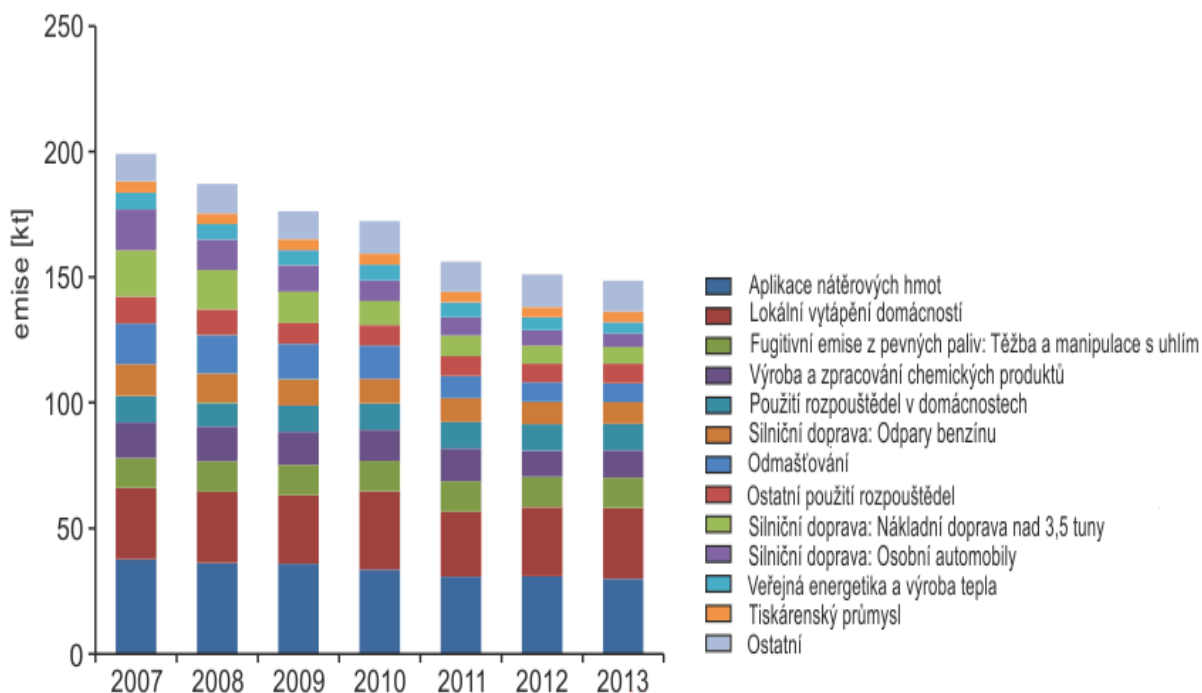
2.5 Stav znečištění VOC v Evropské unii a České republice

Současná situace úrovně znečištění sledovaná v Evropské unii z pohledu těkavých organických látek má descendentní trend. Emise k roku 2010 klesly o 57%, v porovnání s rokem 1990 [43].



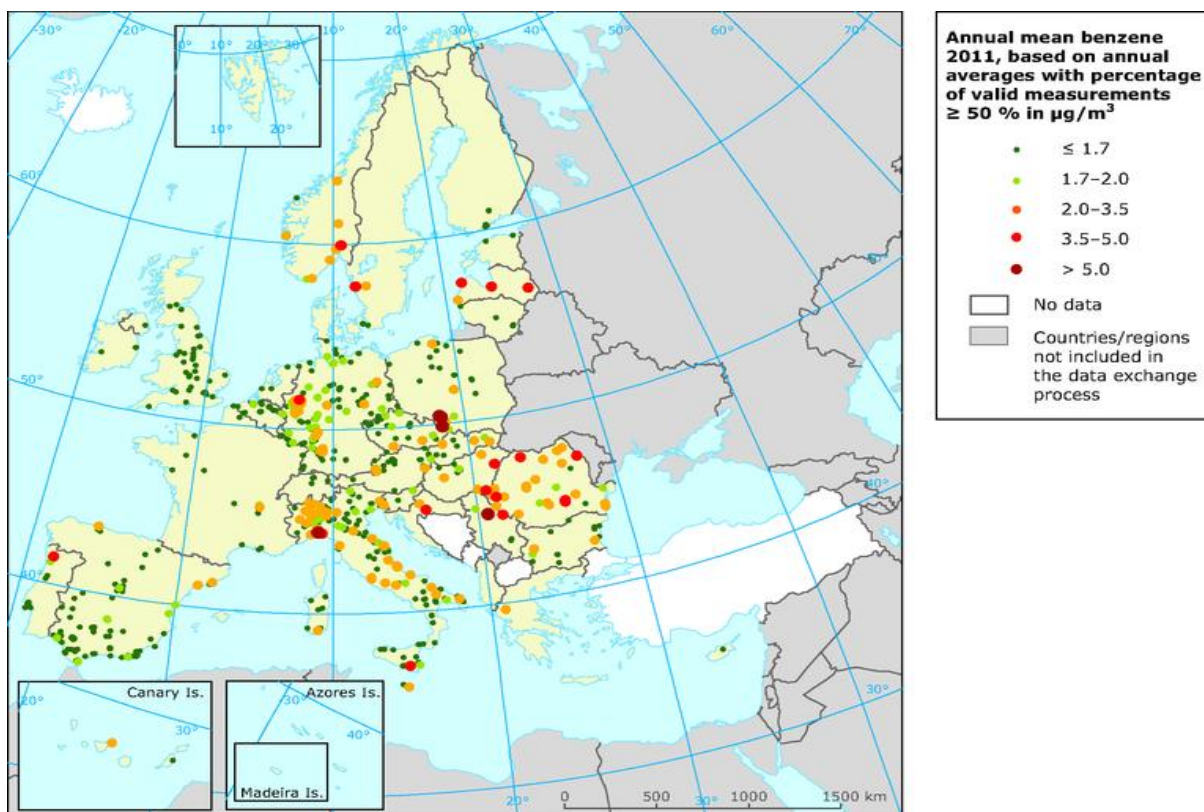
Obr. 2 Vývoj emisí VOC v EU [43]

Emise VOCs v ČR za období 1990–2010 poklesly o 51 %. Hlavními důvody jsou aplikace produktů s nižším obsahem těkavých organických látek, např. vodou ředitelných barev nebo práškových plastů a vlivem neustálé obnovy vozového parku. Na obr. 3 je znázorněn vývoj emisí VOCs z jednotlivých aplikací do roku 2013 [44].



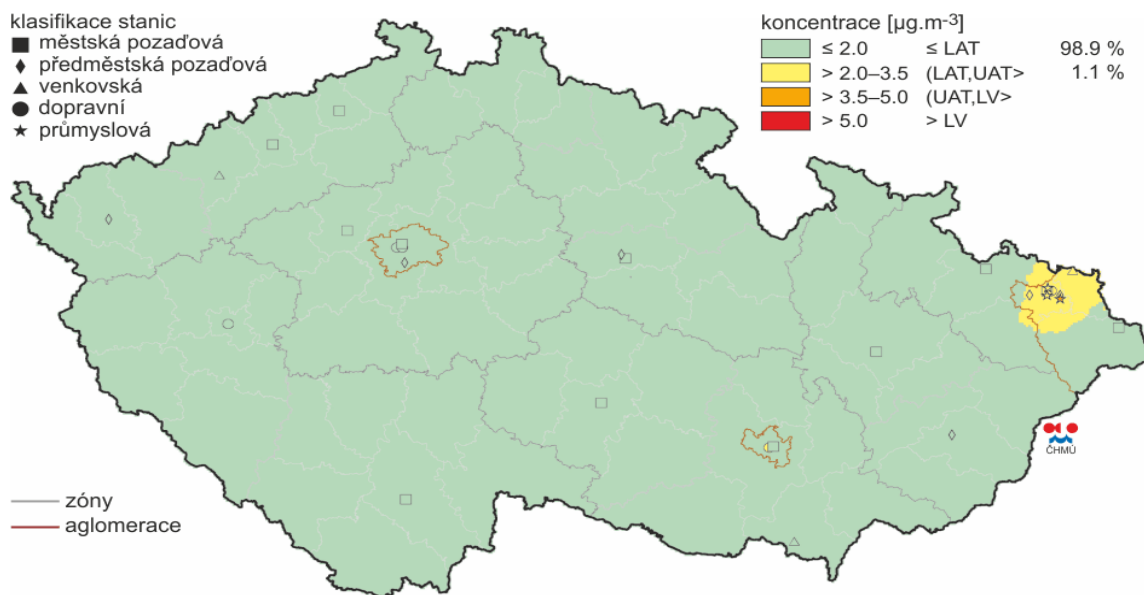
Obr. 3 Vývoj emisí VOC v ČR [44]

Vzhledem k rozsahu různě dlouhé reaktivity jednotlivých VOCs a k jejich množství nebyl u těchto látek stanoven imisní limit. Výjimkou je benzen, u kterého jsou sledovány koncentrace a dodržování imisních limitů, jak v Evropské unii, tak i na našem území. Obr. 4 znázorňuje situaci v roce 2011 pro EU.



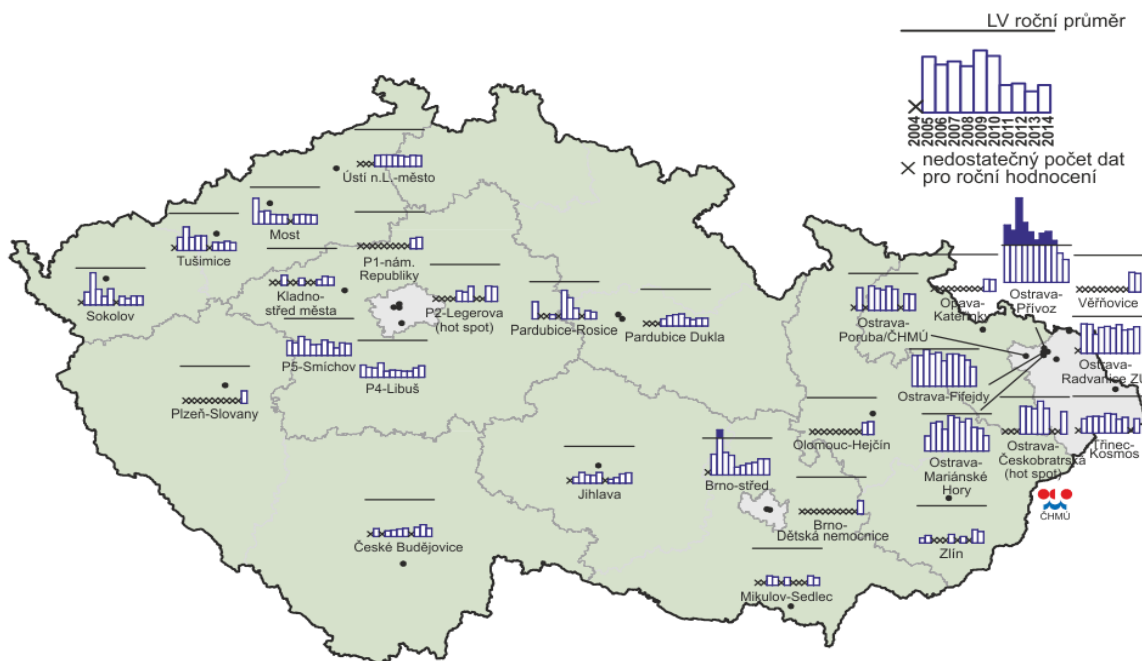
Obr. 4 Koncentrace emisí benzenu v EU [45]

Z údajů od Českého hydrometeorologického ústavu vyplývá, že v roce 2014 byly koncentrace benzenu měřeny na 29 lokalitách a na žádné z nich nebyla hodnota imisního limitu ($5 \mu\text{g}/\text{m}^3$) překročena. Přibližně na 61 % lokalit (14 lokalit) došlo v porovnání s rokem 2013 k poklesu roční průměrné koncentrace benzenu, na 26 % lokalit (6 lokalit) došlo k nárůstu těchto koncentrací. Opakovala se situace z minulých let, kdy nejvyšší koncentrace byly dosaženy v aglomeracích Ostrava, Karviná a Frýdek-Místek. Nejzatíženější lokality v roce 2014 byly stanice Ostrava-Radvanice ZÚ a Ostrava-Radvanice OZO. Obě vykazovaly nárůst koncentrací oproti roku 2013. Ostrava-Radvanice ZÚ vystoupala z $3,2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ na $3,6 \mu\text{g}/\text{m}^3$, Ostrava-Radvanice OZO pak zvýšila hodnotu z $2,9 \mu\text{g}/\text{m}^3$ na $3,2 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Naopak zlepšení se dostavilo u lokality Ostrava-Přívoz, vykazující v roce 2013 nejvyšší koncentrace na území ČR. Byl zaznamenán pokles z $3,9 \mu\text{g}/\text{m}^3$ na $3,1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ [46].



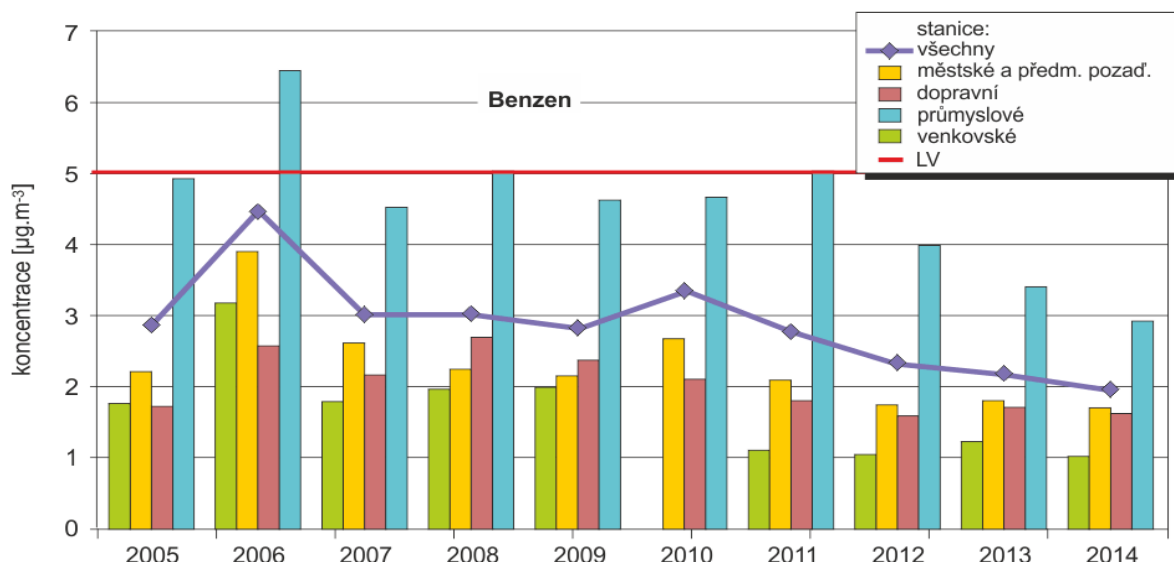
Obr. 5 Roční průměrné koncentrace benzenu v roce 2014[46]

Roční průměrná koncentrace benzenu v ČR dosáhla v období let 2005–2014 svého maxima roku 2006. Od tohoto roku pozorována klesá s mírným výkyvem v roce 2010. Roky 2006 a 2010 se v ČR vyznačovaly zhoršenými rozptylovými podmínkami, které mohly mít za následek zvýšenou kumulaci škodlivin v ovzduší [46].



Obr. 6 Roční průměrné koncentrace benzenu na vybraných stanicích v roce 2014[46]

Vyšší roční průměrné koncentrace jsou měřeny na městských lokalitách, přičemž nejvyšších koncentrací benzenu bývá dosahováno na stanicích klasifikovaných jako městské průmyslové a městské dopravní. Venkovské lokality dosahují naopak nejnižších hodnot. Důvodem je kumulace průmyslové výroby a automobilové dopravy ve městech [46].



Obr. 7 Trend roční charakteristiky benzenu v ČR [46]

2.6 Metody a normy pro stanovení těkavých organických látek

Pro stanovení koncentrace těkavých organických látek je možné použít nepřímé metody nebo automatické analyzátoři. Mezi nepřímé metody patří metody využívající selektivní záchyt filtračním médiem tzv. sorpční metody a metody s odběrem vzorku ovzduší do evakuované nádoby a následným stanovením koncentrací v laboratoři tzv. kanystrové metody.

Sorpční metody

Metoda pro analýzu látek, při které se využívá sorpce na pevné sorbenty. Vzorek vzduchu je pomocí čerpadla prosáván konstantní rychlostí přes trubičku naplněnou sorpčním médiem. Na sorbentu tak dochází k záchytu analytů. Sorbent se volí nejen podle typu stanovované látky, ale i podle způsobu desorpce. Příklad existujících sorbentů:

- Aktivní uhlí (Anasorb, Carbotrap, Carbosieve)
- Silikagel
- Polymerní materiály (Tenax, Amberlite XAD-2, Chromosorb)

Zachycený analyt se izoluje extrakcí, případně termickou desorpcí. Analytické vyhodnocení VOCs je prováděno na plynovém chromatografu (GC) s mžikovým ohřevem. Pro detekci VOCs se nejčastěji používá hmotnostní spektrometr (MS), plameno nebo fotoionizační detektor (FID/PID).

Kanystrové metody

Vzorek vzduchu je nasáván do předem evakuovaného kanystru (méně než 1 kPa) nebo se za pomoci čerpadla do kanystru postupně plní. Po přenesení kanystru do laboratoře se analyt z kanystru kryogenně zakoncentruje a po kryofokusaci převede do GC s hmotnostním MS a plameno nebo fotoionizačním detektorem (FID/PID).

Přehled měřících metod:

- **US EPA – TO 1** – Determination of Volatile Organic Compounds in Ambient Air Using Tenax Adsorption and Gas Chromatography/Mass Spectrometry (GC/MS)
- **US EPA – TO 2** – Determination of Volatile Organic Compounds in Ambient Air by Carbon Molecular Sieve Adsorption and Gas Chromatography/Mass Spectrometry (GC/MS)
- **US EPA – TO 3** – Determination of Volatile Organic Compounds in Ambient Air Using Cryogenic Preconcentration Techniques and Gas Chromatography With Flame Ionization and Electron Capture Detection
- **US EPA – TO 14** – Determination of Volatile Organic Compounds In Ambient Air Using Specially Prepared Canisters With Subsequent Analysis By Gas Chromatography
- **US EPA – TO 15** – Determination of Volatile Organic Compounds In Air Collected In Specially Prepared Canisters And Analyzed By Gas Chromatography/Mass Spectrometry (GC/MS)
- **US EPA – TO 17**- Determination of Volatile Organic Compounds in Ambient Air Using Active Sampling Onto Sorbent Tubes
- **ČSN EN ISO 14662** - Kvalita ovzduší - Normovaná metoda stanovení benzenu

- **ČSN EN ISO 16017 – 1**- Vnitřní, venkovní a pracovní ovzduší - Odběr vzorku těkavých organických sloučenin sorpčními trubicemi, tepelná desorpce a analýza kapilární plynovou chromatografií - Část 1: Odběr vzorku prosáváním sorpční trubicí
- **ČSN EN ISO 16000 – 5** - Vnitřní ovzduší – Část 5 : postup odběru vzorků těkavých organických látek (VOCs)

3 Požadavky na kvalitu pohonných hmot

3.1 Složení pohonných hmot

Vypouštět emise výfukových plynů, které by splňovaly přísné legislativní požadavky na obsah škodlivých látek v těchto plynech, by nebylo možné bez kvalitních paliv. Aby se dala paliva považovat za kvalitní, musí splňovat požadavky z norem ČSN EN 228:2004 pro benziny a ČSN EN 590:2004 pro motorovou naftu. Technické normy stanovující kvalitu paliv jsou základem pro vyhlášky, nařízení vlády a zákony. České právní předpisy vychází ze Směrnice Evropského parlamentu 98/70/ES o jakosti benzínu a motorové nafty. Vyhláškou č. 133/2010 Sb., o požadavcích na pohonné hmoty, o způsobu sledování a monitorování složení a jakosti pohonných hmot a o jejich evidenci, jsou určeny základní požadavky na automobilová paliva používaná v České republice. Pro množství benzenu v palivu je dán maximální limit 1,0 respektive 1,1 % (V/V) [7].

3.2 Vliv složení paliva na složení emisí VOC

Jestliže je cílem produkovat co nejmenší množství emisí z automobilových výfuků, je nutné použít jen kvalitních a prověřených paliv. Složení emisí do určité míry koresponduje se složením paliva. Například olovo dříve přidávané do benzínu mělo za následek otravu katalyzátorů a jejich nevratné poškození. Síra, která zvyšuje obsah oxidu siřičitého ve výfukových plynech, snižuje účinnost katalyzátorů a tím stoupá podíl škodlivých látek v exhalacích. Přidání kyslíkatých složek do benzinů způsobuje snížení emisí CO a také VOCs, ale nevýhodou jsou zvýšené emise aldehydů a NO_x [7].

Účinné omezení množství emisí VOCs především benzenu, spočívá v předcházení jejich tvorby. Například snížením podílu málo těkavých složek, lze omezit tvorbu emisí VOCs. Emise VOCs lze také snížit složkami benzínu s vysokým bodem varu. VOCs se totiž neuvolňují pouze při spalování paliv, ale i při manipulaci s benzinem. Obsah benzenu lze snížit, sníží-li se celkový obsah aromatických uhlovodíků v benzinu, neboť větší aromatické

molekuly jsou z části přeměňovány na benzen již během procesu hoření nebo v katalyzátoru. Pokud se sníží množství olefinů, sníží se i obsah butadienu v emisích. Avšak velice záleží na míře snižování a zvyšování olefinů. Benziny s vyšším obsahem olefinů mohou dávat menší emise VOCs, protože olefiny jsou reaktivnější a tedy hoří rychleji a snáze než jiné skupiny uhlovodíků v benzínu [7].

4 Možnosti snižování emisí z výfukových plynů

4.1 Katalyzátor

První katalyzátor byl namontován do vozu Cadillac Seville v roce 1975. Jednalo se o předchůdce dnešních katalyzátorů, který jen částečně eliminoval škodliviny. Katalyzátor jak ho dnes známe, vyvinul tým vědců pod vedením Johna J. Mooneye a Carla D. Keitha už v roce 1979 a o rok později byl vylepšen na třicestný katalyzátor eliminující CO, NO_x a HC.

Automobilový katalyzátor je zařízení, které bylo zkonstruováno na snižování obsahu nebezpečných látek ve výfukových spalínách motorových vozidel, které jsou výsledným produktem nedokonalého spalovacího procesu. Zařízení se nazývá katalyzátorem, protože ovlivňuje a hlavně urychluje tzv. katalyzuje chemické reakce, mající za následek přeměnu CO, NO_x a HC a samotný katalyzátor zůstává v nezměněné formě. Skládá se z lambda sondy a vlastního katalytického zařízení. Lambda sonda je čidlo s úkolem hlídat množství vzduchu ve spalínách před katalyzátorem. Řídící jednotka podle signálu z lambda sondy upraví vstřikování tak, aby do katalyzátoru nepřicházel plyn s vysokým podílem uhlovodíků, oxidu uhelnatého či oxidů dusíku. Cílem je, aby motor pracoval s tzv. stechiometrickou směsí.

Katalytický konvertor jinými slovy automobilový katalyzátor je umístěn ke konci výfukového potrubí. Představit si ho můžeme jako těleso nejčastěji opláštěné nerezovou ocelí a vyztužené tepelnou izolační vrstvou. Jádro katalyzátoru pak obsahuje nosič z keramické nebo kovové konstrukce s vnitřní strukturou připomínající včelí plástvi. Tím je umožněno maximalizovat jeho činnou plochu a zároveň zachovat kompaktní rozměry konvertoru. V případě běžného motoru o objemu 1,8 ccm může být tato plocha přibližně srovnatelná s plochou dvou fotbalových hřišť [47].

Povrch nosiče, jenž je základní vrstvou a může být tvořen například kordieritem (křemičitan hlinito-hořečnatý), je pokryt mezivrstvou (tzv. „washcoat“) o tloušťce 20 – 150 μm, složenou z částic o rozměrech 60 – 80 μm v praxi se často využívá oxidu hlinitého

(Al_2O_3). Mezivrstva je tvořena směsí jílu, zeolitů, mastku, cordieritu, aluminy, oxidy kovů jako jsou (Ce, Zr, La, Ni, Fe, Ti) a kovy alkalických zemin. Nejvrchnější vrstva se nazývá katalytická a je tvořena vrstvou platinových kovů, tedy platinou, palladiem či rhodiem (Pt, Pd, Rh). Katalytická vrstva je tvořena jejich kombinacemi v různých poměrech. Platina se v katalyzátorech může vyskytovat v podobě kyseliny hexachloroplatičité ($\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), palladium ve formě chloridu palladnatého (PdCl_2) a rhodium jako chlorid rhoditý (RhCl_3) [48].

4.1.1 Rozdělení katalyzátorů

V současné době existují dva typy konvertorů, dvoucestné nebo trojcestné. Jejich názvy neoznačují počet možných cest v katalyzátoru, ale kolik škodlivin je schopen katalyzátor snížit. Podle použité vložky se katalyzátory dělí na keramické nebo kovové.

Dvoucestný oxidační katalyzátor

Obsahuje jen směs platiny a palladia. Snižuje emise pouze oxidu uhelnatého (CO) a nespálených uhlovodíků (HC). Nutnou podmínkou pro správné fungování je dostatečné množství kyslíku ve spalínách.

Trojcestný katalyzátor

Kromě oxidace CO a HC redukuje také emise oxidů dusíku NO_x . Správná funkce katalyzátoru hodně závisí na poměru vzduchu a paliva, se kterým motor následně pracuje. Práce tohoto katalyzátoru probíhá ve dvou krocích. V prvním kroku prochází spaliny přes část, kde jsou redukovány oxidy dusíku na plynný dusík a kyslík pomocí redukční vrstvy tvořené směsí rhodia a platiny nebo rhodia a palladia. V druhém kroku prochází přes oxidační část katalytické vrstvy, kde probíhá oxidace oxidu uhelnatého a uhlovodíků na oxid uhličitý respektive na CO_2 a vodní páru za přítomnosti směsi palladia a platiny. Technickou úpravou, kterou je fyzické oddělení na dvě na sebe navazující katalytické vrstvy, dochází ke zvýšení výkonu a prodloužení životnosti katalyzátoru. Trojcestným katalyzátorem lze odstranit až 97 % uhlovodíků, 96 % oxidu uhelnatého a 90 % oxidů dusíku [7].

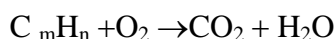
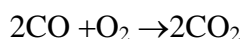
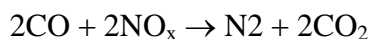
Katalyzátory s keramickým nosičem

Jsou vybaveny keramickou vložkou. Při porovnání s kovovými katalyzátory je výhodou těchto katalyzátorů nižší cena. Nevýhodou je větší citlivost na poškození jak mechanické tak chemické. Tento typ katalyzátorů se nehodí pro vozy spalující LPG ani CNG, rovněž tak do dieselových motorů.

Katalyzátory s kovovým nosičem

Mají kovovou vložku například stočenou Ni-Cr pásku. Kovové katalyzátory jsou vhodné pro benzínové a vznětové motory. Nemají problém se spalováním LPG nebo CNG. Úkolem katalytických konvertorů je přeměna látek, jako jsou uhlovodíky, oxid uhelnatý a oxidy dusíku, jenž jsou produkovány motorem, na látky méně zatěžující zdraví a životní prostředí, tedy na dusík, oxid uhličitý a vodní páru.

Katalyzátor začíná správně fungovat až při dosažení teploty 300°C, ale optimální teplota se uvádí mezi 600 až 700°C. Tato teplota nenastane ihned v okamžiku nastartování vozidla. Při studených startech se využije tzv. předkatalyzátor umístěný blíže k motoru, kde provozní teplota potřebná pro chemické reakce nastane dříve. Spaliny procházejí přes katalyzátor respektive přes keramickou nebo kovovou vložku, na které jsou nanесeny vzácné kovy (Pt, Pd, Rh), které podporují následující chemické reakce [7].



Výše zmíněné chemické reakce popisují redukci (sloučeninám je kyslík odebírán O_2) a oxidaci (sloučeninám je kyslík dodáván O_2). Při redukci se oxidy dusíku NO_x redukuje na dusík N_2 a na oxid uhličitý CO_2 . Při oxidaci je oxid uhelnatý CO oxidován na oxid uhličitý CO_2 a uhlovodíky HC oxidují na vodu H_2O a oxid uhličitý CO_2 [7].

Pro správné fungování katalyzátoru je nutné používat bezolovnatého benzínu, jelikož olovo se řadí mezi tzv. katalytické jedy, které způsobují chemickou deaktivaci katalytického účinku vzácných kovů. Dalšími katalytickými jedy jsou například fosfor, zinek a síra. Rovněž nežádoucím účinkem je trvalé vystavení katalyzátoru vysokým teplotám. Při teplotách nad 1000°C dochází k jevu, kdy se porézní mezivrstva přemění na neporézní a taktéž

elementární platinové kovy na jejich oxidy. Výsledkem procesu je ztráta aktivního povrchu, který již nelze obnovit. Teplotní rozsah činnosti katalyzátoru je znázorněn v tab. 8 [7].

Tab. 8 Teplotní oblasti a jejich vliv na funkci katalyzátoru

TEPLOTNÍ OBLAST	VLIV NA FUNKCI
< 250°C	pro průběh reakcí nedostatečná teplota
250 až 800°C	pracovní oblast automobilového konvektoru
< 600°C	městský provoz – zanášení aktivní hmoty
>600°C	zrychlené stárnutí
800 až 1000°C	přechodová oblast – výrazné termické stárnutí
1000°C	spékaní aktivní hmoty
>1000°C	destrukce
1200°C	oddělování jednotlivých vrstev katalyzátoru
1400°C	měknutí a deformace tělesa katalyzátoru

Platinové kovy, které jsou nedílnou součástí katalyzátorů, především rozpustné sloučeniny platiny, jsou látky se schopností vyvolat přecitlivělost organismu. V prostředí lze také nalézt sloučeniny platiny vykazující toxické, karcinogenní anebo mutagenní účinky. Podle studie, na které se podílelo i CDV, došlo v průběhu posledních dvaceti let k významnému nárůstu koncentrací těchto kovů v různých složkách životního prostředí [49].

Během provozu automobilu je povrch katalyzátoru chemicky a fyzikálně namáhán rychlým střídáním oxidačně - redukčních podmínek, vysokou teplotou a mechanickou abrazí. Výsledkem jsou emise platinových kovů uvolňovaných primárně do ovzduší s následnou kontaminací dalších složek životního prostředí. Vysoké koncentrace těchto kovů jsou naměřeny především podél silničních komunikací a v městských aglomeracích s vysokou intenzitou dopravy [49].

Rosner a Merget stanovili tzv. „bezpečnou koncentraci“ Pt 15-150 ng.m⁻³, tato hodnota je dnes aplikována pro hodnocení rizik environmentálních expozic platinových kovů. Jelikož studie nenaměřila koncentrace platinových kovů, které by převyšovali výše zmíněnou bezpečnou úroveň zdravotních rizik, jsou z tohoto důvodu považována za zanedbatelná. Avšak zároveň se autoři na základě informací o chování a biodostupnosti domnívají, že tyto kovy mohou představovat větší zdravotní riziko, než se dříve předpokládalo. Vycházejí

ze skutečnosti, že i přestože jsou částice emitovány zejména v kovovém stavu, mohou se rozpouštět různými sloučeninami běžně se vyskytujícími v okolním životním prostředí nebo dokonce transformovat na toxičtější sloučeniny [49].

Nárůst intenzity automobilové dopravy, bude mít zřejmě za následek zvýšení emisí platinových kovů v důsledku povinného vybavení automobilů katalyzátory a technologickými inovacemi, mezi něž se řadí i například zrychlené zahřátí a zvýšení vnitřní teploty katalyzátoru pro větší účinnost katalyzátorů v redukci emisí NO_x [49].

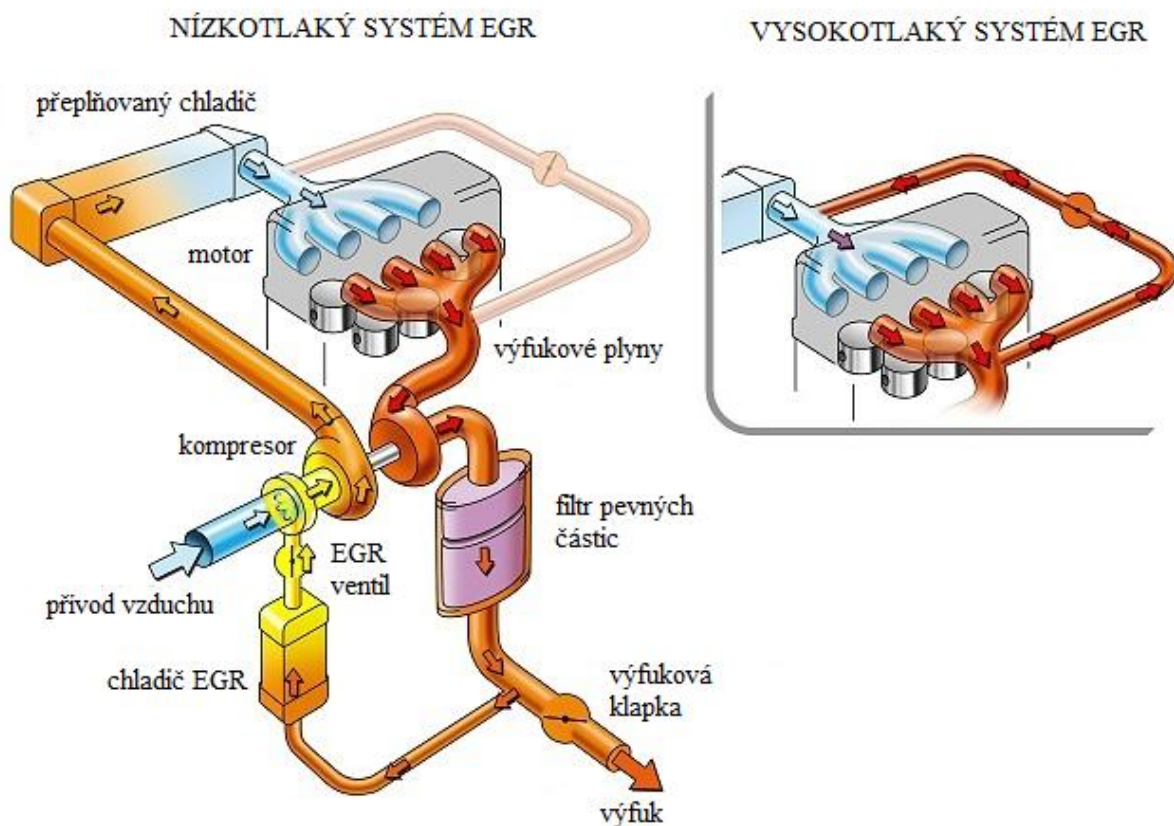
4.2 EGR

Exhaust Gas Recirculation (obr.8) neboli recirkulace spalin nebo také zpětné vedení výfukových plynů, je jedním z možných postupů, pomocí něhož lze dosáhnout snížení emisí výfukových plynů u vznětových i zážehových motorů. U zážehových motorů EGR snižuje spotřebu ve chvíli, kdy motor pracuje pod částečným zatížením. Bez této technologie by dnešní výrobci automobilů nebyli schopni dosáhnout požadovaných limitů podle EURO norem.

Účelem je tedy snížení obsahu škodlivin ve výfukových plynech zejména NO_x . Nevýhodou této technologie je, že při snížení teploty spalování dochází k nárůstu PM, tudíž je nutné k motorům vybavených EGR ještě namontovat zařízení ke snižování emisí PM a to buď vysokotlaké vstřikování, nebo filtr pevných částic.

Principem EGR je přepuštění a zpětné nasátí části výfukových plynů do spalovacího prostoru motoru. Přesměrované výfukové plyny spolu s kyslíkem a směsí paliva jsou vstříknuty do válců. Díky nižšímu obsahu kyslíku ve směsi je snížena i teplota spalování a tím dochází k redukci tvorby NO_x . Proces řízení EGR je zajišťován řídicí jednotkou, která dohlíží na správnou funkci EGR ventilu. Musí proto ze senzorů umístěných ve vozidle vyhodnocovat například teplotu oleje, teplotu nasávaného vzduchu a výfukových plynů, zatížení nebo otáčky motoru. EGR ventil pak zajišťuje vlastní regulaci množství vracených spalin. Na procentuálním otevření ventilu závisí opacita a produkce NO_x [50].

Existuje vysokotlaká a nízkotlaká zpětná recirkulace výfukových plynů. Nízkotlaká recirkulace umožňuje sekundární zpětné vedení s vývodem až za filtrem pevných částic. Tlak a teplota jsou nižší a proto se spaliny přes EGR ventil mohou dostávat už před turbodmychadlem.



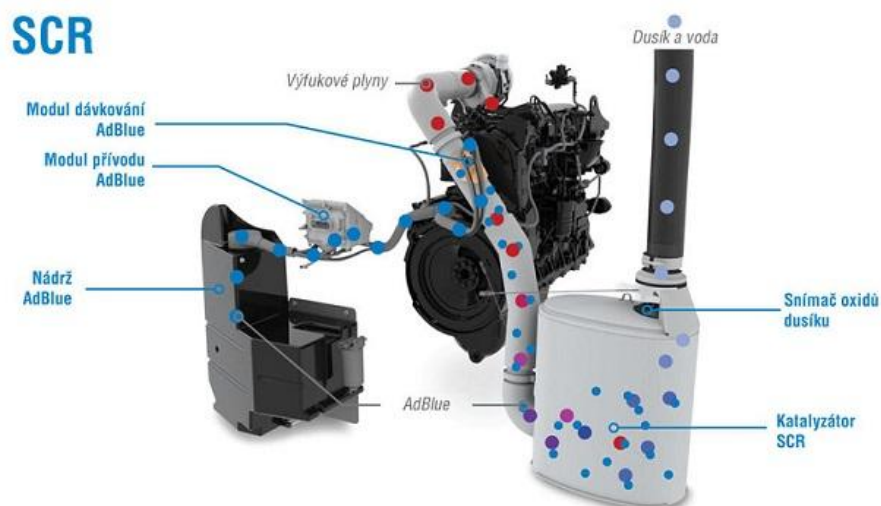
Obr. 8 Systémy EGR [51]

Nevýhodou EGR je mírný pokles výkonu motoru. To je důsledek snížené teploty spalování. Horké spaliny přepouštěné do válce, mají velký objem, snižují tak množství nasávané směsi do válců, v důsledku vzniká i méně energie při hoření. Dalším problémem je také zanášení sacího systému nečistotami z výfuku. Pro řidiče je nepříjemnost také zvýšená spotřeba paliva, která se udává od 0,5-1,5 l 100/km. Za použití této technologie lze snížit emise výfukových plynů vznětových motorů na úroveň norem EURO 5. Pro splnění normy EURO 6 je však potřeba kombinovat tuto technologii se systémem SCR.

4.3 SCR

Selective Catalytic Reduction (obr.9) znamená v překladu selektivní katalytická redukce což je chemický proces, který pomocí redukčního činidla například močoviny nebo čpavku, snižuje obsah oxidů dusíku NO_x ve výfukových spalinách. Je určena pro odstranění NO_x z výfukových plynů a jen díky této technologii je u automobilů možnost dosahovat snížení emisí až o 90%.

Při procesu selektivní katalytické redukce projdou výfukové plyny nejdříve filtrem pevných částic (DPF), kde jsou očištěny od pevných částic. Následně je před katalyzátorem do těchto horkých spalin ve výfukovém potrubí vstříkován 32,5% vodný roztok močoviny. Za přítomnosti vody dochází prvně k rozkladu na oxid uhličitý CO_2 a amoniak NH_3 . Amoniak reaguje s oxidy dusíku NO_x , které vznikají při spalování. Výsledkem chemické reakce je dusík a vodní pára vycházející z výfuku. Stejně jako u klasického katalyzátoru dochází i k této reakci pouze v dostatečně zahřátém motoru.



Obr. 9 Systém SCR [52]

4.4 Filtr pevných částic

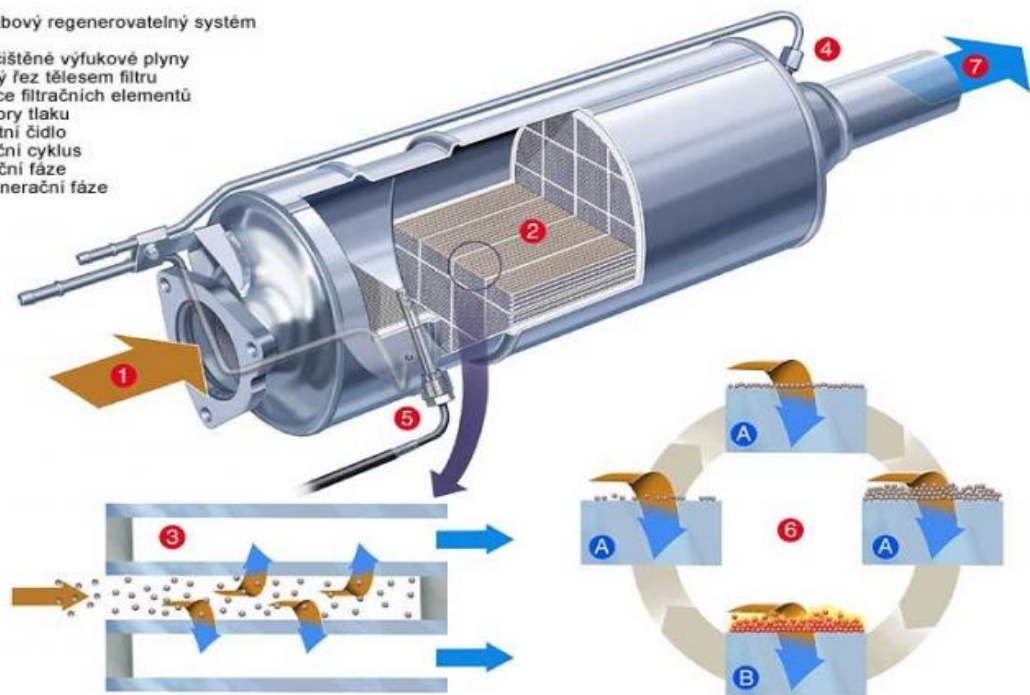
Z angličtiny jako Diesel Particulate Filter (obr.10), tedy DFP se používá pro odstraňování pevných částic (PM) z výfukových spalin. Jedná se o zařízení složené z jemného sítky, které je umístěno v kovovém plášti. Podle hodnot udávaných výrobcí, vypustí automobil vybavený DFP během 80 tisíc km své jízdy do ovzduší asi jen 100 gramů sazí. Pokud však ve vozidle není DFP nainstalován, jsou to téměř 3 kilogramy [53].

Filtr pevných částic slouží pouze k mechanickému zachycení PM. Emise pevných částic vznikají zejména v vznětových motorech, které ve srovnání s benzínovými motory produkují až 200krát větší množství PM. Filtr pevných částic je schopen zachytit více jak 95 % pevných částic [54]. Podle hodnot ze studie, která se zabývala měřením PM u vozidel vyrobených v letech 2010-2013, a které byly vybaveny technologiemi DFP a SCR byly průměrné hodnoty PM až o 66 % nižší, než u vozidel vyrobených mezi lety 2004-2006 bez těchto technologií [55].

Filtr se většinou skládá z keramického voštinového filtračního tělesa. Používají se také filtrační tělesa ze slinutých kovů. Kanálky filtru pevných částic jsou střídavě uzavřeny. Výfukový plyn musí proudit přes porézní filtrační stěny. Pevné částice se tak zachytí. V důsledku toho však postupně zanášejí samotný filtr. Zvyšuje se tak protitlak výfukových plynů, což způsobuje zvýšení spotřeby paliva a snížení výkonu motoru. Z filtru je proto nutné odstranit PM regenerací a to přídavným spalováním sazí přímo ve filtru [50]. Teplota spalování pevných částic probíhá asi při 550°C. Za běžných podmínek je ale teplota výfukových plynů jen okolo 400°C. Proto je nutné buď snížit teplotu potřebnou pro spalování pevných částic pomocí aditiv přidávaných do paliva, nebo zvýšit teplotu výfukových plynů zvýšeným vstřikem paliva. Studie sledující změnu v hodnotách emisí před a po regeneraci filtru zjistila, že po odstranění pevných částic z filtru, došlo k nárůstu hodnot emisí a to přibližně 20x. To naznačuje, že vrstvy pevných částic zachycené ve filtru dále napomáhají k dalšímu zachycování [54].

Bezúdržbový regenerovatelný systém

1. Předčištěné výfukové plyny
2. Příčný řez tělesem filtru
3. Funkce filtračních elementů
4. Senzory tlaku
5. Teplotní čidlo
6. Filtrační cyklus
- A. Filtrační fáze
- B. Regenerační fáze



Obr. 10 Filtr pevných částic [56]

5 Lokalizace a meteorologické podmínky při odběru vzorků

5.1 Popis lokalit a prostředí/ režim jízdy pro odběr vzorků

Měření benzenu, toluenu, etylbenzenu, xylenů (BTEX) a 1,3-butadienu, se uskutečnila na třech vybraných lokalitách s různou intenzitou zátěže dopravou a dalšími možnými zdroji. Data o intenzitě dopravy jsou přebrána od Ředitelství silnic a dálnic z celostátního sčítání dopravy z roku 2010. Zeměpisná lokalizace, intenzita dopravy, doba měření a další parametry, jež nastaly během měření, jsou uvedeny v tab. 9 a tab. 10.

Tab. 9 Charakterizace lokalit

Lokalita	Charakteristika dopravy	Datum měření
Brno - centrum	intenzita: 36 000 vozidel/24 hodin	24. 5. 2016
Arboretum - Lesná	intenzita: 25 0001 - 40 000 vozidel/24 hodin	24. 5. 2016
Lipůvka-Blansko	intenzita: 7 001 - 10 000 vozidel/24 hodin	24. 5. 2016

Tab. 10 Charakterizace měření

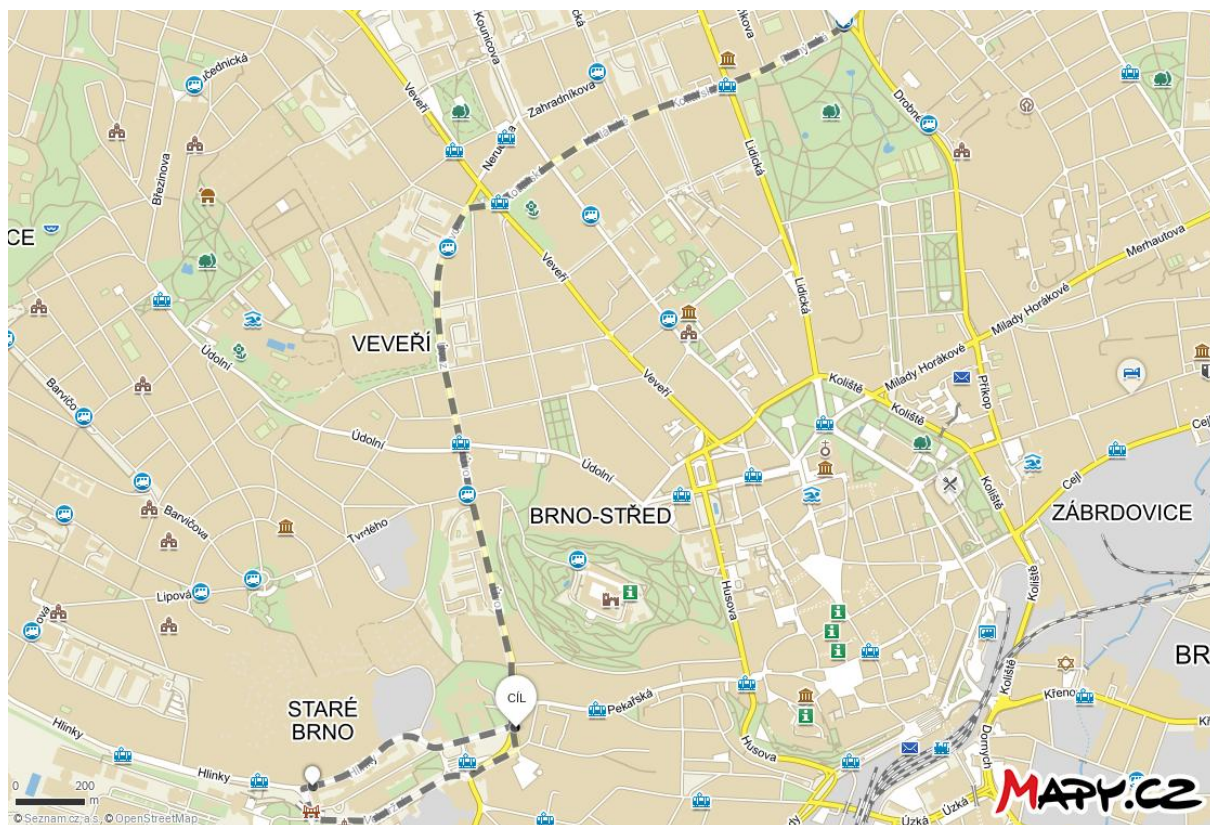
Režim jízdy	Trasa	Začátek vzorkování	Doba vzorkování [min]	Průtok [ml.min ⁻¹]	Objem odebraného vzduchu [l]	Teplota ¹⁾ [°C]	Tlak ²⁾ [hPa]	Poznámka
ventilace otevřená	Lipůvka-Blansko	8:38	15	200	3,002	22	1008,2	zataženo, střední provoz
ventilace zavřená	Blansko-Lipůvka	8:57	15	200	3,004	22	1008,2	zataženo, střední provoz
ventilace otevřená	Arboretum-Lesná	9:24	15	200	3,002	22	1008,2	zataženo, slabý provoz, od 9:47 déšť
ventilace zavřená	Arboretum-Lesná	10:17	15	200	3,004	22	1008,5	zataženo, slabý provoz, chvílemi déšť
ventilace otevřená	Brno-centrum	10:36	15	200	3,004	22	1008,5	zataženo, silnější provoz, chvílemi déšť
ventilace zavřená	Brno-centrum	10:54	15	200	3,002	22	1009	zataženo, silnější provoz, chvílemi déšť

¹⁾ nastavení teploty klimatizace v kabině vozu

²⁾ meteostanice Brno-Kraví hora

5.1.1 Lokalita Brno - centrum

Lokalita Brno-centrum je zástupcem typické městské lokality, neboť se jedná o oblast v městské zástavbě. S tímto ohledem byl i brán zřetel na výběr této lokality. Podle údajů Centra dopravního výzkumu je v této lokalitě intenzita hustoty dopravy na úrovni 36 000 vozidel/24 hodin. Jako hlavní zdroj VOCs je třeba uvažovat dopravu, tvořenou převážně osobními motorovými vozidly. Měření probíhala v dopoledních hodinách se silnější intenzitou dopravy. Obrázek 11 znázorňuje trasu měření. Měření probíhala v ulicích Pionýrská, Kotlářská, Úvoz, Hlinky, Veletržní a na Mendelově náměstí. Odběr vzorků probíhal ve dvou režimech jízdy, při zapnuté a vypnuté ventilaci.



Obr. 11 Trasa měření na lokalitě Brno-centrum [vlastní]

5.1.2 Lokalita Arboretum-Lesná

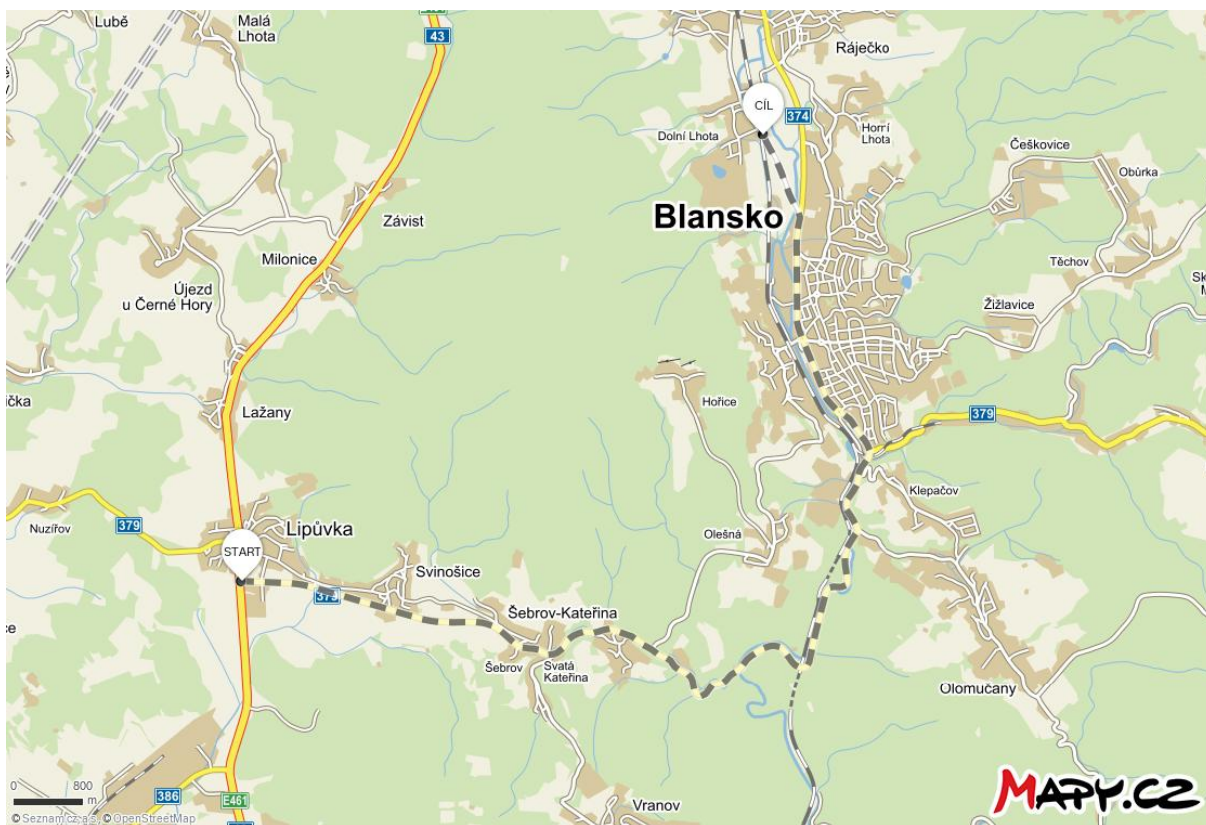
Lokalita Arboretum - Lesná se rozkládá na okraji brněnské kotliny. Lokalita byla vybrána s ohledem na blízkou frekventovanou komunikaci s intenzitou 25 001 - 40 000 vozidel/24 hodin, ale i s ohledem na vysoký podíl zeleně, jenž je umístěno v Botanické zahradě a arboretu Mendelovy univerzity. Hlavním zdrojem VOCs je doprava s vyšším podílem nákladní dopravy. Případná možnost přítomnosti dalších zdrojů VOCs je například ze spalování nebo používání zahradnické techniky. Hustota silničního provozu během měření byla slabá. Odběr vzorků probíhal ve dvou režimech jízdy, při zapnuté a vypnuté ventilaci. Ve vybrané lokalitě se nenachází další významný zdroj produkující emise VOCs. Trasa měření je znázorněna na obrázku 12.



Obr. 12 Trasa měření Arboretum-Lesná [vlastní]

5.1.3 Lokalita Lipůvka – Blansko

Třetí lokalitou vybranou pro měření VOC byla zvolena trasa mezi obcí Lipůvka a Blanskem. Tato lokalita byla především vybrána s ohledem na nižší intenzitu dopravy, kterou udává Ředitelství silnic a dálnic v rozmezí 7001-10 000 vozidel/24 hodin. Měření probíhala v časech s vysokou intenzitou dopravy při tzv. dopravních špičkách, tomu odpovídala i střední hustota provozu. Odběr vzorků probíhal ve dvou režimech jízdy, při zapnuté a vypnuté ventilaci. Ve vybrané lokalitě se nenachází další významný zdroj produkující emise VOCs. Trasa měření je znázorněna na obrázku 13.



Obr. 13 Trasa měření Lipůvka-Blansko [vlastní]

6 Metodika měření

6.1 Princip měření

Vzorek vzduchu byl odebírán pomocí čerpadla Aircheck2000 (obr. 15), ke kterému byla připojena sorpční trubice Markes Stainless steel TD tubes s náplní Carbograph 2TD (40/60 mesh) (obr. 14) pro aromatické a těkavé látky, kondiciovaná výrobcem. Množství použitého sorbentu bylo 400 mg za analytický cyklus. Průtok vzorku vzduchu byl regulován na 200 ml/min. Doba odběru vzorku byla 15 minut. Objem odebraného množství vzorku, tak činil cca 3 litry. Po této době byla sorpční trubice se vzorkem vyjmuta a nahrazena novou.



Obr. 14 Termodesorpční trubice Markes [57]

Odebírané těkavé látky byly desorbovány heliem za pomoci přístroje Agilent 7667A mini Thermal Desorber podle metodiky Agilent 5991-1500EN [60]. Chromatogramy byly naměřeny na systému Agilent 7667A Mini Thermal Desorber / 7693 / 7890B / 7000C. Kalibrace přístroje byla prováděna směsí BTEX a 1,3-butadienu s dusíkem s atestem složení dodávanou firmou SIAD.

6.1 Kalibrace benzenu

Kalibrace byla provedena s využitím certifikované kalibrační směsi plynů BTEX od výrobce SIAD (Itálie). Postup kalibrace byl shodný s níže popsaným postupem analýzy vzorků.

6.2 Technické charakteristiky použitých přístrojů a vybavení

K odběru vzorků bylo použito osobní čerpadlo Aircheck2000 od výrobce SKC Inc. uvedené na obrázku 15. Čerpadlo se používá k odběrům vzorků ovzduší a pevných částic s objemovým průtokem 5-3250 ml/min⁻¹. Jelikož má Aircheck2000 vlastní baterii, není nutné připojovat externí zdroj energie.



Obr. 15 Aircheck2000 [vlastní]

K desorpci byl použit termální desorbér Agilent 7667A (obr. 16) s následujícím teplotním programem. Desorbér byl po vložení termodesorpční trubice nejprve vyhřát na 40°C, při této teplotě setrval 30 sekund. Během této doby byl sorbent proplachován heliem při průtoku 50 ml/min. Poté se bez průtoku helia začal ohřívat až na teplotu 310°C rychlostí 500°C/min. Po 90 sekundách byl opět zapnut průtok He a pokračoval za udržování dosažené teploty po dobu dalších 3 minut, tedy po celou dobu desorpce. Po skončení desorpce byla termodesorpční trubice automaticky vyčištěna při teplotě 320°C proplachováním heliem s průtokem 200 ml/min po dobu 5 minut. Po vychladnutí byla trubice z termodesorbéru vyjmuta a přístroj připraven k další desorpci.



Obr. 16 Agilent 7667A Mini Thermal Desorber [vlastní]

Měření vzorků bylo provedeno na plynovém chromatografu Agilent 7890B (obr. 17) s dvěma do série zapojenými kolonami HP-5ms Ultra Inert, o délce každá 15 m, vnitřním průměru 250 μm a tloušťkou zakotvené fáze 0,25 μm . Jako nosný plyn zde sloužilo helium (He) s konstantním průtokem 1,3 ml/min. Limit detekce byl 0,5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ a teplota nástřiku činila 250°C.

Teplotní program byl nastaven dle následujících parametrů. Pec byla nejprve vyhřátá na 50°C, při této teplotě setrvala 30 sekund, poté se začala pec ohřívat rychlostí 20°C za minutu až na teplotu 240°C tato teplota byla udržována po dobu dalších 2 minut. Jako detektor sloužil hmotnostní spektrometr Agilent 7000 (obr 17). V hmotnostním spektrometru byla jako iontový zdroj použita elektronová ionizace. Energie elektronů byla 70 eV, teplota zdroje 230°C a parametr Gain byl nastaven na hodnotu 1.



Obr. 17 Agilent 7693 / 7890B / 7000C [vlastní]

6.3 Analýza vzorků

Principem metody analýzy je rozdělení jednotlivých látek podle své afinity k zakotvené fázi v chromatografické koloně. Ty postupně vycházejí z kolony do detektoru, kterým je kvadrupólový hmotnostní spektrometr (MS). Zde se nejprve ionizují nárazem elektronu za současné fragmentace molekul. Dráha nabitých částic se v magnetickém poli kvadrupólu zakřivuje přímo úměrně intenzitě magnetického pole. Výsledkem je hmotnostní spektrum, jehož intenzita je úměrná koncentraci příslušné látky ve vzorku a profil (daný

poměrem M/z jednotlivých píků) charakterizuje identitu látky. Každou látku je možné identifikovat jednak na základě hmotnostního spektra, jednak na základě retenčního času, tj. doby, za kterou projde každá látka kolonou.

Ke kvantitativnímu vyhodnocení chromatogramů byla zvolena metoda „selected ion monitoring“ (SIM), která je založena na měření odezvy vybraných iontů hmotnostního spektra. K měření byl vybrán vždy molekulární ion látky. Použitá metoda je citlivější než metoda „full scan“, při které se v každém bodě chromatogramu proměřuje celé hmotnostní spektrum.

Tab. 11 Nastavení SIM modu po celou dobu analýzy

Látka	M/z	Rozlišení MS	Dwell
m,p -xylen	106	Wide	100
o-xylen	105	Wide	100
toluen	92	Wide	100
ethylbenzen	91	Wide	100
benzen	78	wide	100
1,3-butadien	54	wide	100

7 Hodnocení zdravotních rizik

Hodnocení zdravotních rizik prováděné v této práci vychází z metodických materiálů používaných v ČR, jsou jimi např. Manuál prevence v lékařské praxi, díl VIII nebo Základy hodnocení zdravotních rizik podle státního zdravotnického ústavu v Praze vydaného v roce 2000. Vzhledem k charakteru sledovaných látek bylo hodnocení zdravotních rizik zaměřeno na karcinogenní látky [61].

Při hodnocení karcinogenního rizika je k výpočtu expoziční koncentrace (EC) pro charakterizaci rizika s použitím inhalační jednotky karcinogenního rizika (IUR), která je definována jako horní hranice zvýšení celoživotního karcinogenního rizika v důsledku kontinuální expozice dané látky při koncentraci $1 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$ v ovzduší, doporučena rovnice (2) :

$$EC = \frac{CA \cdot ET \cdot EF \cdot ED}{AT} \quad (2)$$

kde

EC expoziční koncentrace [$\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$]

CA zjištěná koncentrace dané látky v ovzduší [$\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$]

ET expoziční čas v hodinách, po který je subjekt za den vystaven působení škodlivé látky [hodiny/den]

EF expoziční frekvence – počet dní, po který je subjekt vystaven působení škodlivé látky [dny/rok]

ED trvání expozice během života [roky]

AT integrační doba (doba života v letech x 365 dní/rok x 24 hodin/den) [hodiny].

Pro hodnocení expozice u látek s karcinogenním účinkem byly zvoleny expoziční faktory z expozičního scénáře dle metodiky [59]. Populace byla rozdělena na věkové kategorie do 2 let, od věku 2 let do 16 let a věku od 16 let do 70 let. Při volbě expozičních faktorů pro hodnocení zdravotních rizik byly využity následující zásady [59,61]:

- Vzhledem k tomu, že všechny hodnocené osoby po celou dobu sedí (v případě dětí do 2 let většinou leží) v osobním motorovém vozidle, předpokládá se u všech přepravovaných osob lehký stupeň zátěže.
- Doba expozice ET·EF (v hodinách za rok) je stanovena z expozičního scénáře na základě výpočtu průměrné doby strávené osobními motorovými vozidly během celodenního pobytu na komunikacích. Výpočet byl proveden podle vztahu (3):

$$ET \cdot EF = \left(\sum_{i=1}^{i=N} \frac{L_i^D \cdot O_i^D}{v^D} + 1,3 \cdot \sum_{j=1}^{j=M} \frac{L_j^S \cdot O_j^S}{v^S} \right) \cdot \frac{365}{SDr} \quad (3)$$

kde

- L_i^D délka i-tého sčítacího úseku dálnice z celkového počtu N sčítacích úseků [km],
- O_i^D intenzita provozu na i-tém sčítacím úseku dálnice z celkového počtu N sčítacích úseků dálnic [vozidel.den⁻¹],
- v^D průměrná rychlost dopravního proudu na dálnici,
- L_i^S délka i-tého sčítacího úseku ostatních silnic z celkového počtu M sčítacích úseků ostatních silnic [km],
- O_i^S intenzita provozu na i-tém sčítacím úseku ostatních silnic z celkového počtu M sčítacích úseků [vozidel.den⁻¹],
- v^S průměrná rychlost dopravního proudu na ostatních silnicích,
- 1,3 korekční faktor (30 % délky silnic není sčítáno),
- SDr počet řidičů osobních vozidel.

7.1 Výpočet zdravotních rizik

Výpočet zdravotních rizik byl proveden s využitím expozičních faktorů a naměřených koncentrací benzenu. Následující části zahrnují výpočty expozice pro celou populaci osob přepravovaných IAD v ČR a výpočty zdravotních rizik s využitím naměřených dat koncentrací benzenu. Pro účely výpočtů doby expozice bylo využito výsledků celostátního sčítání dopravy z roku 2010. Pro účely výpočtů expozičních časů byly komunikace rozděleny na dálnice s průměrnou rychlostí 100 km/h a ostatní komunikace s průměrnou rychlostí 60 km/h. Pro kalkulaci expozice osob přepravovaných IAD bylo použito následujícího expozičního scénáře [61]:

- Celoživotní expozice ED pro dospělou populaci byla stanovena jako průměrná délka života na 70 let.

- Doba strávená dětmi kategorie < 2 roky byla odhadnuta na desetinu doby, strávené ve vozidle dospělou osobou, doba strávená dětmi kategorie 2-16 let byla odhadnuta na čtvrtinu doby strávené ve vozidle dospělou osobou.
- Byla uvažována průměrná obsazenost vozidla 1,583 osoby.

Tab. 12 Počty řidičů v ČR v roce 2010

Kategorie	Počet
Řidiči	4 000 051
Řidičky	2 643 132
Celkem	6 643 183

Výsledek z rovnice (3) 99,2 vozohodin odpovídá průměrnému času stráveného řidičem IAD na komunikacích v ČR za rok [61]. Tabulka 13 uvádí expoziční faktory pro populaci dospělých osob a kategorie dětí.

Tab. 13 Expoziční faktory pro výpočet karcinogenního rizika

Věková kategorie	ET · EF	ED	AT
[rok]	[h/rok]	[rok]	[h]
< 2	9,92	2	17 520
2-16	24,8	14	122 640
16-70	99,2	54	473 040

Hodnocení zdravotních rizik benzenu bylo prováděno pro populaci ve věku < 2 roky, od 2 do 16 let a od 16 let do 70 let [61]. Pro výpočet karcinogenního rizika dospělé populace a dětí byla použita rovnice (2) s využitím mediánu koncentrace kontaminantu v ovzduší CA, který byl získán z naměřených koncentrací benzenu. Pro kalkulaci karcinogenních zdravotních rizik byly převzaty hodnoty IUR, SF a UCR dle databáze Světové zdravotnické organizace (WHO), neboť i v ČR se používá IUR dle WHO. Hodnota IUR je pro benzen 6×10^{-6} .

Na základě naměřených dat a zjištěných údajů byla nejprve spočítána expoziční koncentrace (EC) pro benzen. Pro získání výsledné hodnoty EC byla aplikována rovnice (1). Po získání výsledků EC bylo přikročeno k výpočtu charakterizace rizika ELCR (ELCR - bezrozměrný ukazatel odpovídající pravděpodobnosti vzniku rakoviny při celoživotní expozici) dle rovnice (4) s koeficienty k zohlednění věku obou kategorií dětí [61].

$$ELCR = IUR \cdot EC_{<2 \text{ roky}} \cdot 10 + IUR \cdot EC_{2-16 \text{ let}} \cdot 3 + IUR \cdot EC_{\geq 16 \text{ let}} \cdot 1 \quad (4)$$

V konečné části výpočtů se uvažovalo hypotetické riziko v případě, že by populace osob přepravovaných IAD byla koncentracím, jež se vyskytují v prostředí uvnitř vozidel, vystavena trvale. Riziko pro celou populaci se spočte vynásobením celoživotního rizika počtem exponovaných osob:

$$APCR = ELCR \cdot AP \quad (5)$$

kde APCR karcinogenní riziko pro celou zasaženou populaci,
 AP počet zasažených obyvatel.

Vypočtené hodnoty EC, ELCR a APCR jsou uvedeny v tabulce 14. Hodnota ELCR/CA byla vypočtena za předpokladu, že sledovaná populace přepravovaných osob by byla exponována naměřeným koncentracím v průběhu celého života. Tato hodnota je cca 9x vyšší, než střední hodnota zdravotního rizika vypočteného pro ČR [58,61]. To znamená, že pobyt v IAD zvyšuje zdravotní riziko přepravovaných osob oproti situaci, kdy nejsou přepravováni.

Tab. 14 Vypočtené hodnoty karcinogenního rizika

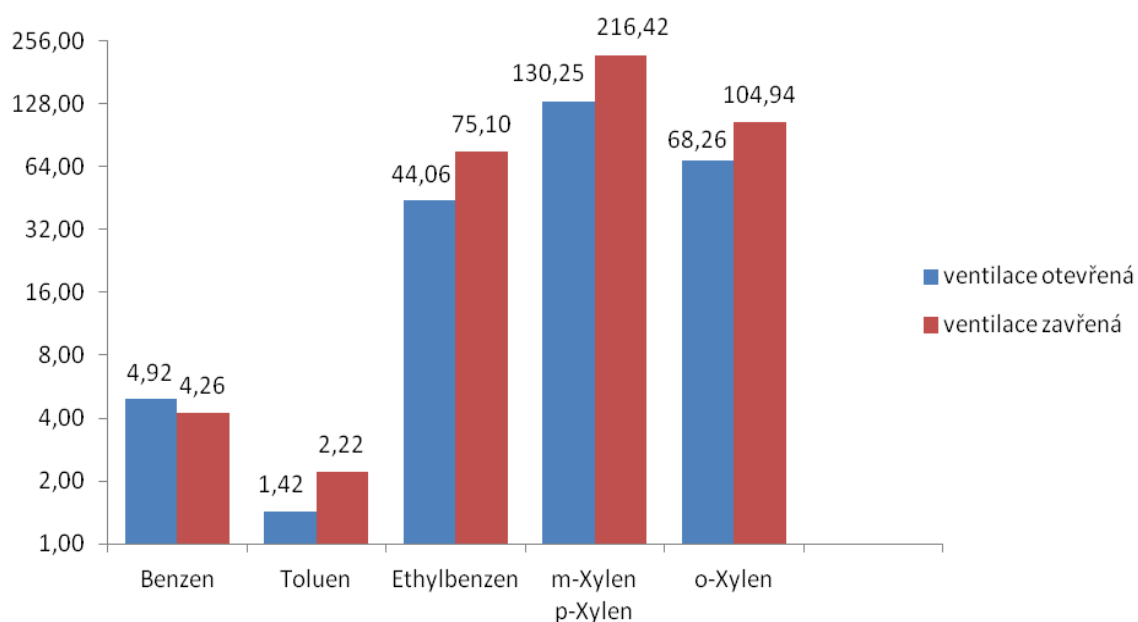
EC _{<2} [µg.m ⁻³]	EC ₂₋₁₆ [µg.m ⁻³]	EC ₁₆₋₇₀ [µg.m ⁻³]	ELCR	APCR	ELCR/CA
4,31E-02	3,23E-02	4,31E-02	9,69E-07	2,68	9,13E-05

Z tabulky vyplývá, že v důsledku celoživotní expozice benzenu u osob přepravovaných v osobních motorových vozidlech v celé ČR onemocní z této populace cca 3 osoby rakovinou.

8 Výsledky a diskuze

Tab. 15 Hodnoty změřené na trase Brno-centrum

Režim jízdy	Benzen [$\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$]	Toluen [$\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$]	Ethylbenzen [$\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$]	m-Xylen p-Xylen [$\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$]	o-Xylen [$\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$]
ventilace otevřená	4,92	1,42	44,06	130,25	68,26
ventilace zavřená	4,26	2,22	75,10	216,42	104,94

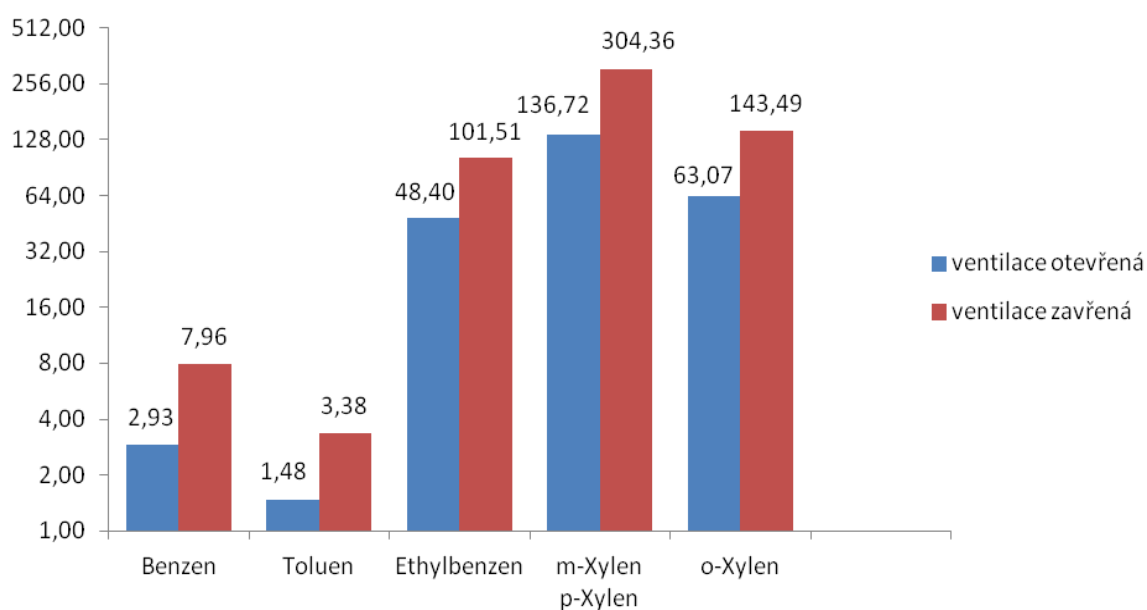


Obr. 18 Hodnoty koncentrací BTEX na trase Brno-centrum

Jak je z obrázku vidět, koncentrace nepřekročily hodinový limit $7 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ pro benzen a ani další látky nepřekročily limitní hodnoty určené vyhláškou č. 6/2003 Sb., stanovující hygienické limity vybraných zástupců VOCs pro vnitřní prostředí.

Tab. 16 Hodnoty změřené na trase Arboretum- Lesná

Režim jízdy	Benzen [$\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$]	Toluen [$\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$]	Ethylbenze n [$\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$]	m-Xylen p-Xylen [$\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$]	o-Xylen [$\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$]
ventilace otevřená	2,93	1,48	48,40	136,72	63,07
ventilace zavřená	7,96	3,38	101,51	304,36	143,49



Obr. 19 Hodnoty koncentrací BTEX na trase Arboretum-Lesná

Jak je z obrázku patrné, v jednom případě došlo k překročení hodinového limitu $7 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ určený vyhláškou č. 6/2003 Sb., stanovující hygienické limity vybraných zástupců VOCs. A to konkrétně o $0,96 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ při jízdě se zavřenou ventilací. K mírnému překročení limitu došlo i u m, p-Xylen, kde byla hodnota při zavřené ventilaci zvýšena o $4,36 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$.

Tab. 17 Hodnoty změřené na trase Lipůvka-Blansko

Režim jízdy	Benzen [$\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$]	Toluen [$\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$]	Ethylbenzen [$\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$]	m-Xylen p-Xylen [$\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$]	o-Xylen [$\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$]
ventilace otevřená	3,25	2,68	103,79	348,12	168,49
ventilace zavřená	3,35	4,38	152,00	479,62	222,20



Obr. 20 Hodnoty koncentrací BTEX na trase Lipůvka-Blansko

Na trase Lipůvka-Blansko nedošlo k překročení hodinového limitu $7 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ pro benzen určený vyhláškou č. 6/2003 Sb., stanovující hygienické limity vybraných zástupců VOCs. Avšak u m, p-Xylenů došlo k překročení hodinového limitu o $48,12 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ při otevřené ventilaci respektive o $179,62 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ při zavřené ventilaci.

Závěr

Cílem této diplomové práce bylo stanovení obsahu těžkých organických látek, zejména benzenu a 1,3-butadienu, v ovzduší kabiny motorových vozidel, včetně ověření techniky měření nebo odběru vzorku. Měření byla provedena na různých trasách a s různým způsobem ventilace uvnitř kabiny vozidla. Výsledky byly porovnány s limity pro vnitřní prostředí a s vnějšími koncentracemi. Na základě zjištěných výsledků byla odhadnuta zdravotní rizika pro přepravované osoby a pro životní prostředí.

Na základě naměřených hodnot benzenu, toluenu, etylbenzenu, xylenů (BTEX) a 1,3-butadienu bylo zjištěno, že ve vozidle při různých režimech jízdy byla překročena limitní hodnota ve čtyřech měřeních. 1x překročil limit benzen a ve třech zbývajících případech m, p-xylen. Průměr hodnot benzenu byl o 11 % nižší, než je dovoleno legislativou. Nenulové koncentrace pro 1,3-butadien, nebyly zjištěny. V blízkém okolí vozidla, ve kterém probíhalo měření, nebyly naměřeny koncentrace přesahující limitní hodnoty nebezpečných látek BTEX. Pro látky BTEX především v městském prostředí je charakteristický průběh koncentrací vázán na maxima hustoty dopravní intenzity v dopolední a odpolední dopravní špičce.

Na trase Brno - centrum byly naměřeny hodnoty benzenu 4,92; 4,26 [$\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$]. Při analýze vzorků byly zjištěny i hodnoty toluenu 1,42; 2,22 [$\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$], ethylbenzenu 44,06; 75,10 [$\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$], m, p-xylenů 130,25; 216,42 [$\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$] a o-xylynu 68,26; 104,94 [$\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$]. Měření probíhalo v režimu zapnuté a vypnuté ventilace

Na trase Arboretum - Lesná byly naměřeny hodnoty benzenu 2,93; 7,96 [$\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$]. Při analýze vzorků byly zjištěny i hodnoty toluenu 1,48; 3,38 [$\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$], ethylbenzenu 48,40; 101,51 [$\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$], m, p-xylenů 136,72; 304,36 [$\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$] a o-xylynu 63,07; 143,49 [$\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$]. Měření probíhalo v režimu zapnuté a vypnuté ventilace.

Na trase Lipůvka - Blansko byly naměřeny hodnoty benzenu 3,25; 3,35 [$\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$]. Při analýze vzorků byly zjištěny i hodnoty toluenu 2,68; 4,38 [$\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$], ethylbenzenu 103,79; 152,00 [$\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$], m, p-xylenů 348,12; 479,62 [$\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$] a o-xylynu 168,49; 222,20 [$\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$]. Měření probíhalo v režimu zapnuté a vypnuté ventilace.

V důsledku celoživotní expozice benzenu u osob přepravovaných v osobních motorových vozidlech v celé ČR onemocní z této populace cca 3 osoby rakovinou. Z výše uvedených údajů z měření a odhadu zdravotních rizik se lze domnívat, že jízda ve vozidle

v městském prostředí s vysokou intenzitou dopravní zátěže je pro zdraví škodlivá. Zmírnit negativní dopady na lidské zdraví je možné při cestování se zapnutou ventilací během jízdy v prostředí mimo města s hustým provozem, v silném městském provozu je výhodnější jezdit s vypnutou ventilací.

Seznam použité literatury

- [1] PATRIK, Miroslav a Miroslav ŠUTA. *Aby se ve městě dalo dýchat: příklady efektivních opatření ke zlepšení kvality ovzduší*. Brno: ZO ČSOP Veronica, 2010. ISBN 978-80-87308-02-8.
- [2] European Environment Agency. TERM 2014: Transport indicators tracking progress towards environmental targets in Europe. Luxembourg: Publications Office of the European Union, 2014. ISBN 978-92-9213-497-6. ISSN 1977-8449.
- [3] ADAMEC, Vladimír. *Doprava, zdraví a životní prostředí*. 1. vyd. Praha: Grada, 2008. ISBN 978-80-247-2156-9.
- [4] European Environment Agency. SOER2015: Transport [online]. [cit. 2016-02-14]. Dostupné z: <http://www.eea.europa.eu/soer-2015/europe/transport>
- [5] European Environment Agency. Emissions of air pollutants from transport. [online]. [cit. 2016-03-14]. Dostupné z: <http://www.eea.europa.eu/data-and-maps/indicators/transport-emissions-of-air-pollutants-8/transport-emissions-of-air-pollutants-3>
- [6] SEINFELD, J. H. a S. N. PANDIS. *Atmospheric chemistry and physics: from air pollution to climate change*. 2.vydání, Hoboken, N.J.: J. Wiley, 2006, 1203 s. ISBN 978-047-1720-188.
- [7] MATĚJOVSKÝ, Vladimír. *Automobilová paliva*. 1. vyd. Praha: Grada, 2005, 223 s., ISBN 80-247-0350-5.
- [8] SKYBOVÁ, Marie. *Studium transportu a transformací troposférických polutantů*. 2007. Dizertační práce. Masarykova univerzita. Vedoucí práce Prof. RNDr. Ivan Holoubek, Csc.
- [9] SILLMAN, Sanford. The relation between ozone, NO_x and hydrocarbons in urban and polluted rural environments. *Atmospheric Environment*. 1999, **33**(12), 1821-1845. DOI: 10.1016/S1352-2310(98)00345-8. ISSN 13522310.
- [10] WHO: Air quality guidelines for Europe [online]. 2nd ed. Copenhagen: World Health Organization, Regional Office for Europe, 2000, 2015-12-12, s. 62-65 [cit. 2015-12-12]. ISBN 9289013583.
- [11] DUŠEK, Libor. Čištění odpadních vod chemickou oxidací hydroxylovými radikály. *Chemické listy*. 2010, **2010**(104): 846-854.
- [12] Benzene. *Wikipedia: the free encyclopedia* [online]. San Francisco (CA): Wikimedia Foundation, 2001-, 2015-12-10 [cit. 2015-12-12]. Dostupné z: <https://en.wikipedia.org/wiki/Benzene>

- [13] KIRSCHNER, M (2009). Chemical Profile: Benzene. ICIS Chemical Business. [cit. 2015-12-12]. Dostupné z: <http://www.icis.com/resources/news/2009/02/16/9192064/chemical-profile-benzene/>
- [14] IARC working group on the evaluation of carcinogenic risks to humus. *A review of human carcinogens*. Lyon, France: International Agency for Research on Cancer, 2012. ISBN 9789283213239.
- [15] DOSEMECI, M. Indirect validation of benzene exposure assessment by association with benzene poisoning. *Environ Health Perspect.* 1996, **104**(6): 1343-1347.
- [16] Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR). 2007. *Toxicological profile for Benzene*. Atlanta, GA: U.S. Department of Health and Human Services, Atlanta, GA.
- [17] ŠVECOVÁ, V. *Vliv znečištěného ovzduší na oxidační poškození DNA*. Praha, 2012. Disertační práce.
- [18] Látky v IRZ: Toluén. *Integrovaný registr znečišťování* [online]. [cit. 2015-12-14]. Dostupné z: <http://www.irz.cz/node/20>
- [19] Toluene. *Wikipedia: the free encyclopedia* [online]. San Francisco (CA): Wikimedia Foundation, 2001-, 2015-11-27 [cit. 2015-12-14]. Dostupné z: <https://en.wikipedia.org/wiki/Toluene>
- [20] Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR). 2015. *Toxicological Profile for Toluene*. U.S. Public Health Service, U.S. Department of Health and Human Services, Atlanta, GA.
- [21] EPA: *Toluene*. *United states environmental protection agency* [online]. 2015-9-10 [cit. 2015-12-14]. Dostupné z: <http://www3.epa.gov/airtoxics/hlthef/toluene.html#ref1>
- [22] Ethylbenzene. *Wikipedia: the free encyclopedia* [online]. San Francisco (CA): Wikimedia Foundation, 2001-, 2015-11-2 [cit. 2015-12-16]. Dostupné z: <https://en.wikipedia.org/wiki/Ethylbenzene>
- [23] Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR). *Toxicological Profile for Ethylbenzene*. Public Health Service, U.S. Department of Health and Human Services, Atlanta, GA. 2010.
- [24] Látky v IRZ: Xyleny. *Integrovaný registr znečišťování* [online]. [cit. 2016-03-14]. Dostupné z: <http://www.irz.cz/node/105>
- [25] 1,3-Butadiene. *Wikipedia: the free encyclopedia* [online]. San Francisco (CA): Wikimedia Foundation, 2001-, 2015-11-24 [cit. 2015-12-14]. Dostupné z: <https://en.wikipedia.org/wiki/1,3-Butadiene>

- [26] Butadien a jeho deriváty. *Petroleum* [online]. [cit. 2015-12-14]. Dostupné z: <http://www.petroleum.cz/vyrobky/butadien.aspx>
- [27] Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR). 2012. *Toxicological Profile for 1,3-Butadiene*. Public Health Service, U.S. Department of Health and Human Services, Atlanta, GA.
- [28] EPA: *1,3 Butadiene. United states environmental protection agency* [online]. 2015-9-10 [cit. 2015-12-14]. Dostupné z: <http://www3.epa.gov/ttn/atw/hlthef/butadien.html>
- [29] European Environment Agency. TERM 2015: Transport indicators tracking progress towards environmental targets in Europe: Evaluating 15 years of transport and environmental policy integration. Luxembourg: Publications Office of the European Union, 2015. ISBN 978-92-9213-713-7.
- [30] MOHAMED, Mahmoud F. Volatile organic compounds in some urban locations in United States. *Chemosphere*. 2002, 2002(47): 863-882.
- [31] EEA signály 2013: S každým nádechem pro lepší kvalitu ovzduší v Evropě. 1. Lucemburk: Úřad pro publikace Evropské unie, 2013. ISBN 978-92-9213-359-7.
- [32] TESAŘOVÁ, Daniela. Kvalita vnitřního prostředí učeben. *Škola a zdraví 21: Výchova ke zdravotní gramotnosti*. 2011, 287-298.
- [33] JO, Wan-Kuen a Chang-Ho YU. Public Bus and Taxicab Drivers' Work-Time Exposure to Aromatic Volatile Organic Compounds. *Environmental Research*. 2001, 86(1), 66-72. DOI: 10.1006/enrs.2001.4257. ISSN 00139351.
- [34] DUFFY, B. L. a P. F. NELSON. Exposure to emmissions of 1,3-butadiene and benzene in cabins of swing motor vehicles and buses in Sydney, Australia. *Atmospheric Environment*. 1997, Vol. 31(No.23), 3877-3885.
- [35] CHAN, A. Indoor-outdoor air quality relationships in vehicle: effect of driving environment and ventilation modes. *Atmospheric Environment*. 2003, 37(27), 3795-3808. DOI: 10.1016/S1352-2310(03)00466-7. ISSN 13522310.
- [36] YOU, Ke-wei, Yun-shan GE, Bin HU, Zhan-wu NING, Shou-tang ZHAO, Yan-ni ZHANG a Peng XIE. Measurement of in-vehicle volatile organic compounds under static conditions. *Journal of Environmental Sciences* [online]. 2007, 19(10), 1208-1213 [cit. 2016-02-19]. DOI: 10.1016/S1001-0742(07)60197-1. ISSN 10010742.

- [37] FEDORUK, Marion J a Brent D KERGER. Measurement of volatile organic compounds inside automobiles. *Journal of Exposure Analysis and Environmental Epidemiology*. 13(1), 31-41. DOI: 10.1038/sj.jea.7500250. ISSN 10534245.
- [38] BRODZIK, Krzysztof, Joanna FABER, Damian ŁOMANKIEWICZ a Anna GOŁDA-KOPEK. In-vehicle VOCs composition of unconditioned, newly produced cars: effect of driving environment and ventilation modes. *Journal of Environmental Sciences*. 2014, 26(5), 1052-1061. DOI: 10.1016/S1001-0742(13)60459-3. ISSN 10010742.
- [39] CHIEN, Yeh-Chung. Variations in amounts and potential sources of volatile organic chemicals in new cars. *Science of The Total Environment* [online]. 2007, 382(2-3), 228-239 [cit. 2016-02-19]. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2007.04.022. ISSN 00489697.
- [40] GEISS, Otmar, Salvatore TIRENDI, Josefa BARRERO-MORENO a Dimitrios KOTZIAS. Investigation of volatile organic compounds and phthalates present in the cabin air of used private cars: effect of driving environment and ventilation modes. *Environment International*. 2009, 35(8), 1188-1195. DOI: 10.1016/j.envint.2009.07.016. ISSN 01604120.
- [41] JO, W. Commuter exposure to volatile organic compounds under different driving conditions. *Atmospheric Environment* [online]. 33(3), 409-417 [cit. 2016-02-19]. DOI: 10.1016/S1352-2310(98)00201-5. ISSN 13522310.
- [42] HUZLÍK, Jiří a Vladimír ADAMEC. *Koncentrace benzenu a 1,3 butadienu v městském ovzduší silně zatíženém dopravou*. Centrum dopravního výzkumu, 2005.
- [43] Non-methane volatile organic compounds (NMVOC) emissions. *European Environment Agency* [online]. [cit. 2016-03-14]. Dostupné z: <http://www.eea.europa.eu/data-and-maps/indicators/eea-32-non-methane-volatile-1/assessment-4>
- [44] Látky bez imisního limitu: Emise těkavých organických látek. *Český hydrometeorologický ústav* [online]. [cit. 2016-03-14]. Dostupné z: http://portal.chmi.cz/files/portal/docs/uoco/isko/grafroc/14groc/gr14cz/IV9_bezLV_CZ.html
- [45] Annual mean benzene concentrations. *European Environment Agency* [online]. [cit. 2016-03-14]. Dostupné z: <http://www.eea.europa.eu/data-and-maps/figures/annual-mean-benzene-concentrations>
- [46] Benzen: Znečištění ovzduší benzenem. *Český hydrometeorologický ústav* [online]. [cit. 2016-03-14]. Dostupné z: http://portal.chmi.cz/files/portal/docs/uoco/isko/grafroc/14groc/gr14cz/IV5_BZN_CZ.html
- [47] Jak funguje automobilový katalyzátor? *EnviWeb* [online]. [cit. 2016-03-14]. Dostupné z: <http://www.enviweb.cz/clanek/doprava/89130/jak-funguje-automobilovy-katalyzator>

- [48] HAJDOVÁ, Jana. *Stanovení palladia metodou ET-AAS po předchozí prekoncentraci na pevných sorbentech*. Brno, 2014. Diplomová práce. Vysoké učení technické. Vedoucí práce Mgr. Renata Komendová, Ph.D.
- [49] SIKOROVÁ, Lucie, Roman LIČBINSKÝ a Vladimír ADAMEC. Platinové kovy z automobilových katalyzátorů v životním prostředí. *Chemické listy*. 2011, (105), 361-366.
- [50] ŠMERDA, Tomáš, Jiří ČUPERA a Martin FAJMAN. *Vznětové motory vozidel: biopaliva, emise, traktory*. 1. vyd. Brno: CPress, 2013, 136 s. Auto-moto-profi (CPress). ISBN 978-80-264-0160-5.
- [51] AUTOR NEUVEDEN. [actualidadmotor.com](http://www.actualidadmotor.com) [online]. [cit. 14.3.2016]. Dostupný na WWW: <http://www.actualidadmotor.com/valvula-egr-que-es-funcionamiento-averias/>
- [52] AUTOR NEUVEDEN. [maha-cz.cz](http://www.maha-cz.cz) [online]. [cit. 14.3.2016]. Dostupný na WWW: <http://www.maha-cz.cz/cz/produkty/adblue-tankovaci-system-flaco/>
- [53] Filtr pevných částic. *Vítejte na Zemi* [online]. CENIA, 2013 [cit. 2015-12-24]. Dostupné z: http://www.vitejtenazemi.cz/cenia/index.php?p=filtr_pevnych_castic
- [54] BARONE, Teresa L., John M.E. STOREY, Norberto DOMINGO, Susanne V. HERING, Robert A. HARLEY a Thomas W. KIRCHSTETTER. An Analysis of Field-Aged Diesel Particulate Filter Performance: Particle Emissions before, during, and after Regeneration. *Journal of the Air*. 2010, 60(8): 968-976. DOI: 10.3155/1047-3289.60.8.968. ISSN 1096-2247.
- [55] PREBLE, Chelsea V., Timothy R. DALLMANN, Nathan M. KREISBERG, Susanne V. HERING, Robert A. HARLEY a Thomas W. KIRCHSTETTER. Effects of Particle Filters and Selective Catalytic Reduction on Heavy-Duty Diesel Drayage Truck Emissions at the Port of Oakland. *Environmental Science*. 2015, 49(14): 8864-8871. DOI: 10.1021/acs.est.5b01117. ISSN 0013-936x.
- [56] AUTOR NEUVEDEN. [gocars.cz](http://www.gocars.cz) [online]. [cit. 14.3.2016]. Dostupný na WWW: http://www.gocars.cz/magazin/v_hlavni_rol_i:_filtr_pevnych_castic_-_Cast_i
- [57] AUTOR NEUVEDEN. [markes.cz](http://www.markes.cz) [online]. [cit. 30.5.2016]. Dostupný na WWW: <https://www.markes.com/Products/Sampling-accessories/Sorbent-tubes/Stainless-steel.aspx> [56]
- [58] KAZMAROVÁ, H., KOTLÍK, B., LUSTIGOVÁ M., MIKEŠOVÁ M., PUKLOVÁ V., ŠUBČÍKOVÁ L., VRBÍKOVÁ V., HRUŠKOVÁ H., MOCO VÁ M. *Zdravotní důsledky a rizika znečištění ovzduší*. Odborná zpráva za rok 2014. SZÚ, 2015 [online]. [cit. 12.9.2015]. Dostupné z:

http://www.szu.cz/uploads/documents/chzp/odborne_zpravy/OZ_14/ovzdusi_2014_zprava.pdf. ISBN 978-80-7071-339-6.

[59] MINISTERSTVO ŽIVOTNÍHO PROSTŘEDÍ ČESKE REPUBLIKY (MŽP ČR). 2011. Metodický pokyn odboru ekologických škod MŽP č. 3 pro analýzu rizik kontaminovaného území, *Věstník MŽP*, vol. XXI, částka 3, s. 1 – 53.

[60] XIAOHUA Li. Detection of Volatile Organic Compounds in polluted air by an Agilent mini Termal Desorber and Agilent 5975T LTM GC/MS. [online] Dostupné na: <https://www.agilent.com/cs/library/applications/5991-1500EN.pdf>

[61] HUZLÍK, Jiří. *Hodnocení zdravotních rizik polycyklických aromatických uhlovodíků produkovaných dopravou*. Univerzita obrany, 2015. Disertační práce. Univerzita obrany, Fakulta vojenského leadershipu, Katedra krizového řízení. Vedoucí práce Prof. Ing. František BOŽEK, CSc.

Seznam tabulek

Tabulka 1	Emisní limity pro nová vozidla se zážehovým motorem	11
Tabulka 2	Emisní limity pro nová vozidla se vznětovým motorem	11
Tabulka 3	Emisní limity pro nová těžká vozidla a autobusy nad 3,5t se vznětovým motorem	11
Tabulka 4	Emisní limity pro nová dvoustopá vozidla	11
Tabulka 5	Vlastnosti izomerů xylenu	19
Tabulka 6	Emisní limity pro benzen	23
Tabulka 7	Limitní hodinové koncentrace chemických ukazatelů	23
Tabulka 8	Teplotní oblasti a jejich vliv na funkci katalyzátoru	35
Tabulka 9	Charakterizace lokalit	40
Tabulka 10	Charakterizace měření	41
Tabulka 11	Nastavení SIM modu po celou dobu analýzy	48
Tabulka 12	Počty řidičů v ČR v roce 2010	51
Tabulka 13	Expoziční faktory pro výpočet karcinogenního rizika	51
Tabulka 14	Vypočtené hodnoty karcinogenního rizika	52
Tabulka 15	Hodnoty změřené na trase Brno-centrum	53
Tabulka 16	Hodnoty změřené na trase Arboretum- Lesná	54
Tabulka 17	Hodnoty změřené na trase Lipůvka-Blansko	55

Seznam obrázků

Obrázek 1	Vývoj emisí v EU	13
Obrázek 2	Vývoj emisí VOC v EU	25
Obrázek 3	Vývoj emisí VOC v ČR	26
Obrázek 4	Koncentrace emisí benzenu v EU	27
Obrázek 5	Roční průměrné koncentrace benzenu v roce 2014	28
Obrázek 6	Roční průměrné koncentrace benzenu na vybraných stanicích v roce 2014	28
Obrázek 7	Trend roční charakteristiky benzenu v ČR	29
Obrázek 8	Systémy EGR	37
Obrázek 9	System SCR	38
Obrázek 10	Filtr pevných částic	39
Obrázek 11	Trasa měření na lokalitě Brno-centrum	42
Obrázek 12	Trasa měření Arboretum-Lesná	43
Obrázek 13	Trasa měření Lipůvka-Blansko	44
Obrázek 14	Termodesopční trubice Markes	45
Obrázek 15	Aircheck2000	46
Obrázek 16	Agilent 7667A Mini Thermal Desorber	46
Obrázek 17	Agilent 7693 / 7890B / 7000C	47
Obrázek 18	Hodnoty koncentrací BTEX na trase Brno-centrum	53
Obrázek 19	Hodnoty koncentrací BTEX na trase Arboretum-Lesná	54
Obrázek 20	Hodnoty koncentrací BTEX na trase Lipůvka-Blansko	55