

ČESKÁ ZEMĚDĚLSKÁ UNIVERZITA V PRAZE

Fakulta životního prostředí

Katedra vodního hospodářství a environmentálního
modelování



BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

Sledování atmosférické depozice těžkých kovů
z výfukových plynů motorových vozidel
v blízkosti silnic

Vedoucí práce: doc. Mgr. Marek Vach, Ph.D.

Diplomant: Bc. Sergei Zotin.

©2020

ČESKÁ ZEMĚDĚLSKÁ UNIVERZITA V PRAZE

Fakulta životního prostředí

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

Sergei Zotin

Krajinářství
Územní technická a správní služba

Název práce

Sledování atmosférické depozice těžkých kovů z výfukových plynů motorových vozidel v blízkosti silnic

Název anglicky

Monitoring of atmospheric deposition of heavy metals from exhaust gases of motor vehicles in the vicinity of roads

Cíle práce

- 1) Seznámení se složením výfukových plynů motorových vozidel, příčinami jejich vzniku a možnostmi snižování obsahu škodlivin
- 2) Srovnání vztahu mezi množstvím deponovaných těžkých kovů a jejich vzdáleností od silnic na příkladu laboratorních výsledků provedeného výzkumu popsaného ve vybraném vědeckém článku
- 3) Analýza výsledků výzkumu
- 4) Stanovení možných účinků výfuků na životní prostředí a lidské zdraví.

Metodika

Monitorování ukládání těžkých kovů pomocí listových ploch dvou expanzních travních druhů *Calamagrostis epigejos* a *Arrhenatherum elatius*. Sledované prvky se extrahují z povrchů listů zředěnou kyselinou dusičnou přímo do lahve pro výběr vzorku. Následné kroky jsou tedy pouze k filtrování extrakčního roztoku a samotné elementární analýzy.

Doporučený rozsah práce

40 stran textu

Klíčová slova

Atmosférická depozice, těžké kovy, výfukové plyny motorových vozidel

Doporučené zdroje informací

Hromádko J., Miler P., Vladimír Honig., 2011: Spalovací motory: Komplexní přehled problematiky pro všechny typy technických automobilních škol. Grada Publishing a.s., Praha

Matějovský V., 2004: Automobilová paliva. Grada Publishing a.s., Praha

Skalílová L., 2017: Metabolismus léčiv a jiných xenobiotik. Učební text pro FaF UK, Hradec Králové

Vachová P., Vach M., Najnarová E., 2017: Using expansive grasses for monitoring heavy metal pollution in the vicinity of roads. Environmental Pollution. 229, s. 94-101.

Předběžný termín obhajoby

2019/20 LS – FŽP

Vedoucí práce

doc. Mgr. Marek Vach, Ph.D.

Garantující pracoviště

Katedra vodního hospodářství a environmentálního modelování

Elektronicky schváleno dne 30. 3. 2020

doc. Ing. Martin Hanel, Ph.D.

Vedoucí katedry

Elektronicky schváleno dne 30. 3. 2020

prof. RNDr. Vladimír Bejček, CSc.

Děkan

V Praze dne 18. 06. 2020

Prohlášení

Prohlašuji, že svou bakalářskou práci na téma „Sledování atmosférické depozice těžkých kovů z výfukových plynů motorových vozidel v blízkosti silnic“ jsem vypracoval samostatně a s použitím odborné literatury a dalších informačních zdrojů, které jsou citovány v práci a uvedeny v seznamu literatury na konci práce.

V Praze 30.03.2020

.....

Poděkování

Rád bych touto cestou poděkoval doc. Mgr. Marku Vachovi, Ph.D., vedoucímu mé bakalářské práce, za poskytnuté rady a odborné vedení.

V Praze 30.03.2020

.....

Sledování atmosférické depozice těžkých kovů z výfukových plynů motorových vozidel v blízkosti silnic

Abstrakt:

Bakalářská práce se zabývá vlivem výfukových plynů z automobilové dopravy na životní prostředí a lidské zdraví ve vztahu k depozici těžkých kovů. V rámci této práce byly posuzovány laboratorní výsledky dvou experimentů, které ukázaly přítomnost těžkých kovů ve vzduchu v blízkosti dopravních komunikací. Pro stanovení koncentrace zkoumaných prvků (As, Zn, Cu, Ni, Pb, Cr, Cd) byli použité dvě různé metody odběru vzorků (klasické vzorkování středněobjemovým německým vzorkovačem a levná alternativa za využitím živých listů třtiny křovištní *Calamagrostis epigejos* a *Arrhenatherum elatius*). Extrahované látky byly následně stanovené v laboratoři pomocí atomové absorpční spektrometrie (výzkum č. 1) a kombinací atomové spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem a hmotnostní spektrometrie (výzkum č.2). Tyto metody pak byly porovnány z hlediska složitosti. Jejich výsledky byly použity pro posouzení ohrožení kontaminace ovzduší v blízkosti dopravních komunikací těžkými kovy a návrh preventivních činností a doporučení za účelem řešení tyto problematiky.

Klíčová slova:

Automobilová doprava, Depozice, Těžké kovy, Prachové částice, Výfukové plyny motorových vozidel, Znečištění.

Monitoring of atmospheric deposition of heavy metals from exhaust gases of motor vehicles in the vicinity of roads

Abstract:

The bachelor thesis deals with the influence of exhaust gases from automobile transport on the environment and human health in relation to the deposition of heavy metals. In this work, the laboratory results of two experiments were evaluated, which showed the presence of heavy metals in the air near traffic roads. Two different sampling methods (classical sampling with a medium-volume German sampler and a cheap alternative using live leaves of *Calamagrostis epigejos* and *Arrhenatherum elatius* cane) were used to determine the concentration of the examined elements (As, Zn, Cu, Ni, Pb, Cr, Cd). The extracted substances were subsequently determined in the laboratory by atomic absorption spectrometry (research no. 1) and a combination of atomic spectrometry with inductively coupled plasma and mass spectrometry (research no. 2). These methods were then compared in terms of complexity. Their results were used to assess the threat of air contamination in the vicinity of heavy metal roads and to propose preventive actions and recommendations to solve this problematic.

Keywords:

Automobile transport, Deposition, Heavy metals, Dust particles, Exhaust gases from motor vehicles, Pollution.

Obsah

1. Úvod.....	11
2. Sledování emisí	13
2.1 Historie	13
2.2 Emisní standardy	13
2.2.1 Vývoj emisních předpisů v Evropě	14
2.3 Technologie ke splnění emisních norem	15
2.3.1 Systémy vysokotlakého vstřikování paliva	16
2.3.2 Katalyzátory a lambda-sondy	17
2.3.3 Filtr pevných částic	19
2.3.4 Soustava zpětného vedení výfukových plynů u spalovacích motorů.....	21
2.3.5 Selektivní katalytická redukce (SCR)	21
3. Analýza složení emisí	23
3.1 Složení výfukových plynů a jejich vliv na lidský organizmus.....	23
3.1.1 Oxid uhelnatý (CO)	24
3.1.2 Oxid uhličitý (CO ₂)	24
3.1.3 Oxidy dusíku (NO _x).....	24
3.1.4 Přízemní ozón (O ₃) a další fotochemické oxidanty	25
3.1.5 Prachové částice (PM _x)	25
3.1.6 Těkavé organické látky (VOC)	26
3.1.7 Benzen	27
3.1.8 Polycyklické aromatické uhlovodíky (PAU)	27
3.1.9 Aldehydy	27
3.1.10 1,2-dichlorethan.....	28
3.1.11 1,3-butadien	28
4. Těžké kovy produkované automobilovou dopravou.....	29
4.1.1 Zinek.....	30
4.1.2 Měď	30
4.1.3 Olovo	31
4.1.4 Nikl.....	32
4.1.5 Chrom.....	33
4.1.6 Kadmium	33
4.2 Metody stanovení	34

4.2.1 Atomová absorpční spektrometrie.....	34
4.2.2 Polarografická metoda.....	35
4.2.3 Atomová emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem	35
4.2.4 Analýza rentgenovou fluorescencí	36
4.2.5 Hmotnostní spektrometrie	36
5. Cíle práce	37
6. Hodnocení přítomnosti těžkých kovů v ovzduší.....	38
6.1 Výzkum č.1	38
6.1.1 Metody odběru vzorků	38
6.1.2 Metody analýzy vzorků	38
6.1.3 Průběh vzorkování a výsledky	40
6.1.5 Korelace výsledků	41
6.2 Výzkum č.2	42
6.2.1 Metody odběru vzorků	42
6.2.2 Metody analýzy vzorků	43
6.2.3 Výsledky.....	43
6. Diskuse.....	47
7. Závěr	49
8. Přehled literatury a použitých zdrojů	50
8.1 Odborné publikace	50
8.2 Internetové zdroje.....	51
9. Seznam obrázků a tabulek.....	55

Seznam použitých zkratk

AAS	atomová absorpční spektrometrie
ALA	aminolevulová kyselina
CNS	centrální nervová soustava
DCE	dichlorethan
EGR	systém recirkulace spalin
EHK	Evropská hospodářská komise
ES	Evropská společenství
EU	Evropská unie
ICP	indukčně vázaná plazma
IARC	Mezinárodní agentura pro výzkum rakoviny
MS	hmotností spektrometrie
NPK–P	nejvyšší přípustná koncentrace
OBD	systém palubní diagnostiky
OSN	Organizace spojených národů
PAU	polycyklické aromatické uhlovodíky
PEL	přípustné expoziční limity
PM _{2,5}	prachové částice menší než 2,5 μm
PM ₁₀	prachové částice menší než 10 μm
SCR	selektivní katalytická redukce
VOC	těkavé organické látky

1. Úvod

V současné době roste úloha automobilové dopravy ještě více, což souvisí s rozvojem měst, vysokou ovladatelností automobilů, snadným zavedením do městské infrastruktury, např. pokud jde o autobusy a tak dále. Pokud se podíváme na tuto otázku z globálního pohledu, pak stojí za zmínku globalizace ekonomiky a rozvoj obchodu mezi různými zeměmi prostřednictvím vytváření mezinárodních dopravních koridorů. Jako motorové vozidlo městského prostředí je stále nejběžnější automobil poháněný spalovacím motorem, jehož první zmínka je spojena se jmény mnoha evropských techniků 19. století (Golokhvast et al. 2016).

V roce 1807 Švýcar Isaac de Rivaz si dal patentovat plynový motor na svítíplyn nebo vodík a postavil první vozík s výbušným motorem, ale v dalším vývoji nepokračoval. Za tvůrce motoru, který byl následně vyroben více než 400krát, se však považuje Jean Joseph Etienne Lenoire. Tento belgický technik nechal patentovat dvojčinný, dvoudobý motor na plyn získaný destilací uhlí nebo na vodík, později i na kapalná paliva ve směsi se vzduchem. Následující průlomy v automobilovém průmyslu přinesly Nikolas Aufust Otto, Karl Benz, Gottlieb Daimler a Rudolf Diesel. Ale v té době nikdo z těchto objevitelů nepřemýšlel o škodě, kterou může spalování paliva způsobit lidskému zdraví a životnímu prostředí. Pro ně motorové palivo bylo jen to, co hořením ve válcích přeměňuje svoji energii na rotační pohyb, nikoliv to, co ve 21. století považováno za jeden z hlavních zdrojů škodlivin unikajících do ovzduší při spalování. Tento směr myšlení lidí byl zachován až do šedesátých let dvacátého století (Branko 2012).

Pokud se na tento problém podíváme z pohledu celé Evropy, tak se potkáme s ohromujícími čísly. Doprava spotřebovává jednu třetinu celkové konečné spotřeby energie v EU. Větší část této energie je z ropy. To znamená, že doprava je zdrojem značného množství emisí skleníkových plynů v EU a významně přispívá ke změně klimatu. Zatímco většina ostatních hospodářských odvětví, jako je průmysl nebo výroba elektřiny, své emise od devadesátých let snižuje, úhrn emisí z dopravy pořád vzrůstá. Nyní představují více než čtvrtinu celkových emisí skleníkových plynů v EU. Zásadní změna tohoto trendu není v současné době v dohledu. V důsledku toho je doprava hlavní překážkou plnění cílů EU v oblasti ochrany klimatu. Osobní automobily, dodávky, nákladní automobily a autobusy produkují více než 70 % všech emisí skleníkových plynů z dopravy a jsou nezbytnou věcí každého města (Evropská agentura pro životní prostředí ©2020).

Skleníkové plyny jsou hlavní složkou výfukových plynů, ale nejsou jedinou. Oxidy dusíku, oxid uhelnatý, těžké organické látky atd. - to vše je také typické pro výfukové plyny. Přesto bych chtěl upozornit na velmi malou skupinu škodlivých látek produkovaných automobilovou dopravou – těžké kovy. Vysoce elektronegativní kovy s hustotou vyšší než 5 g.cm^{-3} se nazývají "těžké kovy". Jejich sloučeniny nepříznivě ovlivňují všechny složky životního prostředí, a to i ve velmi malém množství (ve stopových koncentracích) (Agarwal 2009).

Atmosférická depozice toxických kovů však přispívá k expozici ekosystémů a živých organismů toxickým kovům. K bioakumulaci může následně dojít v potravinovém řetězci, což může ovlivnit i lidské zdraví (Evropská agentura pro životní prostředí ©2019).

Upřímně věřím v aktivní rozvoj a transformaci automobilového průmyslu na zcela novou úroveň (bez produkce škodlivin), ale v tuto chvíli zůstává problém aktuální, proto je třeba tuto otázku zvážit z mnoha hledisek a pokusit se najít optimální a logické řešení.

2. Sledování emisí

2.1 Historie

Po vynálezu pracovní verze prvního spalovacího motoru, který pak šel do velkovýroby po celém světě, uplynulo několik desetiletí, když se vědci zamysleli nad škodou, kterou tyto motory produkují. Na konci padesátých let 20. století začali vědci upozorňovat lidi na vznikající problémy v oblasti znečištění ovzduší výfukovými plyny. Ve druhé polovině šedesátých let téhož století experti začali studie ozónové vrstvy naší planety. Poté byly odvozeny příčiny ztenčení ozónové vrstvy, které mimo jiné zahrnovaly reakci s různými látkami antropogenního původu, kam patří také látky, ke kterým došlo při spalování paliva ve spalovacích motorech (Байдаков et al. 2018).

Až do počátku sedmdesátých let se výrobci stále zajímali pouze o zvýšení výkonu motoru, nikoliv o problémy negativního dopadu produktů spalování motorů. Mezitím se počet automobilů pořád zvyšoval, dokud lidstvo nenarazilo na první ropnou krizi v roce 1973. V této době celý svět se setkal poprvé s problémem nedostatku paliva pro tak velké množství motorových vozidel. Tato situace sloužila jako podnět k povědomí i o zhoršení kvality ovzduší, které již tehdy překračovalo hranice, například ve velkých městech (Оников et Шишлин 1988).

Na jiném kontinentu však již byla učiněna první opatření proti emisím výfukových plynů. Kalifornský parlament se tak v roce 1968 stal prvním státním orgánem na světě, který schválil zákon na snižování škodlivých látek ve výfukových plynech z automobilů. Nedlouho poté se emisní legislativa začala šířit i v dalších státech. Nyní se výrobci motorů museli přizpůsobit této legislativě, která omezovala složení a proporce výfukových plynů. Bylo také nutné vzít v úvahu snížení nákladů na palivo, individuální přístup k této problematice v různých zemích, konkurenci a mnohem více. Nicméně, díky technickému pokroku například 100 osobních automobilů dnes vypouští do ovzduší méně škodlivin než jediný automobil v roce 1975. Současná spotřeba paliva se oproti roku 1975 sice snížila přibližně o 40 %. Co nelze říci o množství CO₂ uvolněného do atmosféry. Z pohledu mnoha expertů je množství této plynné látky stále enormní (Foltýnová et al. 2010).

V současné době byl tento problém zohledněn na velmi vysoké úrovni, většinou kvůli politickému boji. Ale vzhledem k existenci velkého počtu názorů na tuto otázku bohužel ne všechny země mají stejná omezující opatření. V EU je tato legislativa stanovena ve formě systému norem EURO, která vstoupila v platnost za účelem plnění úkolu snižování obsahu škodlivin výfukových exhalací. Tento systém norem postupně zvyšuje hranici svých limitů nebo provádí některé změny.

2.2 Emisní standardy

Aby nové vozidlo mohlo vstoupit do prodeje, musí složit tři až sedm homologačních zkoušek v závislosti na typu motoru a druhu paliva. Podstata těchto

zkoušek a limity pro jejich splnění jsou součástí předpisu č. 83/2015 Sb. Evropské hospodářské komise Organizace spojených národů (EHK OSN) o jednotných ustanoveních pro schvalování vozidel z hlediska emisí znečišťujících látek podle požadavků na motorové palivo. Tyto standardy vycházejí z norem Evropské hospodářské komise (EHK) a směrnic Evropského společenství (ES). V rámci celé Evropské unie (EU) je nejvíc kompetentním orgánem v oblasti emisní legislativy Motor Vehicle Emission Group (MVEG). Tento orgán se věnuje diskusím mezi všemi zúčastněnými stranami vlád, průmyslu a sdružení spotřebitelů, kteří se zajímají o regulační činnosti týkající se motorových vozidel (European Commission ©2018).

2.2.1 Vývoj emisních předpisů v Evropě

Na starém kontinentu začala platit první evropská emisní norma až v roce 1971 – EHK 15. Do tyto první směrnice patřilo měření obsahu oxidu uhelnatého, nespálených uhlovodíků a oxidů dusíku. Měření obsahovalo 4 městské cykly. V roce 1989 byla tato směrnice nahrazena vyhláškou EHK 83, která obsahovala čtyři typy hodnocení (A, B, C, D) v závislosti na druhu motorů. Právě tato vyhláška se stala základem moderních emisních norem (Fenger et al. 2013).

Počátkem devadesátých let po několika úpravách ve zpřísnění limitujících hodnot byly vydány nové předpisy EU označované jako EURO. Vznik první normy EURO I je datován k roku 1992. Od té doby téměř pravidelně, každé čtyři roky, vyjde nová emisní norma EURO. S každou novou generací emisní normy EURO se snižují emisní limity škodlivých látek ve výfukových plynech. Čím vyšší je číslo normy, tím jsou nižší limity (Fenger et al. 2013).

Od ledna 1996 v platnost vstoupily předpisy EU 94/12/EG a 96/69/EG, označované jako EURO II. Nově zavedené normy zpřísnily přípustné limity a ve státech řídících se EHK vstoupily v platnost jako třetí (EHK 83.03 v roce 1996) a čtvrtá revize (EHK 83.04 v roce 1999) (Fenger et al. 2013).

Od počátku roku 2000 platí v EU předpis 98/69EG – A (EURO III), který od 1.4.2001 jako předpis EHK 83.05 platí i v ČR. Tato norma byla do jisté míry přelomová. Přinesla totiž kromě pravidelného snížení limitů škodlivých částic taky povinnost vybavit nově vyráběné benzínové automobily systémem palubní diagnostiky OBD. Pro naftové motory přišla tato povinnost až s normou EURO IV. Další novinkou normy EURO III bylo, že limity pro oxidy dusíku a uhlovodíku, které dosud byly brány dohromady, byly odděleny na samostatné hodnoty (Fenger et al. 2013).

Od roku 2005 platil předpis 98/69/EG – B (EURO IV) a od 2009 platí na území EU norma EURO V. V současné době je pro homologační zkoušky motorových vozidel platná norma EURO VI (Fenger et al. 2013).

Název	Platnost	CO	NO _x	HC	HC + NO _x	PM
	[měsíc/rok]	[g/km]	[g/km]	[g/hm]	[g/km]	[g/km]
EURO I	07. 1992	2,72	-	-	0,97	0,140
EURO II	01. 1996	1,00	-	-	0,90	0,080
EURO III	01. 2000	0,64	0,5	-	0,56	0,050
EURO IV	01. 2005	0,5	0,25	-	0,30	0,025
EURO V	09. 2011	0,5	0,18	-	0,23	0,005
EURO VI	09. 2014	0,5	0,08	-	0,17	0,005

Tab. č. 2.1: Emisní normy EURO pro vznětové motory pro vozidla kategorie M1 (VŠCHT ©2017).

Název	Platnost	CO	NO _x	HC	HC + NO _x	PM
	[měsíc/rok]	[g/km]	[g/km]	[g/hm]	[g/km]	[g/km]
EURO I	07. 1992	2,72	-	-	0,97	-
EURO II	01. 1996	2,2	-	-	0,50	-
EURO III	01. 2000	2,30	0,15	0,20	-	-
EURO IV	01. 2005	1,00	0,08	0,10	-	-
EURO V	09. 2011	1,00	0,06	0,10	-	0,005
EURO VI	09. 2014	1,00	0,06	0,10	-	0,005

Tab. č. 2.2: Emisní normy EURO pro zážehové motory pro vozidla kategorie M1 (VŠCHT ©2017).

2.3 Technologie ke splnění emisních norem

V době zavedení norem EURO I a II technici se museli zamyslet pouze na mechanickou modernizaci pístových a rotačních vstřikovacích čerpadel. Nicméně, pro požadavky více náročnější normy EURO III, bylo zapotřebí určité nové technologie v oblasti konstrukce motorů. Vývojáři potřebovali regulovat vstřik paliva v určitém množství a čase, a také se pokusili snížit podíl nežádoucí složek výfukových plynů.

Po mnoha pokusech vývojáři dospěli k závěru, že toho všeho lze dosáhnout zvýšením vstřikovacího tlaku paliva. Palivo se rozptýluje mnohem lépe ve spalovacím

prostoru se zvyšujícím se tlakem. Následně se zlepšuje spalovací proces, zvyšuje se energetická efektivita, což zase umožňuje snadnější regulaci.

Samotné systémy ke snižování emisí mohou být umístěny, např. v samotném motoru (více vstříků v jednom cyklu, systém EGR) nebo před spalovacím prostorem motoru při tvorbě směsi, kde je třeba vzít v úvahu přívod vzduchu. Za motorem jsou umístěny hlavně takové technologie jako katalyzátory, filtry, systém SCR (Hromádka et al. 2011).

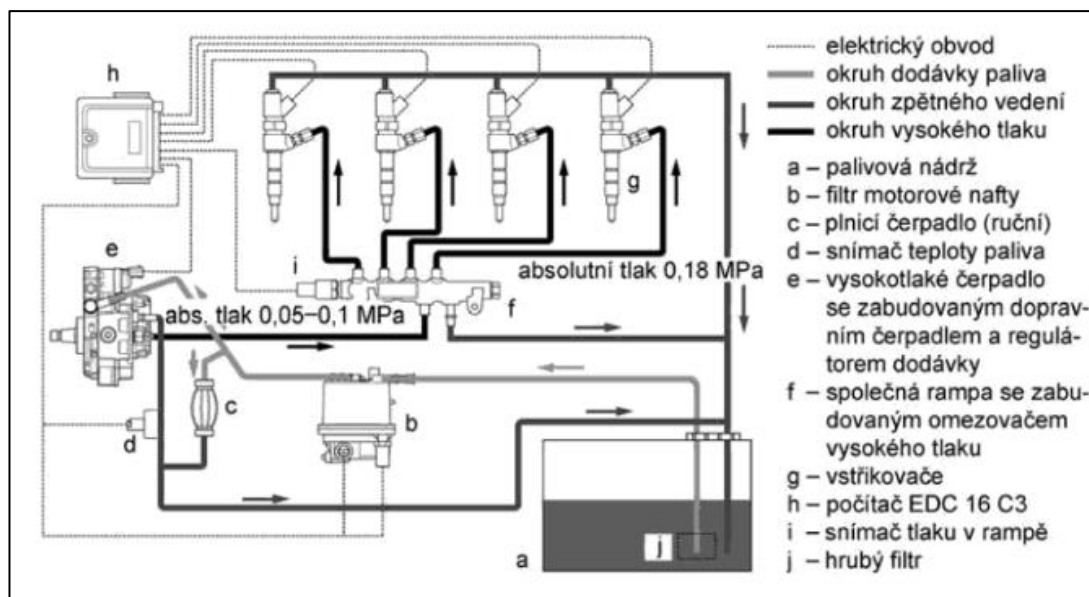
2.3.1 Systémy vysokotlakého vstřikování paliva

Klasické systémy vstřikování paliva jsou charakterizovány řadovými nebo rotačními vstřikovacími čerpadly, vstřikovacími tlaky v desítkách MPa a nasáváním paliva z nádrže (Matějovský 2004).

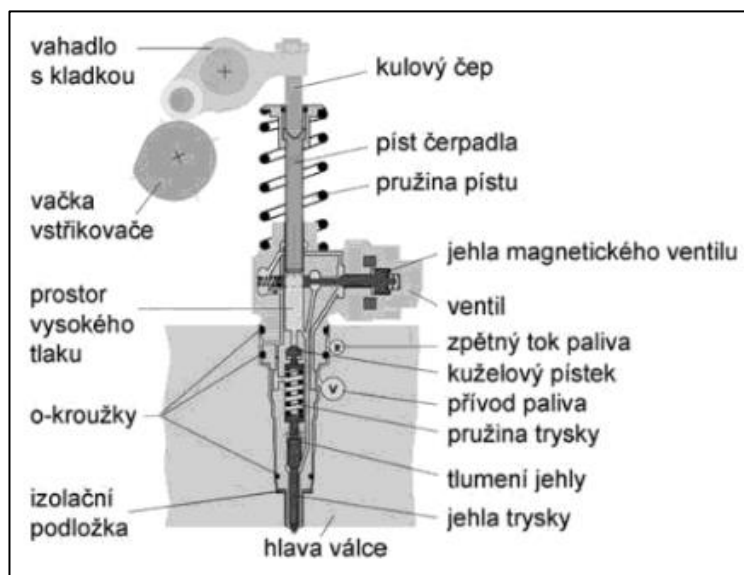
Jednou z cest ke snížení emisí vznětového motoru se ukázalo vysokotlaké vstřikování. Do praxe byly zavedeny dva systémy a to tzv. Common Rail, dosahující tlaků kolem 120 MPa, a systém vstřikování čerpadlo-tryska (Pumpe-Dusse) dosahující při maximálních otáčkách tlaku až kolem 200 MPa. Oba systémy mají elektronicky řízenou délku vstříku a přesnou regulaci procesu vstřikování. Schémata obou systémů jsou na obrázcích č. 2.1 a č. 2.2 (Matějovský 2004).

Systém Common Rail má jedno lamelové vysokotlaké čerpadlo, od kterého vede rozvětvené potrubí ke vstřikovacím jednotkám, které jsou pod neustálým tlakem paliva a ve vhodném okamžiku je elektromagneticky ovládanou tryskou palivo vstříknuto do válce. Méně škodlivin při spalování vzniká také tím, že palivo není náhle vstříknuto do spalovacího prostoru, ale díky speciálnímu geometrickému dimenzování vstřikovače je vstřikováno s rostoucím tlakem. Tento průběh vstříku umožňuje šetrnější postup spalování s méně patrnými teplotními špičkami a příslušně redukovanou tvorbou oxidů dusíku. Zlepšuje se také příprava směsi, a tím se redukuje vznik částic. Čtvrtá generace Common Rail umožňuje vícenásobný vstřík, aby bylo možné řídit regeneraci filtrů částic (Matějovský 2004).

Systém čerpadlo-tryska je složitější. Každá vstřikovací jednotka je současně čerpadlo a tryska, píst čerpadla je ovládán přes vahadlo vačkovým hřídelem motoru. Palivo je přiváděno do vstřikovací jednotky čerpadlem za tlaku 0,75 MPa, pohybem pístu vzniká vysoký vstřikovací tlak a z vysokotlaké části je elektromagnetickým ventilem ovládán okamžik a množství vstříku. Přebytek paliva od vstřikovacích jednotek se vrací do nádrže. Výsledkem je redukce pevných částic, oxidu uhelnatého a oxidů dusíku ve výfukových plynech a také nižší spotřeba paliva (Matějovský 2004).



Obr. č. 2.1: Schéma vstřikovacího systému Common-Rail (Matějovský 2004).



Obr. č. 2.2: Schéma vstřikovacího systému čerpadlo-tryska (Matějovský 2004).

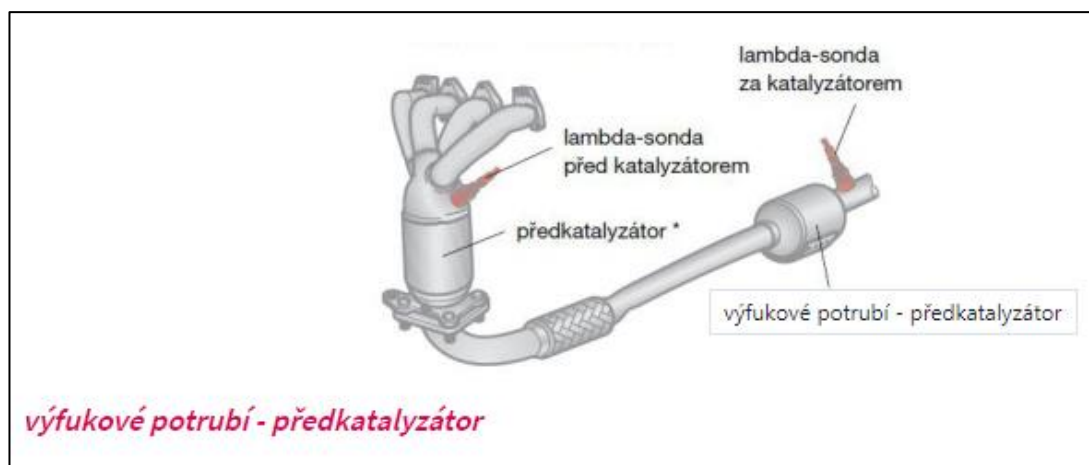
2.3.2 Katalyzátory a lambda-sondy

Katalyzátor je nezbytnou součástí výfukové soustavy motorového vozidla k plnění normy EURO IV a vyšší. Jehož cílem je snižování emise výfukových plynů, které vznikají díky nedokonalostem spalovacího procesu. Katalyzátor přeměňuje za pomoci chemických reakcí škodlivé látky na vodu, oxid uhličitý a další méně nebezpečné látky. Na nosiči z keramiky nebo oceli je tenká katalytická vrstva (platina – oxidační, rhodium – redukční), která při provozní teplotě (400–800 °C) oxiduje CO a nespálené uhlovodíky na CO₂ a H₂O a redukuje NO_x na N₂ a O₂.

Výfuková soustava vozů se zážehovými motory je vybavena jedním nebo dvěma katalyzátory. První katalyzátor nazývaný též předkatalyzátor je nedílnou součástí sběrného výfukového potrubí. Je to proto, že běžný katalyzátor výfukových

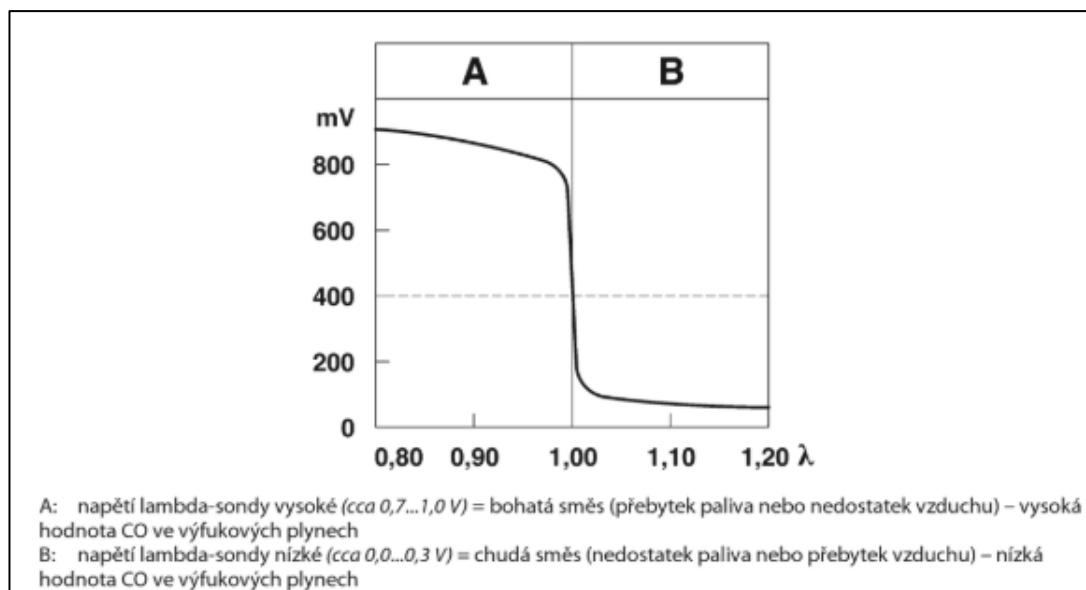
plynů je zařazen do výfukové soustavy poměrně daleko od motoru a k jeho ohřátí na provozní teplotu je třeba dost dlouhá doba. Proto není možné během doby spouštění motoru a určitou dobu potom dodržet předepsané emisní hodnoty. Předkatalyzátor dosahuje provozní teploty velmi brzo po spuštění motoru a umožňuje účinnou regulaci výfukových plynů prakticky ihned. Druhý katalyzátor je umístěn na obvyklém místě v přední části výfukového potrubí (Schwarz 2008).

Další nutnou výbavou pro plnění přísných emisních norem jsou dvě lambda-sondy, z nichž jedna je umístěna za sběrným výfukovým potrubím v hrdle předkatalyzátoru a druhá se nachází za předkatalyzátorem příp. za hlavním katalyzátorem. Všechny použité lambda sondy jsou skokové se čtyřpólovou svorkovnicí. Název „skoková“ lambda-sonda je odvozen od jejího napěťového signálu, kdy při přechodu z „bohaté směsi“ na „chudou směs“ a naopak ($\lambda = 1,0$) dochází k napěťovému skoku z hodnoty 0,7...1,0 V na 0,0...0,3 V, případně opačně. V důsledku strmého napěťového skoku nemůže lambda-regulace trvale dodržet ideální složení směsi, které odpovídá $\lambda = 1,0$. Regulace proto stále osciluje mezi stavy „nepatrně chudší směs“ a „nepatrně bohatší směs“ (Schwarz 2008).



Obr. č. 2.3: Katalyzátor a lambda-sonda (Sajdl 2011).

Skoková lambda-sonda pracuje na principu galvanické koncentrační kyslíkové buňky s pevným elektrolytem tvořeným keramickými fóliemi (Nerstova buňka). Sonda porovnává koncentraci zbytkového kyslíku ve výfukových plynech s koncentrací kyslíku v okolním vzduchu. Signalizuje tedy, zda je ve výfukových plynech směs bohatá ($\lambda < 1$) nebo chudá ($\lambda > 1$). Ideální stav je při $\lambda = 1$ (obr. 2.4) (Schwarz 2008).



Obr. č. 2.4: Napětí 4polové lambda-sondy U_{λ} v [mV] (Schwarz 2008).

Katalyzátor s nástupem platnosti přísnějších emisních norem našel uplatnění i u vznětových motorů jako součást systému SCR. (Schwarz 2008).

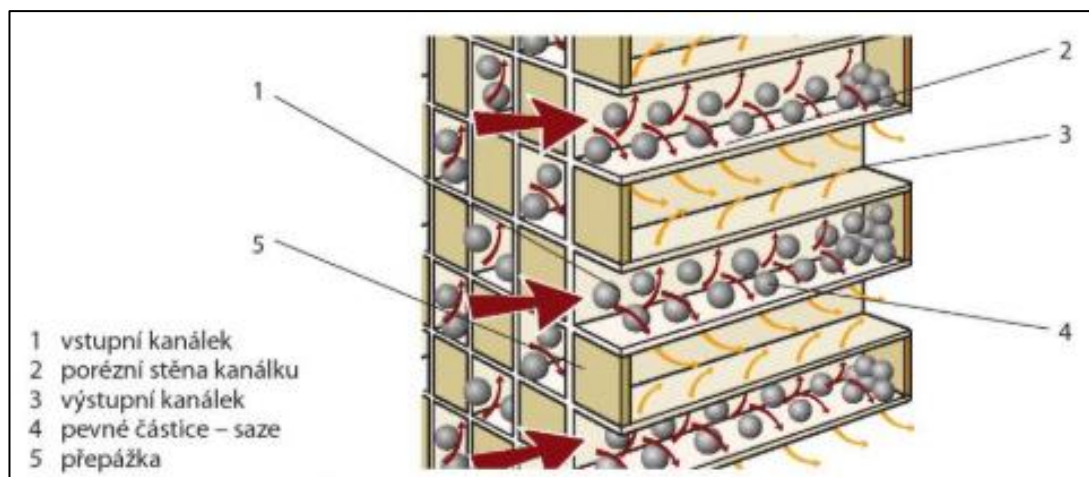
2.3.3 Filtr pevných částic

Ze začátku byl tento filtr nabízen pouze jako nadstandardní výbava za příplatek, ale od roku 2000 se používá jako součást výfukového systému. Se zavedením norem EURO V od roku 2011 je používání filtru částic v osobních automobilech se vznětovým motorem povinné (Vaverka 2019).

Filtr pevných částic je zařízení určené pro zachycení pevných částic obsažených ve výfukových spalínách. Aplikace filtrů umožňuje snížit množství částic sazí ve výfukových plynech více jak na 90 %. Ve výfukovém systému je filtr pevných částic umístěn za katalyzátorem. U některých modelů je filtr částic kombinován s katalyzátorem a nachází se hned za výfukovým potrubím, kde je teplota výfukových plynů maximální (Hromádko et al. 2011).

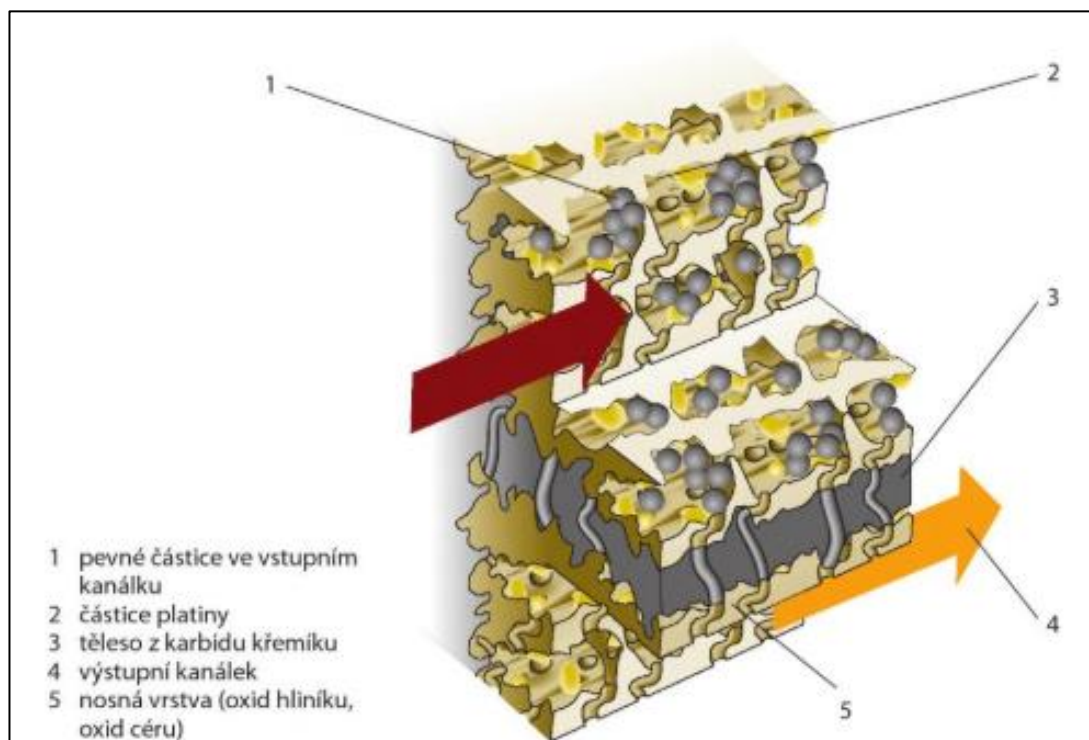
U dieselového motoru se při neúplném spalování paliva tvoří saze. Částice sazí mají velikost 10 nm až 1 μ m. Každá částice sestává z uhlíkového jádra, se kterým jsou spojeny uhlovodíky, oxidy kovů, síra a voda. Specifické složení sazí je určeno způsobem provozu motoru a složením paliva (Hromádko et al. 2011).

Hlavním konstrukčním prvkem filtru částic je vložka, která je vyrobena z keramiky (karbid křemíku). Vložka je umístěna v kovovém obalu. Keramická vložka má velice jemnou strukturu kombinující průchozí a slepé kanálky malého průřezu, střídavě uzavřených na jedné a druhé straně. Boční stěny kanálků mají porézní strukturu a plní funkci filtru (Hromádko et al. 2011).



Obr. č. 2.5: Konstrukce filtru pevných částic (Hromádko et al. 2011).

Buňky vložky jsou čtvercového průřezu. Dokonalejší jsou vstupní buňky osmiúhelníkového tvaru. Mají větší povrchovou plochu (ve srovnání s výstupními buňkami), umožňují průchod více výfukových plynů a poskytují delší životnost filtru pevných částic (Hromádko et al. 2011).



Obr. č. 2.6: Princip činnosti filtru pevných částic (Hromádko et al. 2011).

Částice sazí nahromaděné během filtrace vytvářejí překážku pro výfukové plyny, což vede ke snížení výkonu motoru. Proto je nutné pravidelně čistit filtr nebo provádění jeho regenerace (Hromádko et al. 2011).

Září 2018 přineslo zavedení emisní normy EURO 6c a 6d, jejichž součástí je nově kontrola naměřených hodnot v reálném provozu. Součástí nezbytných technických změn, které jsou přísnějšími pravidly vynuceny, je také nasazení filtrů pevných částic pro motory s přímým vstřikováním benzínu. To v praxi znamená téměř

všechny zážehové jednotky mimo nejjednodušší motory v malých autech a atmosférické motory v hybridních pohonech (Vaverka 2019).

Protože filtry pevných částic u benzinových a naftových motorů sledují stejný cíl, je stejný i jejich základní princip fungování (Hromádko et al. 2011).

2.3.4 Soustava zpětného vedení výfukových plynů u spalovacích motorů

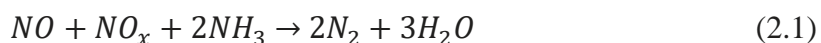
U motorů obojích typů se využívá soustavy zpětného vedení výfukových plynů, která zajišťuje částečné přísávání výfukových plynů do vzduchu nasávaného motorem. Touto soustavou se dosahuje snížení škodlivin ve výfukových plynech. Část výfukových plynů se odebírá ze sběrného potrubí a mísí se s nasávaným vzduchem. Je-li zpětné vedení výfukových plynů aktivováno, přivádí se do čerstvého vzduchu až 18 % exhalačních plynů. Vysoké spalovací teploty a přebytek vzduchu mají za následek vyšší obsah oxidů dusíku (NO_x) ve výfukových plynech. Při nižších otáčkách je tvorba těchto oxidů ještě vyšší. Výsledkem je snížení přebytku vzduchu při spalování, a tím nižší teplota spalování. Díky tomu se sníží obsah oxidu dusíku a dojde i k poklesu pevných částic ve výfukových plynech (Schwarz et Wohlmuth 2005).

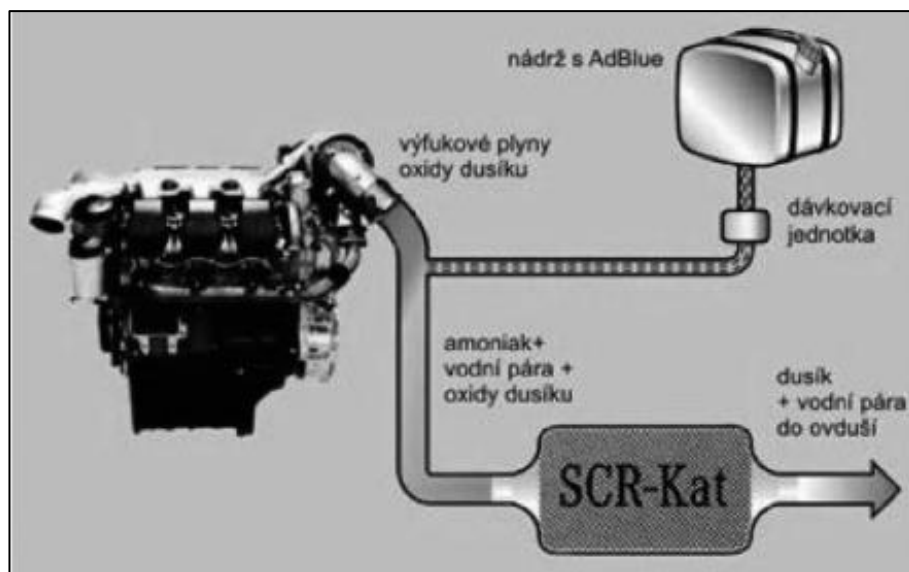
Hodnota z datového pole omezuje maximální množství recirkulovaných výfukových plynů v závislosti na množství emitovaných uhlovodíků (HC) a oxidu uhelnatého (CO). Vysoký podíl recirkulovaných výfukových plynů snižuje výkon motoru (Schwarz et Wohlmuth 2005).

Řízení soustavy provádí řídicí jednotka motoru přes elektromagnetický ventil zpětného vedení výfukových plynů k mechanickému ventilu (Schwarz et Wohlmuth 2005).

2.3.5 Selektivní katalytická redukce (SCR)

Pro snížení emise NO_x selektivní katalytickou redukcí, kde se jako redukční činidlo používá sloučenina amoniaku. Potřebný amoniak se tvoří přímo ve výfukovém okruhu hydrolýzou z přidávaného redukčního prostředku k výfukovým plynům, což je roztok močoviny ve vodě. Tryska vstříkne do výfukového systému kapalinu ve formě aerosolu společně se vzduchem proti proudu výfukových plynů z SCR katalyzátoru. Ve druhé fázi se spojí oxidy dusíku z výfukových plynů s amoniakem. Vznikne tak dusík a voda (2.1) (Hromádko et al. 2011):





Obr. č. 2.7: SCR využívající AdBlue jako redukční činidlo (Hromádko et al. 2011).

Firma Bosch vyvinula močovinný vstříkovací systém, který dosahuje snížení emise NO_x až o 85 %, až pětiprocentního poklesu spotřeby pohonných hmot a redukce přibližně 40 % emise pevných částic při kombinaci s katalyzátorem využívajícím proces SCR (selektivní katalytická redukce). V procesu SCR není redukujícím prostředkem amoniak, ale „AdBlue“ složený z 32,5 % močoviny a 67,5 % vody, který se přidává k výfukovým plynům. Řídicí jednotka dávkuje redukční prostředek na základě specifických operačních dat motoru a katalyzátoru za všech okolností, přičemž zajišťuje optimální přeměnu NO podle uceleného programového diagramu motoru. Močovinný vstříkovací systém Bosch je modulární, takže jej lze lehce a pružně adaptovat pro různá vozidla a modelové varianty výrobců automobilů (Hromádko et al. 2011).

3. Analýza složení emisí

Výfukové plyny motorových vozidel jsou důležitým ekologickým a zdravotním problémem celého světa. Svou povahou se jedná o komplexní směs chemických látek, jež závisí především na složení paliva, typu a funkčním stavu motoru a případném užití zařízení na snížení emisí (filtru, katalyzátoru atd.). Znečišťující látky, a hlavně jejich deriváty mohou způsobit nepříznivé zdravotní dopady v důsledku své interakce s molekulami klíčovými pro biochemické nebo fyziologické procesy lidského těla. Proto je to pořad zájmový a aktuální téma pro výzkum a diskuzi. Analýza složek výfukových plynů je kombinací přesného měření a složitých matematických výpočtů. Je to moc důležitá a nezbytná část i pro vlastní vývoj motorového průmyslu ve směru přírodě šetrném (Šuta 2010).

3.1 Složení výfukových plynů a jejich vliv na lidský organizmus

Škodlivé emise lze rozdělit do těchto skupin:

- 1) přímo limitované složky – oxid uhelnatý, uhlovodíky a oxidy dusíku, saze;
- 2) nepřímo limitované složky – oxid uhličitý, oxidy siry, přízemní ozon, těžké kovy (většinou jsou vázány na pevné prachové částice) jako Cd, Ni, Pb, As a jiné (jsou limitované spotřebou a složením paliv);
- 3) těkavé organické složky – benzen, formaldehyd, 1,3 butadien, akrolein;
- 4) netěkavé organické složky – polyaromatické uhlovodíky a jejich nitroderiváty (některé z nich jsou karcinogeny a mutageny), vyšší aldehydy (Matějovský 2004).

Množství emisí, které vydává spalovací motor, závisí na jeho konstrukci, okamžitých provozních podmínkách, na složení spalované směsi a na chemickém složení paliva (Matějovský 2004).

Pokud jde o množství, škodlivé emise vznikající při nedokonalém spalování, tj. CO, HC a PM, a emise vznikající při vysokých teplotách při přebytku kyslíku, tj. oxidy dusíku, jsou přítomny ve výfukových plynech pouze v nesrovnatelně menších objemech než CO₂, a H₂O. I toto relativně malé množství však výrazně negativně ovlivňuje kvalitu ovzduší (Matějovský 2004).

Název složky	Jednotky	Typ motorů	
		Vznětové	Zážehové
Dusík (N ₂)	%	76-78	74-77
Kyslík (O ₂)	%	2-18	0,3-8
Vodní para (H ₂ O)	%	0,5-4	3-5,5
Oxid uhličitý (CO ₂)	%	1,0-10	5-12
Oxid uhelnatý (CO)	%	0,01-0,9	0,5-12
Oxidy dusíku (NO _x)	%	0,001-0,5	0,01-0,8
Uhlovodíky (C _x H _y)	%	0,009-0,5	0,2-3
Akrolein (CH ₂ =CH-CHO)	%	0,0002-0,0015	0-0,2
Oxidy siry (SO _x)	%	do 0,003	do 0,003
Formaldehyd (CH ₂ O)	%	0,0001-0,0025	0-0,2
Saze (C)	g/m ³	0,01-1,1	0-0,4

Tab. č. 3.1: Procentuální složení výfukových plynů podle typu motorů (Котов et Колбасина 2018).

3.1.1 Oxid uhelnatý (CO)

Oxid uhelnatý je bez zápachový a bezbarvý plyn a z hlediska lidského organismu se jedná o nejedovatější složku výfukových plynů. Oxid uhelnatý se rychle vstřebává v plicích a přechází do krve. Tam se váže na červené krevní barvivo (hemoglobin – Hb) za vzniku tzv. karboxylhemoglobinu (COHb), který snižuje vazebnou kapacitu krve pro kyslík. Schopnost hemoglobinu vázat se na oxid uhelnatý je asi 240x vyšší než schopnost vázat se na kyslík. Přítomností COHb v krvi je však narušena i schopnost hemoglobinu uvolňovat navázaný kyslík, čímž se dále zhoršuje zásobování tkání kyslíkem. Hlavním následkem působení CO je snížení transportu kyslíku ke tkáním, takže jsou nejvíce postiženy orgány na něm vysoce závislé, zejména srdce, centrální nervová soustava (CNS) nebo vyvíjející se plod v těle matky (World Health Organization ©2000).

3.1.2 Oxid uhličitý (CO₂)

Jedná se o nejedovatý bezbarvý plyn bez chuti a zápachu. Lidskému organismu škodí zejména v podmínkách nadměrné koncentrace v uzavřeném prostředí. Patří mezi skleníkové plyny a podílí se na globálním oteplování Země (Мансуров et al. 2017).

3.1.3 Oxidy dusíku (NO_x)

Oxid dusnatý (NO) je také jedním ze skleníkových plynů a není pro živý organismus závažně škodlivý. Při delším působení v atmosféře dojde k jeho oxidaci na oxid dusičitý. Oxid dusičitý (NO₂) je dráždivý plyn, který vzniká při spalovacích procesech a který je částečně pohlcován hlenem dýchacích cest. Při vdechnutí může být pohlcován z 80 až 90 %, v závislosti na dýchání nosem či ústy. Oxidy dusíku v

atmosféře také reagují s přítomnými polycyklickými aromatickými uhlovodíky za vzniku nitroderivátů (tzv. nitroPAU), které jsou předmětem zájmu pro své mutagenní a karcinogenní účinky (MŽP ©2013).

Oxidu dusičitému jsou nejvíce vystaveni obyvatelé městských částí silně zatížených automobilovou dopravou. Podle SZÚ lze očekávat zvláště v pražské aglomeraci snížení plicních funkcí obyvatel, zvýšení výskytu onemocnění dýchacího ústrojí, zvýšení výskytu astmatických obtíží a alergií u dětí i u dospělých (SZÚ ©2018).

3.1.4 Přízemní ozón (O_3) a další fotochemické oxidanty

Ozón a další fotochemické oxidanty vznikají složitým řetězcem reakcí, z tzv. prekurzorů fotochemického smogu (oxidy dusíku, těkavé organické látky), za působení ultrafialového záření Slunce. Pozorovaný zdravotní vliv expozice fotochemickým oxidantům nemůže být přičítán jen a pouze oněm oxidantům, protože fotochemický smog se typicky skládá z O_3 , NO_2 , kyseliny sírové a dalších reaktivních agens, včetně celé palety těkavých organických látek. Tyto imise mohou mít přídavný nebo synergický efekt, ale O_3 se zdá být biologicky nejaktivnější (Koenig et al. 1989; Lippmann 1989; Šuta 2010).

V lidském organismu jsou primárním cílovým orgánem působení O_3 plíce, přičemž vystavení O_3 způsobuje buněčné a strukturální změny vedoucí ke snížené schopnosti plic vykonávat normální funkce (Koenig et al. 1989; Lippmann 1989; Šuta 2010).

3.1.5 Prachové částice (PM_x)

Jako poléťavý prach nebo prachové částice jsou obvykle označovány tuhé pevné částice unášené vzduchem s průměrem pod $10\ \mu m$. Jejich obsah v ovzduší se vyjadřuje jako hodnota PM_{10} . Předpokládá se, že částičky nad $10\ \mu m$ jsou při běžném povrchovém dýchání nosem zachycovány na sliznici dutiny nosní. Speciální pozornost je v posledních letech věnována jemné frakci poléťavého prachu zahrnující částice s největším rozměrem nepřesahujícím $2,5\ \mu m$, kterou označujeme jako $PM_{2,5}$ (Brauer et al. 2002; Cassee et al. 2002; Šuta 2010).

Poléťavému prachu je člověk vystaven zejména vdechováním znečištěného ovzduší. Ukládání částic v dýchacím ústrojí je závislé jak na jejich velikosti, tak i na způsobu dýchání. Částičky v rozsahu $5\ \text{až}\ 10\ \mu m$ se usazují v jemných dýchacích cestách. S rostoucí hloubkou dýchání roste množství větších částic strhávaných proudem vzduchu do hlubších partií respiračního traktu (Brauer et al. 2002; Cassee et al. 2002; Šuta 2010).

Částice se liší jak svou velikostí, tak chemickým složením i původem. Značná variabilita vlastností poléťavého prachu vede k obtížím při hodnocení jeho vlivu na

zdraví člověka. Částice prachu vznikající spalováním mají relativně velký povrch a mohou obsahovat řadu těžkých kovů nebo nebezpečných organických sloučenin (např. polycyklické aromatické uhlovodíky). Jako zvláště nebezpečné pak byly vyhodnoceny prachové částice unikající z dieselových motorů, což je velice významné z praktického hlediska, neboť v Evropě i v České republice roste podíl automobilové dopravy na znečištění ovzduší, zejména v hustě obývaných oblastech (Brauer et al. 2002; Cassee et al. 2002; Šuta 2010).

3.1.6 Těkavé organické látky (VOC)

Složení paliva pro automobily se postupně měnilo, naposledy pak dramaticky během zavádění bezolovnatých benzínů. Zákaz používání olovnatých přísad už platí téměř ve všech zemích světa a pokud jde o jiné sloučeniny obsahující kovy, které mohou zvyšovat oktanové číslo. Tento krok podniknutý k minimalizaci kontaminace venkovského prostředí a negativního zdravotního vlivu olova vedl k významným změnám ve složení pohonných hmot, ve snaze udržet dostatečně vysoké oktanové číslo. Tyto změny však způsobily růst emisí prekurzorů fotochemického smogu a těkavých organických látek (VOC), z nichž je řada považována za karcinogenní látky (Matějovský 2004).

Zdravotní rizika spojená s expozicí těkavým organickým látkám (VOC) lze rozdělit do 4 hlavních kategorií: akutní účinky dráždivé, karcinogenita, neurobehaviorální vlivy, hepatotoxické a nefrotoxické působení. Ve vysokých koncentracích mohou VOC způsobovat akutní podráždění očních spojivek a respiračního traktu, bolesti hlavy, závratě, mdloby, celkový pocit malátnosti, nevolnosti (Šuta 2010).

Některé VOC, jako např. benzen, byly dokumentovány jako karcinogeny, což vedlo k radikálnímu omezení jejich užití v řadě lidských činností. Dlouhodobé neurobehaviorální vlivy VOC se klinicky projevují zejména poškozením paměti a koordinace (Šuta 2010).

Některé halogenované uhlovodíky (např. tetrachlormethan nebo chloroform) mohou u lidí vyvolávat poškození jater a patrně i ledvin. Hepatotoxicita je charakterizována akumulací mastných kyselin v hepatocytech (Perry et Gee 1994; Šuta 2010).

Úniky VOC z dopravy v Evropské unii jsou odhadovány v milionech tun za rok. Emise z dopravy jsou významným zdrojem znečištění prostředí uhlovodíky, v západní Evropě reprezentovaly v 90. letech 20. století více než 40 % celkových emisí, přičemž „benzínový sektor“ byl zodpovědný za drtivou většinu (Šuta 2010).

Evropská unie proto přijala legislativu k omezení emisí, která zahrnuje distribuci benzínu a tankování, stejně jako nejvýznamnější výfukové plyny a únik vypařováním (Perry et Gee 1994; Šuta 2010).

Opatření zahrnují např. zachycování výparů v servisech a na benzinových čerpadlech, izolační vložky v automobilových nádržích, zlepšení těsnění zásobníků či dopravy paliv atd. EU také nyní vyžaduje vybavení všech nových vozidel katalyzátorem ke snížení emisí (Perry et Gee 1994; Šuta 2010).

3.1.7 Benzen

Benzen tvoří složku surové ropy a je přítomen i v automobilovém benzínu. Významným zdrojem benzenu jsou emise z dopravních prostředků a vypařování během manipulace, distribuce a skladování paliva. Přibližně polovina benzenu ze vdechovaného vzduchu je absorbována. Vzhledem k jeho vysoké rozpustnosti v tucích je benzen distribuován zejména do tkání bohatých na tuk jako jsou tuková tkáň, kostní dřeň a mozek. Benzen je oxidován systémem oxidáz závislých na cytochromu P 450. Část absorbovaného benzenu je vydechnuta nezměněna a část je po biotransformaci vyloučena v moči. Toxický vliv benzenu pocházejícího z inhalační expozice zahrnuje u lidí CNS, hematologické a imunologické vlivy. Toxické vlivy mohou být pozorovány při velmi vysokých úrovních expozice ($> 3200 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$) s objevením se neurotoxického syndromu (World Health Organization ©2000; Šuta 2010).

3.1.8 Polycyklické aromatické uhlovodíky (PAU)

Chování PAU v atmosféře závisí na komplexu fyzikálně-chemických reakcí, interakcí s jinými znečišťujícími látkami, fotochemických transformací a suché a mokré depozici. PAU v ovzduší existují v plynné fázi nebo se adsorbují na pevné částice. Adsorpce na pevné částice závisí na vlhkosti a na typech rozptýlených částic (např. saze, prach, popílký, oxidy kovů atd.) Jde o skupinu látek vznikajících mimo jiné během nedokonalého spalování automobilových paliv. Zplodiny diesellových motorů obsahují vyšší koncentrace částic nesoucích koncentrát organických látek zahrnujících PAU. Existují stovky PAU, z nichž nejlépe byl prozkoumán benzo(a)pyren (BaP). Polycyklické aromáty jsou absorbovány v plicích a trávicím traktu a metabolizovány cestou polyfunkčního systému oxidáz (World Health Organization ©2000; Šuta 2010).

Experimentální studie ukazují, že mnohé z PAU jsou mutagenní a karcinogenní. Některé metabolity PAU jsou považovány za potencionální karcinogeny (World Health Organization ©2000; Šuta 2010).

3.1.9 Aldehydy

Aldehydy jsou absorbovány v respiračním a trávicím traktu a poté metabolizovány. Většina metabolitů je rychle vylučována. Nejběžnější z nich je methanal neboli formaldehyd. Akutní dráždivé účinky aldehydů byly dokumentovány u lidských dobrovolníků. Pro formaldehyd zahrnují: dráždění očních spojivek a nosní

sliznice (pozorované již při 60 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$), dráždění sliznic dýchacích cest, alterace dýchání, kašel a dušnost, nauzea. Bývají pozorovány kožní alergické reakce i astma bronchiale. Expozice formaldehydu bývá spojována s rizikem vzniku zhoubných nádorů, zejména při profesionální expozici (World Health Organization ©1989; Šuta 2010).

3.1.10 1,2-dichlorethan

1,2-dichlorethan (DCE) je znám jako přísada automobilových benzínů s funkcí tzv. vynašeče olova. Kromě vypařování z benzínu je též součástí výfukových plynů. Vdechování 1,2-DCE působí nepříznivě na játra a na centrální nervovou soustavu (CNS), přičemž expozice se může projevit bolestmi hlavy, závratěmi, křečemi, snížením svalového napětí, zvracením až bezvědomím. Podobně jako u jiných halogenovaných uhlovodíků byly pozorovány u 1,2-DCE poruchy srdečního rytmu. Dle IARC jsou zatím k dispozici dostatečné důkazy karcinogenity pro zvířata (World Health Organization ©2000; Šuta 2010).

3.1.11 1,3-butadien

Olefiny jsou nepochybně hlavní třídou látek v palivu, která vede ke vzniku 1,3-butadienu ve spalínách. To je látka klasifikována jako karcinogen podezřelý z vyvolávání leukémie a je zvláště významná pro fotochemické reakce v atmosféře, které přispívají ke vzniku fotochemického smogu (Perry et Gee 1993; Šuta 2010).

4. Těžké kovy produkované automobilovou dopravou

Vliv automobilových emisí je sledován především v ovzduší. Významnými polutanty pocházejícími z dopravy jsou zejména oxid uhelnatý, oxid uhličitý, oxidy dusíku, těžké organické látky, polycyklické aromatické uhlovodíky, jak již bylo zmíněno v předchozí kapitole a také těžké kovy.

Termínem těžké kovy jsou označovány kovy, jejichž specifická hmotnost je vyšší než 5 g.cm³. z ekotoxikologického hlediska se většinou jedná o kovy, u kterých je určitá koncentrace nebezpečná i pro ostatní živé organismy, a termín těžké kovy je synonymem pro kovy toxické. Jedná se především o měď, zinek, kadmium, rtuť, olovo, chrom, mangan, železo, nikl, arsen a selen, přičemž některé z těchto kovů jsou ve stopových množstvích esenciální, tj. pro život nezbytné, jako např. měď, zinek nebo chrom. Těžké kovy jsou přesto v určité koncentraci toxické pro jakýkoliv organismus (Skálová et al. 2017).

Během spalování směsi paliva a vzduchu se tvoří jen mála část mikročástic těžkých kovů. Tyto prvky většinou vstupují do prostředí poblíž komunikací z jedoucích automobilů kvůli opotřebení kovových částí vozidel (válců nebo pístů motorů, pohyblivých částí karosérie, zavěšení kol atd.), jakož i dezénu pneumatik. Nikl je jednou z hlavních přísad do konstrukčních ocelí, z nichž jsou vyrobeny karosérie a motor. Zinek se používá jako spojovací složka gumy pneumatik. Velká množství olova a zinku jsou kumulována na okraji úzkých silnic, a nikl a chrom jsou na dálnicích (Павлова et Новиков 2020).

Těžké kovy vstupující do atmosféry z vozidel jsou ve suspendovaném stavu. Spolu s prachovými částicemi vstupují do lidských plic a krve, kde se hromadí a přizpůsobuje až 50 % jejich množství. V důsledku toho dochází k narušení krvetvorných orgánů a centrální nervové soustavy. V porovnání, když se těžké kovy dostávají do lidského těla potravou nevede k jejich vstřebávání a akumulaci, protože 95 % kovů se v tomto případě vylučuje. Dokonce u některých kovů může být jejich toxicita změněna nebo zvýšena díky působení mikroorganismů a následné vazbě s organickými látkami (Павлова et Новиков 2020).

Hromadění těžkých kovů má škodlivé účinky i na rostliny. Například přítomnost kadmia v rostlinách vede k vytlačení zinku, narušení dýchacího procesu a metabolismu bílkovin (Павлова et Новиков 2020).

Následující části kapitoly budou projednané účinky určitých těžkých kovů na lidské zdraví a životní prostředí a laboratorní metody pro jejich stanovení a měření. Výběr právě těchto kovů je způsoben tím, že jsou brány v úvahu v analytické části práce.

4.1.1 Zinek

Zinek je relativně rozšířený, životně důležitý toxický kov. Průměrný obsah v zemské kůře je $75 \cdot 10^{-4}$ ($6,8 \cdot 10^{-3}$) %, v lidském těle je 1,4 2,4 g. Denní příjem s jídlem je 10-15 mg, eliminační poločas je 275 dnů. Geochemicky je zinek podobný Fe, Cu, Ca a s chemickými prvky, které jsou vedle něj v periodické soustavě (Ca, Mg, Sr, K, Sc, Al, Ga, Y, In, Ag, Hg, Tl). Ve vodných roztocích vykazuje zásadní vlastnosti a tvoří stabilní biokomplexy (Чертко et al. 2017).

Negativním účinkem zinku je zhoršení vstřebávání kyseliny fytové, fosfátů, Ca, Cu, Cd, Mg. Toxicita zinečnatých iontů je způsobena jejich interakcí se thiolovými skupinami SH proteinů, enzymů a aminokyselin. Tyto skupiny jsou součástí více než 100 enzymů, jejichž blokování vede k potlačení enzymatické aktivity a koagulaci proteinů (Чертко et al. 2017).

Nemoci způsobené přebytkem zinku: zpoždění růstu, anémie, snížení enzymatické aktivity, někdy nedostatek Fe a Cu. Toxická dávka zinku je 150-600 mg, smrtelná - 6 g, optimální - 60 mg za den (Чертко et al. 2017).

Obsah zinku ve vodných vzorcích je možné stanovit pomocí atomové absorpční spektrometrie (AAS) nebo hmotností spektrometrie (MS). Vzorky půd a prašný aerosol je nutné nejdříve převést na vodný roztok, např. mineralizací kyselinou dusičnou (IRZ 2020f).

4.1.2 Měď

V atmosféře měď je vázána na pevné částice součástí prachového znečištění, postupně klesá zpět k zemi. Cu se v prostředí nerozkládá, je schopná bioakumulace v potravních řetězcích (IRZ 2020c).

Dlouhodobé vdechování Cu vede k podráždění sliznic očí a horních cest dýchacích. Po požití nadměrného množství Cu se objevují bolesti břicha, zvracení, křeče. Extrémní dávky vedou k poškození jater, ledvin, anémii i smrti (Литвинова et al. 2019).

Expozice vůči měděnému prachu ve vzduchu může způsobovat podráždění nosu a očí, případně může docházet ke vzniku obtíží typu bolesti hlavy, otupělosti a průjmů. Vdechování prachu způsobuje také onemocnění podobné chřipce, jehož symptomy jsou kovová pachut' v ústech, horečka, která se může střídát se zimnicí, svírání na prsou a kašel. Negativní působení mědi a závažnost problémů, které jsou mědi způsobeny se obecně odvíjejí od doby a míry expozice (Литвинова et al. 2019).

V České republice platí pro koncentrace mědi následující limity v ovzduší pracovišť: pro měď v podobě prachových částic: PEL – $1 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$, NPK – P – $2 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$; pro měď v dýmech: PEL – $0,1 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$, NPK – P – $0,2 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ (IRZ 2020c).

Pro stanovení koncentrace mědi ve vodném vzorku je možné použít atomovou absorpční spektrometrii nebo hmotnostní spektrometrii. Vzorky půdy a prašného aerosolu je nutné předem převést na rozpustnou formu např. mineralizací kyselinou dusičnou (IRZ 2020c).

4.1.3 Olovo

Olovo je lidstvu známo již po tisíciletí, díky jeho poznaným toxickým vlastnostem je ale jeho použití v současnosti velmi omezené. Lidské zdroje olova jsou především spalovací procesy, výroba akumulátorů, těžba, metalurgický, chemický i sklářský průmysl. Z atmosféry se Pb do 10 dnů dostává zpět na zemský povrch, v půdě je nemobilní – zůstává v povrchových vrstvách (Arnika 2020b).

S tímto toxickým prvkem je spojena velmi smutná historie. S trochou nadsázky jsou šedesátá léta a období do začátku ropné krize charakterizována jako „oktanový závod“. V té době byly sice v řadě zemí masovými produkty benziny s oktanovými čísly kolem 80-90 jednotek výzkumnou metodou, ale v Anglii a mnoha dalších zemích byly na trhu i druhy s oktanovým číslem přes 100, například až 102,3 výzkumnou metodou. Jejich výroba spočívala v kombinaci procesně získaných vysokooktanových složek s olovnatými přísadami (antidetony). Podle dnešních měřítek to byly benziny se značným obsahem olova, až kolem jednoho gramu v litru. Díky tak velkému obsahu Pb ve výfukových tento druh olovnatého paliva byl brzy zakázán. Navíc, olovo, i když je obsaženo v benzínu ve velmi malých koncentracích, nevratně otravuje katalyzátor výfukových plynů, je příčinou tvorby popelných úsad ve spalovacím prostoru a na svíčkách (Matějovský 2004).

Olovo a jeho anorganické sloučeniny se vstřebávají nejlépe cestou inhalační v podobě par a prachu. Po vstřebání se olovo distribuuje krví (99 % je vázáno na erythrocyty), avšak z volné plazmatické frakce se dostává do tkání, především ledvin, jater, kosterního svalstva a kůže, včetně jejich adnex. U dětí do mozku, neboť překoná jejich nedokonalou hematoencefalickou bariéru. Ukládá se do několika kompartmentů s různou rychlostí eliminace – rychlým kompartmentem je krev (jen asi 2 % olova) a měkké tkáně (s poločasem 1–2 měsíce). Pomalým kompartmentem je kost, kam se zabudovává podobně jako Ca^{2+} , což nevyvolává obtíže. V kostech je deponováno přes 90 % olova, až nich se uvolňuje velmi pomalu, proto je celkový eliminační poločas olova dlouhý 5–10 let. Olovo je tedy kumulativním jedem, po opakovaném kontaktu při relativně nízké expozici se depo olova v těle snadno zvyšuje. Z kostí se zvýšeně uvolňuje zejména při horečce nebo změně pH vnitřního prostředí. Olovo se vylučuje převážně močí (asi z 80 %) (Arnika 2020b; IRZ 2020e).

V buňce se váže na SH skupinu a vytěsňuje jiný dvoumocný kov. Postiženy jsou především enzymy, které se účastní syntézy hemu. Vlivem jejich omezené činnosti dochází k hromadění reakčních produktů nad vzniklou blokadou. Prekurzory hemu, což jsou 5-aminolevulová kyselina (5-ALA) a koproporfyryny se kumulují a přecházejí ve zvýšené míře do moče, čehož se využívá k průkazu otravy, podobně jako

zvýšené koncentrace olova v krvi a moči. Výsledkem nadměrné expozice olovu je také sideroblastická anémie a řada dalších onemocnění (Arnika 2020b; IRZ 2020e).

V České republice platí pro koncentrace olova a jeho sloučenin následující limity v ovzduší pracovišť: PEL – 0,05 mg.m⁻³, NPK – P – 0,2 mg.m⁻³ (IRZ 2020e).

Pro stanovení olova v atmosférickém aerosolu se používá odběr aerosolu na filtr s následnou mineralizací kyselinou dusičnou a analýzou mineralizátu pomocí atomové absorpční spektrometrie (AAS). Používá se atomizace v plamenu nebo elektrotermicky. Množství olova v mineralizátu se může stanovit také polarografickou metodou nebo metodou atomové spektrometrie s indukčně vázanou plazmou (ICP-AES). Další možností stanovení olova v atmosférickém aerosolu je nedestruktivní analýza rentgenovou fluorescencí (XRF) s odběrem na teflonové filtry (IRZ 2020e).

4.1.4 Nikl

Zdrojem niklu do ovzduší je také doprava, kdy dochází ke spalování pohonných hmot. Významný podíl zaujímají spalovací procesy a rafinerie ropy a plynu (IRZ 2020d).

Jemné částičky niklu a jeho sloučenin, které jsou obsažené v prachu, jsou přenášeny vzdušným prouděním. Suchou a mokrou depozicí se nikl a jeho sloučeniny dostávají do ostatních složek prostředí, jako je voda a půda (IRZ 2020d; Arnika 2020a).

Nikl patří mezi několik málo prvků, jejichž vliv na zdravotní stav lidského organismu je jednoznačně negativní. Vyskytuje se ve stopách v organismu, např. v některých enzymech. Při kontaktu způsobuje vznik kožní dermatitidy, nazývané niklový svrab. 6–10 % obyvatelstva trpí alergií na nikl. Nikl je podezřelý karcinogen (rakovina plic, nosní přepážky a vzácněji hltanu). Akutní otrava má za následek poškození zažívacího traktu, cév, ledvin, srdce a centrální nervové soustavy. Dlouhodobá expozice vysokým dávkám niklu způsobuje snížení váhy, poškození srdce a jater a záněty kůže (IRZ 2020d; Arnika 2020a).

V České republice platí pro koncentrace niklu a jeho sloučenin následující limity v ovzduší pracovišť: pro nikl: PEL – 0,5 mg.m⁻³, NPK – P – 1 mg.m⁻³; pro tetrakarbonyl niklu: PEL – 0,01 mg.m⁻³, NPK – P – 0,02 mg.m⁻³ (IRZ 2020d; Arnika 2020a).

Nikl ve vodných vzorcích je možné stanovit atomovou absorpční spektrometrií (atomizace plamenem nebo elektrotermicky) nebo hmotnostní spektrometrií. Pevné vzorky (půda, prašný aerosol) je nutné před vlastním stanovením mineralizovat kyselinou dusičnou (IRZ 2020d; Arnika 2020a).

4.1.5 Chrom

Chrom se dostává do ovzduší ve velkém množství v prachových částicích uvolňovaných při spalování fosilních paliv. Dalšími zdroji chromu jsou cementárny, spalovny komunálních odpadů, výfukové plyny z automobilů s katalyzátorem a jiné. V ovzduší je chrom navázán na prachové částice. Průměrná doba setrvání v atmosféře je 10 dní, poté suchou nebo mokrou depozicí přechází do vody nebo půdy (IRZ 2020a).

Toxicita dvou oxidačních stavů Cr^{3+} a Cr^{6+} je rozdílná. Cr^{3+} je zdraví prospěšný jen do určitého množství, při vyšších dávkách je zdraví škodlivý. Inhalační expozice může mít nepříznivé účinky na respirační systém a může působit i na imunitní systém. Může inhalace vysokých dávek vyvolat i astmatický záchvat. Sloučeniny Cr^{6+} jsou výrazně toxičtější než Cr^{3+} . Krátkodobá vysoká expozice má nepříznivé účinky v místě kontaktu: např. podráždění nosní sliznice a perforace nosní přepážky při inhalaci. Může také nepříznivě působit na ledviny a játra. Inhalace prachů sloučenin Cr^{6+} vyvolává astmatické potíže (IRZ 2020a).

Dlouhodobé působení se projevuje tvorbou nádorů nosní dutiny, plic a zažívacího traktu a leptavým účinkem na kůži a sliznice, může dojít k proděravění nosní přepážky. Chrom je klasifikován jako lidský karcinogen, způsobující rakovinu plic (IRZ 2020a).

V České republice platí pro koncentrace sloučenin chromu následující limity v ovzduší pracovišť: pro sloučeniny chromu (VI): PEL – $0,05 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$, NPK – P – $0,1 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$; pro ostatní sloučeniny chromu (včetně chromanu olovnatého a zinečnatého): PEL – $0,5 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$, NPK – P – $1,5 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$ (IRZ 2020a).

Základní představu o možných emisích chromu z výroby a provozů, kde se používá, si lze udělat z bilance technologie či množství spotřebovávaných surovin. Jeho obsah je možné stanovit analyticky a emise tak vypočítat z koncentrace a množství vody, odpadu či vypuštěného vzduchu. Koncentrace chromu ve vodných roztocích se nejčastěji stanovuje pomocí atomové absorpční spektrometrie (AAS). K atomizaci dochází plamenem nebo elektrotermicky. Pevné vzorky (půda, prašný aerosol) je nutné před vlastním stanovením zmineralizovat (např. kyselinou dusičnou) (IRZ 2020a).

4.1.6 Kadmium

Kolem $\frac{3}{4}$ kadmia slouží k výrobě baterií, hlavně Ni-Cd a solárních. Z dalších využití kadmia je možné uvést výrobu lehkotavitelných slitin, pájecích kovů, polovodičů a domácích spotřebičů jako jsou vysavače, chladničky, myčky a televizní a rozhlasové přijímače. Pokud se zmiňuje o použití kadmia v automobilním průmyslu, stojí za to připomenout velký skandál v létě 2018, kdy se desítky tisíc elektromobilů značky Volkswagen mohli být stáhnuté z prodeje. Elektrický spínač, který kadmium obsahoval, byl zabudován a pevném obalu uvnitř nabíječky. Dodavatel nabíječky nevedl, že díl obsahuje tento jedovatý těžký kov (Šafářová 2018; IRZ 2020b).

Významným zdrojem je také spalování fosilních paliv a komunálního a nemocničního odpadu. Dalším zdrojem je atmosférická depozice a splach z půd. Kadmium se může vázat na popílek, prachové a půdní částice a jílové půdy. Vazba je nejsilnější u popílku a jílových částic. Kadmium uvolňované do atmosféry se proto váže na emitované částice popílku. Tyto částice mohou zůstat v atmosféře více než týden, než pomocí atmosférické depozice přejdou do vody nebo půdy. Tímto způsobem se kadmium může distribuovat na velké vzdálenosti (IRZ 2020b).

Kadmium je velmi toxický prvek výrazně poškozující ledviny. Má velmi vysoký akumulací koeficient, detoxikace je proto pomalá a hrozí nebezpečí chronických otrav. Podle klasifikace EPA je zařazeno jako pravděpodobný lidský karcinogen, může způsobovat rakovinu plic a prostaty. Je teratogenní (poškozující plod). Z dalších účinků je významné poškození jater, kostí, plic a gastrointestinálního traktu. Chronické expozice mohou také způsobovat poškození srdce a imunitního systému. Kromě toho zesiluje toxické účinky jiných kovů, například zinku a mědi (IRZ 2020b).

V České republice platí pro koncentrace kadmia a jeho sloučenin následující limity v ovzduší pracovišť: PEL – 0,05 mg.m⁻³, NPK – P – 0,1 mg.m⁻³ (IRZ 2020b).

Pro stanovení kadmia v atmosférickém aerosolu se používá odběr aerosolu na filtr s následnou mineralizací kyselinou dusičnou. Analýza mineralizátu se nejběžněji provádí pomocí atomové absorpční spektrometrie (AAS). Používá se atomizace v plamenu nebo elektrotermicky. Na některých stanicích hygienické služby se dnes po mineralizaci vzorků atmosférického aerosolu užívá ke stanovení obsahu těžkých kovů také metoda polarografická a metoda atomové emisní spektrometrie s indukčně vázanou plazmou (ICPAES) (IRZ 2020b).

4.2 Metody stanovení

4.2.1 Atomová absorpční spektrometrie

Metoda je pro stanovení koncentrace prvku ve vzorku měřením absorpce elektromagnetického záření atomovými parami prvku generovanými ze vzorku. Stanovení se provádí při vlnové délce jedné z absorpčních (rezonančních) čar stanovovaného prvku. Množství absorbovaného záření je podle Lambertova-Beerova zákona úměrné koncentraci prvku. Existují tři druhy atomizace vzorku (ale metoda studených par a hydridová metoda není pro výše popsané toxické elementy vhodná):

1) Plamenová metoda;

Plamenový atomizér se skládá z rozprašovacího systému s pneumatickou tvorbou aerosolu, z regulace toku plynů a z hořáku. Pro získání teploty v rozsahu 2000 K až 3000 K se obvykle používají směsi paliva a oxidačního činidla. Topným plynem může být propan, vodík a acetylen; jako oxidační činidlo se používá vzduch a oxid dusný. Konstrukce hořáku je přizpůsobena použitým plynům a průtok plynu je nastavitelný.

Vzorky se rozprašují, vhodným rozpouštědlem na přípravu zkoušených a porovnávacích roztoků je okyselená voda. Mohou se také použít organická rozpouštědla, za předpokladu, že rozpouštědlo neovlivní stabilitu plamene (Ministerstvo zdravotnictví ČR 2017).

2) Elektrotermická atomizační metoda;

Elektrotermický atomizér je obecně složen z grafitové žárové trubice a elektrického zdroje. Elektrotermická atomizace v grafitové žárové trubici atomizuje celý vzorek a udržuje atomové páry v optické dráze po delší dobu, což zlepšuje detekční limit. Kapalné i pevné vzorky se zavádějí přímo do grafitové žárové trubice, která se zahřívá v programovatelné sérii kroků pro vysušení vzorku a odstranění hlavních maticových složek pyrolýzou a pak pro atomizaci celé stanovované látky. Žárová trubice se nakonec čistí za použití teploty vyšší, než je atomizační teplota. Průtok inertního plynu během fáze pyrolýzy v grafitové žárové trubici umožňuje lepší provedení atomizačního procesu (Ministerstvo zdravotnictví ČR 2017).

4.2.2 Polarografická metoda

Polarografie je založená na studiu elektrolýzy se rtuťovou elektrodou a na interpretaci měření vzniklých křivek intenzity proudu a napětí. Polarizace, polarizační účinky se velmi výrazně projevují při elektrolýze a vlastně změna potenciálu elektrody způsobená prostým proudem. Podstatou polarografie je zjišťování závislosti proudu na plynule zvětšovaném napětí při elektrolýze prováděné mezi polarizovatelnou a nepolarizovatelnou elektrodou. Závislost proudu na vloženém napětí zobrazuje polarografická vlna, charakterizovaná kvantitativně výškou vlny, tzn. každý prvek (látka) vytváří svoji vlnu, čímž vzniká polarografické spektrum, tzn. určíme přítomnost daného kovu (Helebrant et al. 2000).

4.2.3 Atomová emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem

ICP-AES je metoda atomové emisní spektrometrie, která využívá jako excitační zdroj indukčně vázané plazma (ICP) (Ministerstvo zdravotnictví ČR 2017).

ICP je vysoce ionizovaný inertní plyn (většinou argon) se stejným počtem elektronů a iontů udržovaných radiofrekvenčním (RF) polem. Vysokou teplotou dosaženou v plazmatu jsou atomy vzorku postupně desolvatovány, odpařovány, excitovány [detekce atomovou emisní spektrometrií (AES)] a ionizovány [detekce hmotnostní spektrometrií (MS)]. Detekční limity jsou obecně v rozsahu nanogramů (ICP-MS) až mikrogramů (ICP-AES) v litru (Ministerstvo zdravotnictví ČR 2017).

4.2.4 Analýza rentgenovou fluorescencí

Tato metoda funguje na principu tzv. rentgenové fluorescence, což je emise fotonového záření (tzv. charakteristického záření X) z atomového obalu daného prvku. Toto vyzařování je způsobeno interakcí primárního záření ze zdroje s elektrony atomů ve vzorku. V praktickém provedení metody tedy ozařujeme analyzovaný vzorek zářením X (nejčastěji používaným zdrojem jsou rentgenové trubice) a detekujeme charakteristické záření X, a to obvykle spektrometrickým polovodičovým detektorem (Prokeš et Trojek 2018).

4.2.5 Hmotnostní spektrometrie

Metoda je založená na přímém měření hodnoty poměru hmotnosti a počtu kladných nebo záporných elementárních nábojů iontů v plynné fázi získaných po ionizaci analyzované látky. Tento poměr se vyjadřuje v atomových hmotnostních jednotkách (1 a. h. j. je jedna dvanáctina atomové hmotnosti C) nebo v daltonech (1 Da je hmotnost vodíkového atomu) (Ministerstvo zdravotnictví ČR 2017).

5. Cíle práce

Teoretická část bakalářské práce stanoví problematiku a pojednává: o společně navazujícím rozvoji motorového průmyslu a emisní legislativě v Evropě; o metodách a technologiích snižování obsahu škodlivin produkovaných motorovými vozidly, která se dostaly na světový trh; o chemickém složení výfukových plynů automobilů s různými typy motorů. Dále s více podrobnějším zaměřením byl představen popis těžkých kovů, které se kumulují blízko dopravních komunikací jako produkt činnosti aut, popis možného škodlivého dopadu těchto (většinou kancerogenních) látek na lidské zdraví a složky životního prostředí a také několik metod k jejich stanovení a měření.

Cíle praktické části práce jsou:

- 1) Analýza laboratorních výsledků převzatých z odborného výzkumu pro stanovení přítomnosti těžkých kovů (pocházející z dopravy) v ovzduší, který je popsán ve vědeckém článku „Identifikace zdrojů rizik kontaminace ovzduší těžkými kovy s využitím statistické korelace“ Magdalénou Náplavovou, Jiřím Huzlíkem, Pavlem Budínským, Františkem Božkem, Michaelem Pondělíčkem v odborném časopisu „Odpadové fórum“.
- 2) Analýza laboratorních výsledků převzatých z odborného výzkumu „Použití dvou expanzních travních druhů za účelem sledování znečišťování těžkými kovy v blízkosti silnic“, který je popsán ve vědeckém článku „Using expansive grasses for monitoring heavy metal pollution in the vicinity of roads“ v odborném časopisu „Environmental Pollution“ Pavlou Vachovou, Markem Vachem a Evou Najnarovou, pro důkaz, že motorová vozidla jsou zdrojem znečišťování okolního prostředí těžkými kovy a stanovení závislosti koncentrace zajímavých látek na vzdálenosti od dopravních komunikací.
- 3) Srovnání dvou experimentů z hlediska složitosti použitých metod vzorkování.
- 4) Návrh preventivních činností a doporučení za účelem řešení tyto problematiky.

6. Hodnocení přítomnosti těžkých kovů v ovzduší

Tato kapitola se bude zabývat analýzou laboratorních výsledků dvou výzkumů pro stanovení přítomnosti těžkých kovů v ovzduší v blízkosti dopravních komunikací, které jsou popsány v odborných článcích. Jedna z nich používá klasickou metodou odběru vzorků aktivním způsobem středněobjemovým vzorkovačem Leckel MVS6, druhá poměrně netypickou metodou pomocí listových povrchů dvou travních druhů velice rozpínavých po celé České republice.

Sledované polutanty jsou v obojích případech suspendované pevné prachové částice a na nich adsorbované těžké kovy jako Zn, Cu, Pb, Ni, Cr, Cd a As. Jsou to zástupci skupiny těžkých kovů, která se vyznačuje vysokou toxicitou jak pro lidský organismus, tak pro celé životní prostředí (Douglas 1989).

6.1 Výzkum č.1

Výzkum se zaměřuje na stanovení korelace mezi vybranými těžkými kovy, specificky As, Kd, Pb a Ni v prostředí městské silniční komunikace v Brně a tunelu Mrázovka, Praha. Postup provedení a laboratorní výsledky výzkumu jsou popsány v odborném článku „Identifikace zdrojů rizik kontaminace ovzduší těžkými kovy s využitím statistické korelace“ Magdalénou Náplavovou, Jiřím Huzlíkem, Pavlem Budínským, Františkem Božkem, Michaelem Pondělíčkem v časopisu „Odpadové fórum“ (Náplavová et al. 2017).

6.1.1 Metody odběru vzorků

Podle popsané metody byly provedené odběry vzorků z ovzduší (částice PM10 a PM2,5) aktivním způsobem středněobjemovým německým vzorkovačem Leckel MVS6, Sven Leckel Ingenierbüro. Ovzduší bylo prosáváno čerpadlem přes nitrocelulózový filtr po dobu 24 hodin při odběrové kapacitě cca 55 m³ vzduchu. Filtry se zachycenými prachovými částicemi byly po ukončení operace vloženy mezi teflonové drážky do odběrové hlavice, která je součástí zařízení (Leckel 2008). Poté byly filtry se vzorky přeloženy exponovanou stranou k sobě, zabaleny do hliníkové fólie, vloženy do polyethylenového sáčku se zipovým uzávěrem a umístěny do chladicího boxu za stabilní teploty 25 °C, atmosférického tlaku a relativní vlhkosti 50 % (Náplavová et al. 2017).

6.1.2 Metody analýzy vzorků

Kvantum zachycených prachových částic na filtrech bylo stanoveno gravimetricky na mikrováhách MX5A (Mettler-Toledo, USA/Švýcarsko) (Náplavová et al. 2017 ex. RMI ©2008).

K separaci analyzovaných kovů bylo použito německé mikrovlnné zařízení Speedwave SW-4, Berghof. Do teflonové mineralizační nádoby byl vložen celý filtr společně s odpovídajícím množstvím reagentů, která obsahovala 5 ml kyseliny dusičné a 0,5 ml kyseliny chlorovodíkové. Nádoby se uzavřely víčkem s tlakovou pojistkou a umístili se do mineralizačního rotoru. Ten byl následně vložen do mikrovlnné pece a byl zahájen proces mineralizace při teplotě 80 °C dle nastaveného časového programu 30 minut, z toho 20 minut zahřívání a 10 minut chlazení. Dále byl mineralizát převeden do 25 ml odměrné baňky. Veškeré užití nádobí bylo před separací vyluhováno v 5 % kyselině dusičné, řádně umyto a osušeno (Náplavová et al. 2017 ex. RMI ©2008).

Ke stanovení koncentrací analyzovaných těžkých kovů byl použit japonský přístroj ICP-MS Spektrometr 8800 Triple Quadrupole, Agilent. Přístroj kombinuje vysoké teploty zdroje indukčně vázaného plazmatu (ICP) s hmotnostním spektrometrem (MS) (Náplavová et al. 2017 ex. Agilent Technologies ©2014). Výsledkem bylo hmotnostní spektrum, jehož intenzita je úměrná koncentraci každého kovu ve vzorku a profil (daný poměrem M/z jednotlivých peaků), charakterizující jeho identitu (Náplavová et al. 2017).

Připravené mineralizáty ze vzorků filtrů a kalibračních roztoků získaných z certifikovaných referenčních materiálů pro jednotlivé prvky ze zásobních standardních roztoků byly podrobeny úpravě a kvantitativní analýze. Kalibrační roztoky měly koncentraci 0; 1; 10; 100 a 1000 $\mu\text{g l}^{-1}$ (Náplavová et al. 2017).

Následně byly kalibrační roztoky a analyzované vzorky přeneseny do plastových zkumavek, které byly umístěny do autosampleru. Nejprve byly provedeny kalibrace jednotlivých prvků a analýza vzorků (Náplavová et al. 2017 ex. Agilent Technologies ©2014). Výsledky neznámých obsahů prvků ve vzorku byly měřeny a vyhodnoceny metodou kalibrační křivky s vnitřním porovnávacím standardem 209Bi pro stanovení olova a 115In pro stanovení ostatních prvků (Náplavová et al. 2017).

Vzorek se při analýze nasál peristaltickou pumpou do zmlžovače společně s roztokem interního standardu, kde vznikl jemný aerosol, který se dále odváděl nosným plynem, argonem, do plazmové hlavice. Tam došlo k desolvataci, atomizaci a ionizaci vzorku (Náplavová et al. 2017).

Jednotlivé meze stanovitelnosti byly vymezeny pro sledované kovy následovně, pro arsen 287,0 ppt, nikl 18,0 ppt, kadmium 1,7 ppt a olovo 11,3 ppt (Náplavová et al. 2017).

K porovnání byla aplikována neparametrická metoda Spearmanova koeficientu pořadové korelace. Předpokladem aplikace této metody je, aby oba soubory měly stejný počet dat, nesmí se zaměnit jejich pořadí a oba porovnávané údaje o koncentracích c_x a c_y , typicky ve stejném časovém období, musí být na témže u-tém řádku (Náplavová et al. 2017 ex. Weathington et al. 2012).

6.1.3 Průběh vzorkování a výsledky

Odběr vzorků v lokalitě městské komunikace proběhl v areálu Přírodovědecké fakulty Masarykovy univerzity v letech 2006–2007 v osmi a v roce 2015 v jedné týdenní kampani. Zařízení k odběru bylo umístěno cca 8 m od osy vozovky. Lokalita představuje hustě osídlenou oblast, kde se nachází obytné čtyřpatrové domy, jazyková škola, základní a mateřská škola. Frekvence dopravy se 4% podílem těžkých vozidel činí cca $3,4 \times 10^4$ vozidel denně a prakticky se v období let 2006–2015 neměnila (Náplavová et al. 2017).

V prvním časovém období bylo odebráno celkem 56 vzorků v měsících dubnu, květnu, červnu, srpnu, říjnu/listopadu roku 2006 a lednu, únoru/březnu roku 2007. V úvahu byly vzaty měnící se klimatické podmínky v průběhu roku. Zmíněná měření byla doplněna 8 vzorky v měsíci březnu roku 2015 (Náplavová et al. 2017).

Pro další odběr vzorků byl zvolen tunel Mrázovka nacházející se na území města Prahy. Intenzita dopravy v místě měření byla v roce 2015 23 000 vozidel za den s 96 % výskytem osobních automobilů (Náplavová et al. 2017).

Odběrové zařízení bylo umístěno cca 3 m od osy vozovky. Z těchto důvodů byl vybrán jeden z odstavných zálivů v tunelu jako nejvhodnější místo vzorkování (Náplavová et al. 2017).

Odběr vzorků v tunelu proběhl v roce 2015 ve třech týdenních kampaních. Ve zkoumaném časovém období bylo odebráno celkem 21 vzorků v měsících únoru, červnu a září (Náplavová et al. 2017).

Zpracováním dat byly získány mediánové koncentrace zkoumaných těžkých kovů v jednotlivých kampaních (Náplavová et al. 2017). Jejich přehled je uveden v tabulkách 6.1 a 6.2 .

Kampaň	Termín odběru	Mediánové koncentrace kovů [mg m ⁻³]			
		Arsen	Kadmium	Nikl	Olovo
1.	04. 04. – 10. 04.	1,2E-06	5,0E-07	3,7E-06	1,6E-05
2.	23. 05. – 29. 05.	1,3E-06	6,0E-07	4,4E-06	1,2E-05
3.	27. 06. – 03. 07.	7,0E-07	3,0E-07	4,7E-06	9,4E-06
4.	22. 08. – 28. 08.	6,0E-07	3,0E-07	3,0E-06	1,3E-05
5.	10. 10. – 16. 10.	6,0E-07	1,0E-06	2,9E-06	2,7E-05
6.	28. 11. – 04. 12.	1,9E-06	8,0E-07	8,0E-06	3,6E-05
7.	16. 01. – 22. 01.	2,5E-06	9,0E-07	6,6E-06	4,2E-05
8.	27. 02. – 04. 03.	1,8E-06	3,0E-07	5,1E-06	1,6E-05
9.	02. 03. – 08. 03.	6,0E-07	2,0E-07	2,7E-06	5,2E-06

Tab. č. 6.1: Mediánové koncentrace těžkých kovů v jednotlivých kampaních v lokalitě Kotlářská/Kounicova (Náplavová et al. 2017).

Kampaň	Termín odběru	Mediánové koncentrace kovů [mg m ⁻³]			
		Arsen	Kadmium	Nikl	Olovo
1.	20. 02. – 26. 02.	7,9E-07	1,0E-07	2,5E-06	4,8E-06
2.	19. 06. – 25. 06.	8,6E-07	4,3E-08	3,9E-06	2,3E-06
3.	18. 09. – 24. 09.	1,7E-06	1,2E-07	6,4E-06	4,2E-06

Tab. č. 6.2: Mediánové koncentrace těžkých kovů v jednotlivých kampaních v lokalitě Mrázovka (Náplavová et al. 2017).

6.1.5 Korelace výsledků

Logicky se dá vyvodit, že zejména ve městském environmentu komunikací budou přítomny těžké kovy, ale i jiné polutanty i z jiných zdrojů znečištění. Za tímto účelem byl proveden Spearmanův test pořadové korelace ke zjištění korelace mezi studovanými těžkými kovy. Neparametrický Spearmanův test byl zvolen zejména z důvodu neznalosti symetrie rozdělení dat, a zvláště jejich nízkého počtu n (Náplavová et al. 2017).

Testování mohlo být obecně provedeno na různých hladinách významnosti testu α . Jestliže se prokázala závislost na hladině významnosti $\alpha = 0,05$, závislost je statisticky významná s^* , na hladině významnosti $\alpha = 0,01$ hovoří se, že závislost je statisticky vysoce významná s^{**} a v případě $\alpha = 0,001$ jedná se o korelaci statisticky velmi vysoce významnou s^{***} . Nevýznamná závislost testovaných párů se označuje symbolem ns . Vzhledem k tomu, že byla sledována koncentrace čtyř rozdílných těžkých kovů, tedy celkový počet srovnání činil šest párů. Výstupy testu získané využitím vzorce (6.1) jsou zaznamenány v tabulce 6.3 a 6.4 (Náplavová et al. 2017).

$$r_{Sp}(\tilde{c}_{i,hm}) = 1 - \frac{6 \times \sum_{u=1}^n D_{i,u}^2(\tilde{c}_{i,hm,u})}{n \times (n^2 - 1)} \quad (6.1)$$

v němž D^2 představuje druhou mocninu rozdílu mezi pořadím hodnot koncentrace c_x sledovaného těžkého kovu x a hodnot koncentrace c_y porovnávaného těžkého kovu y příslušné u -té korelační dvojice a n je počet korelačních dvojic. Vypočtený koeficient byl porovnán s tabelovanými kritickými hodnotami Spearmanova korelačního koeficientu $r_{Sp}(\alpha, n)$ pro zvolenou kritickou oblast α a počet korelačních dvojic n . Jestliže je $|r_{Sp}(c_i)| > r_{Sp}(\alpha, n)$, koeficient pořadové korelace je významný na hladině významnosti α . Pakliže $|r_{Sp}(c_i)| < r_{Sp}(\alpha, n)$ je závislost mezi oběma soubory dat na hladině významnosti α nevýznamná (Náplavová et al. 2017 ex. Weathington et al. 2012).

Páry těžkých kovů	Počet dvojic n	Spearmanův korelační koeficient r_{Sp}			Stupeň korelace
		Hodnota $r_{Sp}(\tilde{c}_{i,hm})$	Kritická hodnota $r_{Sp}(\alpha = 0,05, n)$	Kritická hodnota $r_{Sp}(\alpha = 0,01, n)$	
As/Cd	9	0,425	0,618	0,755	ns
As/Ni	9	0,925	0,618	0,755	s^{**}
As/Pb	9	0,629	0,618	0,755	s^*
Cd/Ni	9	0,333	0,618	0,755	ns
Cd/Pb	9	0,804	0,618	0,755	s^{**}
Ni/Pb	9	0,562	0,618	0,755	ns

Tab. č. 6.3: Spearmanův test párového porovnání korelace koncentrací těžkých kovů na městské silniční komunikaci (Náplavová et al. 2017).

Z tabulky 6.3 je vidět, že nebyla prokázána korelace pro páry arsen/kadmium, kadmium/nikl a nikl/olovo. Odtud lze předpokládat, že kadmium a nikl v místě měření

na křižovatce Kotlářská/Kounicova pochází i z jiných zdrojů než z dopravy (Náplavová et al. 2017).

Páry těžkých kovů	Počet dvojic n	Spearmanův korelační koeficient r_{Sp}			Stupeň korelace
		Hodnota $r_{Sp}(C_{i,jm})$	Kritická hodnota $r_{Sp}(\alpha = 0,05, n)$	Kritická hodnota $r_{Sp}(\alpha = 0,01, n)$	
As/Cd	21	0,916	0,415	0,532	s**
As/Ni	21	0,706	0,415	0,532	s**
As/Pb	21	0,772	0,415	0,532	s**
Cd/Ni	21	0,547	0,415	0,532	s**
Cd/Pb	21	0,755	0,415	0,532	s**
Ni/Pb	21	0,783	0,415	0,532	s**

Tab. č. 6.4: Spearmanův test párového porovnání korelace koncentrací těžkých kovů v tunelu (Náplavová et al. 2017).

Hodnoty v tabulce 6.4 prokazují, že závislost mezi všemi sledovanými páry těžkých kovů je statisticky vysoce významná, z čehož vyplývá, že všechny kovy v tunelu Mrázovka pocházejí z dopravy. Toto zjištění je docela logické, k relaci k uzavřenosti environmentu uvnitř tunelu (Náplavová et al. 2017).

6.2 Výzkum č.2

Toto zkoumání používá metodu monitorování depozice těžkých kovů v blízkosti silnic využívající široce rozšířenou expanzní travu. Zásadou navrhovaného přístupu je minimalizace počtu operací při odběru a přípravě vzorků k analýze. Postup poskytuje výsledky odpovídající aktuální úrovni atmosférické depozice (časový horizont vegetačního období třtiny křovištní) toxických prvků v prachových částicích a umožňuje levné a efektivní mapování větších územních oblastí. Tento výzkum a jeho výsledky jsou popsány v odborném článku „Using expansive grasses for monitoring heavy metal pollution in the vicinity of roads“ v časopisu „Environmental Pollution“ Pavlou Vachovou, Markem Vachem a Evou Najnarovou.

6.2.1 Metody odběru vzorků

Navrhovaná metoda je jednoduchou a levnou alternativou složitějších postupů (jako jsou např. popsány v předchozím výzkumu) sledování chemického složení suspendovaných částic deponovaných z atmosféry. Jako vzorek metoda používá horní části živých listů (bez květů) expanzní třtiny křovištní *Calamagrostis epigejos* a *Arrhenatherum elatius* s velkou hojností výskytu (Vachová et al. 2017).

Vzorky *C. epigejos* a *A. elatius* byly odebrány v blízkosti silnic s přibližně stejnou intenzitou provozu místní dopravy jako ve městě. Studovaná místa se nacházela ve dvou regionech České republiky – západní a střední Čechy. V každé oblasti bylo vybráno 10 odběrových míst v blízkosti dvou zvolených silnic. V každém místě byly odebrány dva vzorky (ze dvou druhů trav) 5 m od okraje silnice a dva

vzorky ve vzdálenosti 20 m od silnice. Celkem bylo odebráno 80 vzorků (Vachová et al. 2017).

Listy trávy byly odříznuté nůžkami z nerezové oceli a okamžitě umístěny do předem zvažných polyethylenových lahví o objemu 1 l se širokým hrdlem. Před použitím byly láhve ošetřeny pro potřeby analýzy vyluhováním roztokem HNO₃ Suprapur Merck 2 mol.l⁻¹ po dobu 12 hodin a před použitím promyty dvakrát destilovanou vodou. Během sběru bylo do každé láhve uloženo průměrně 15 g rostlinné hmoty a láhev byla uzavřena. Toto množství vzorku je optimální pro následnou extrakci prachových částic zředěnou kyselinou dusičnou, která byla prováděna přímo v odběrové vzorkovnici bez manipulace se vzorkem jiným způsobem. Pro extrakci bylo použito 100 ml roztoku HNO₃ Suprapur Merck 2 mol.l⁻¹. Záměrem bylo účinně oddělit prachové částice od povrchu listů, aniž by to narušilo strukturu rostlinného materiálu a extrahovalo prvky ze samotné rostlinné hmoty. Proto bylo použito velmi intenzivního třepání rukou 100 ml extrakčního roztoku v uzavřené láhvi po relativně krátkou dobu 10 minut (vertikální třepání v přibližném rozmezí 30 cm s frekvencí přibližně 100 cyklů za minutu). Extrakt byl poté filtrován přes filtrační papír Filpap KA 1, čímž bylo zajištěno oddělení částic větších než 15 μm. Dále filtrát byl přenesen do 100 ml polyethylenové láhve vyluhované roztokem HNO₃ Suprapur Merck 2 mol.l⁻¹ a připraven k analýze (Vachová et al. 2017).

6.2.2 Metody analýzy vzorků

Filtrovaný extrakt byl analyzován atomovou absorpční spektrometrií (AAS) na zařízeních od Agilent Technologies. Stanovení Cd, Cr, Cu, Ni a Pb bylo provedeno atomizací v grafitové zkumavce pomocí zařízení 240Z AA (Zeemanova korekce pozadí), Zn byl stanoven plamenem AAS zařízením 55 AA. Stanovený obsah identifikovaných prvků byl následně převeden na suchou hmotnost odebraných rostlinných vzorků. Pro účely stanovení suché hmotnosti byla část vzorků trávy vložena do plastových sáčků při sběru a následně zvážena a vysušena do konstantní hmotnosti (Vachová et al. 2017).

6.2.3 Výsledky

Souhrnné výsledky analýz jsou uvedeny v tabulce 6.5. Porovnání šesti sledovaných prvků extrahovaných z povrchu trav *C. epigejos* a *A. elatius* (Zn > Cu > Pb - Ni > Cr > Cd) odpovídá jejich očekávanému výskytu v kontaminovaném okolí silnic (Vachová et al. 2017).

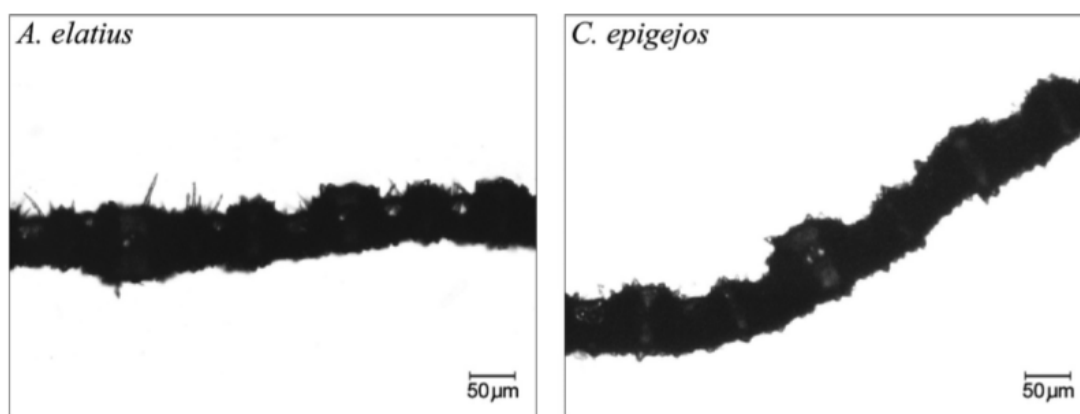
	<i>Calamagrostis epigejos</i> (mean ± SE)			<i>Arrhenatherum elatius</i> (mean ± SE)			mass AE/CE
	A distance 5 m	B distance 20 m	amount. ratio B/A	A distance 5 m	B distance 20 m	amount ratio B/A	
Zn	19.62 ± 5.61	10.67 ± 2.88	0.54	22.84 ± 3.98	21.28 ± 1.96	0.93	1.46
Cu	4.34 ± 0.65	2.65 ± 0.72	0.61	5.89 ± 0.79	6.28 ± 0.64	1.07	1.74
Pb	1.45 ± 0.17	1.05 ± 0.17	0.72	1.23 ± 0.21	1.29 ± 0.13	1.05	1.01
Ni	1.05 ± 0.14	0.98 ± 0.15	0.93	1.26 ± 0.17	1.39 ± 0.13	1.10	1.31
Cr	0.496 ± 0.188	0.432 ± 0.177	0.87	0.934 ± 0.202	0.785 ± 0.224	0.84	1.85
Cd	0.165 ± 0.056	0.098 ± 0.015	0.59	0.087 ± 0.008	0.116 ± 0.015	1.33	0.77
mean			0.71			1.05	1.36

Tab. č. 6.5: Elementární množství extrahovaná z povrchu *C. epigejos* a *A. elatius* vzhledem k suché hmotnosti [mg.kg⁻¹] (Vachová et al. 2017).

U sledované depozice těžkých kovů z povrchu *C. epigejos* je klesající trend se vzdáleností od silnice (suchá hmotnost). Poměry B / A , kde B představuje množství sledovaných prvků extrahovaných z povrchu *C. epigejos* 20 m od silnice a A představuje tato množství 5 m od silnic (tabulka 6.5). Průměrná hodnota je 0,71.

Tento trend ale nebyl stanoven pro případ *A. elatius*. Uvedené výsledky ukazují, že ve vzdálenosti 20 m od silnice byly extrahovány větší množství Cu , Pb , Ni a Cd vzhledem k suché hmotnosti než ve vzdálenosti 5 m. Průměrný poměr B / A pro sledované prvky byl v tomto případě 1,05 (viz tabulka 6.5), což prokazuje v případě *A. elatius* prakticky neexistující vztah mezi stanoveným množstvím uložených těžkých kovů a vzdáleností od silnice. Tento jev může být způsoben specifikou povrchu listů rostliny pro zachycení jednotlivých typů prachových částic (jde o drsnost povrchu nadzemních orgánů, přítomnost chloupků, množství vosku, velikosti a orientace plochy listů). Mezi další faktory patří frekvence míst vhodných k hromadění prachů (body spojení listů ke stonku, slupky listů atd.) a pohyblivost nadzemní části (Vachová et al. 2017 ex. Beckett et al. 2000; Sæbø et al. 2012; Weber et al. 2014). Druhy rostoucí blízko země kumulují větší množství PM než vyšší druhy (Vachová et al. 2017 ex. Weber et al. 2014).

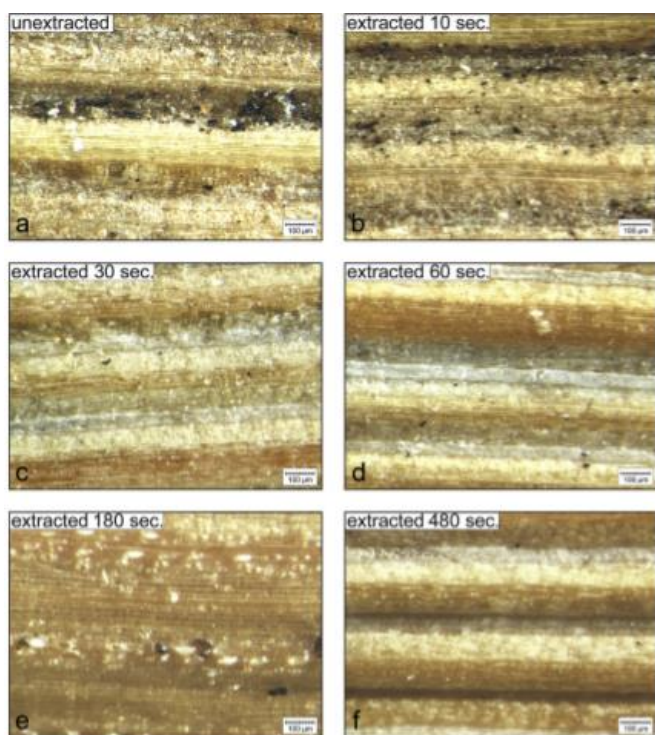
Morfologické rozdíly mezi povrchy listů *C. epigejos* a *A. elatius* jsou znázorněny na obr. 2. Mikroskopické obrazy řezu listů ukazují různé povrchové struktury dvou druhů. Povrch *A. elatius* má drsnější vzhled než povrch *C. epigejos* a vyskytují se chloupky. Drsnější povrch představuje větší plochu listu a měl by hromadit více prachových částic. Výsledky potvrzují tento předpoklad. Tabulka 6.5 uvádí průměrný poměr elementárních množství *A. elatius* a *C* k suché hmotnosti 1,36 (průměr ze všech vzorků pro obě vzdálenosti od silnice). Tento závěr je samozřejmě podmíněn předpokladem, že nadzemní části srovnávaných trav mají velmi podobné složení a hustotu suché biomasy (Vachová et al. 2017).



Obr. č. 6.1: Morfologické rozdíly mezi povrchy listů *C. epigejos* a *A. elatius* v průřezu listů (Vachová et al. 2017).

Obr. 6.2 ukazuje stav povrchu listů *C. epigejos* po měnící se době extrakce zředěným HNO_3 ve vzorkovací láhvi. Vzorek pro tento ověřovací experiment byl pořízen v blízkosti silnice s vysokou intenzitou provozu. Na obrázku neextrahovaného povrchu listu obr. 6.2a – vidíme velké množství prachových částic. Deset sekund

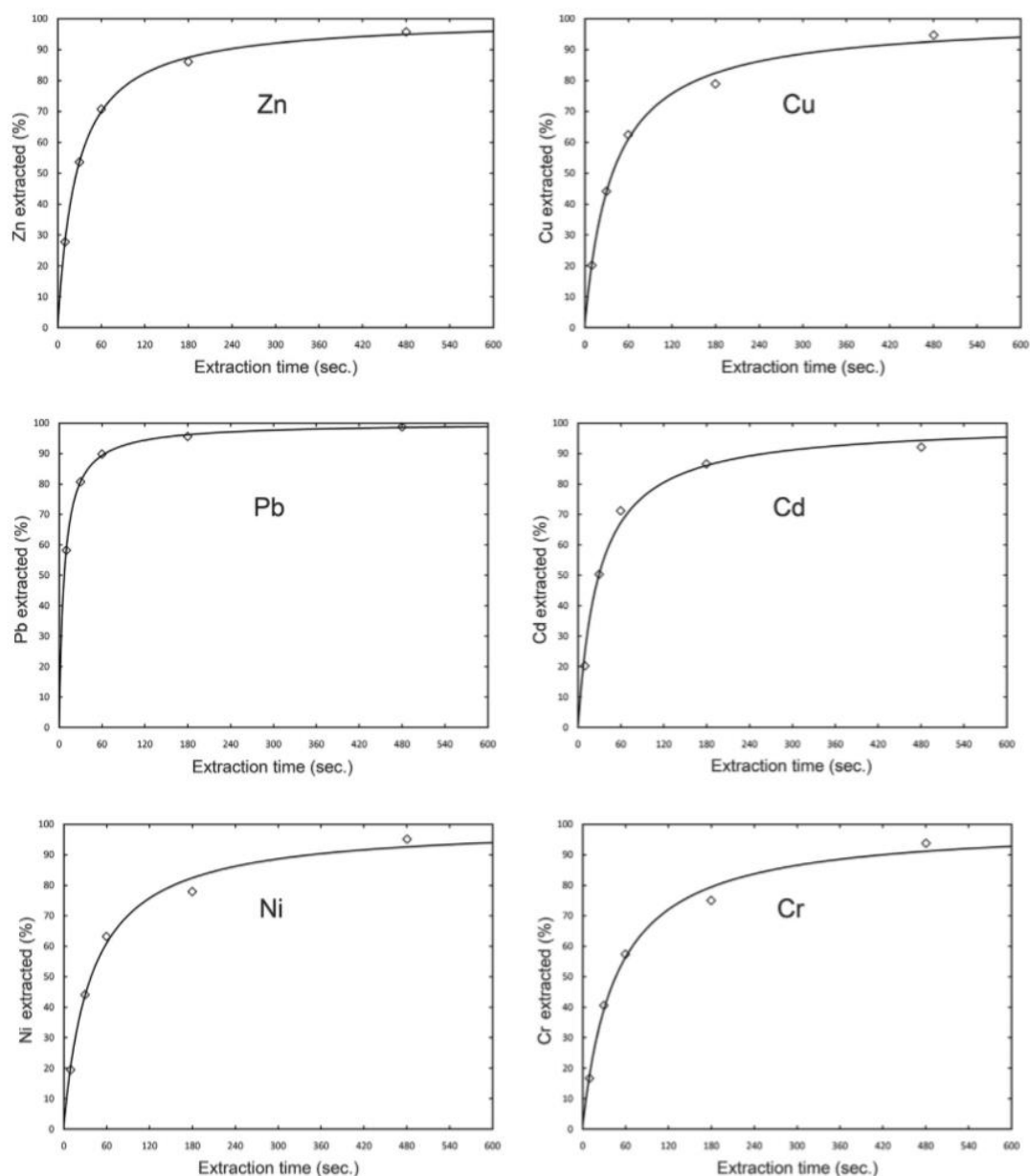
extrakčního procesu vede ke snížení množství prachových částic na povrchu listu. To však nebyl významný podíl z celkového množství částic, viz obr. 6.2b. Účinek půlminutové extrakce (obr. 6.2c) je již zřejmý. Pokračující extrakce v trvání 1, 3 a 8 minut nevede k výrazným změnám stavu povrchu listů, viz obr. 6.2 d, e a f. Obr. 6.2 představuje sled mikroskopických snímků náhodně vybraných listových částí extrahovaného vzorku rostliny, což potvrzuje vysokou účinnost navrhovaného způsobu pro extrakci prachových částic z povrchu listů *C. epigejos* (Vachová et al. 2017 ex. Voutsas et Samara 2002).



Obr. č. 6.2: Mikroskopické snímky povrchu listů *C. epigejos* odpovídající různým dobám extrakce zředěným HNO_3 . Obrázky ukazují náhodně vybrané listy extrahované rostliny (Vachová et al. 2017).

Účinnost navrhovaného postupu byla ověřena také sledováním obsahu vybraných toxických prvků v extrakčním roztoku v závislosti na době extrakce. Byl použit smíšený vzorek listů *C. epigejos* shromážděných na dvou místech v blízkosti silnic s vysokou intenzitou provozu. Extrakce byla ve vybraných časových intervalech přerušena. Po každém přerušení byla polovina objemu extrakčního roztoku (50 ml) převzata pro analýzu (metodou AAS) a byla přidána zředěná HNO_3 za vzniku 100 ml roztoku. Hodnoty koncentrace prvků měřené v jednotlivých časových intervalech byly následně přepočítány, aby se zohlednilo provedené ředění a koncentrace odpovídala celkovému extrahovanému množství. Obr. 6.3 ukazuje závislost relativního obsahu hodnocených prvků ve filtrovaném extrakčním roztoku na době extrakce. Prezentované procentuální hodnoty se vztahují k očekávanému celkovému množství každého prvku obsaženého v prachových částicích uložených na povrchu listů rostliny. Odhadované celkové množství sledovaných prvků je odvozeno jako limit (hodnota a) použité regresní funkce $x = a - b / (c + t)$, a, b a c jsou regresní koeficienty (optimalizované gradientovou metodou), t je nezávislá proměnná - čas.

Výsledky uvedené na obr. 6.3 dokumentují účinnost zvoleného postupu podle obr. 6.2. Graf ukazuje, že doba extrakce 8-10 min vede k uvolnění sledovaných toxických prvků z povrchu listů třtiny křovištní na více jak 90 %. 47 sekund stačí k uvolnění 50 % (nejpomalejšího extrahovatelného prvku) Cr, zatímco v případě Pb je to méně než 10 sekund. Je zřejmé, že jednotlivé prvky jsou uvnitř částic obsaženy nerovnoměrně a lze je extrahovat různými rychlostmi. V této souvislosti existují zjevné podobnosti mezi Cu, Ni a Cr. Zinek a kadmium jsou další páry s podobnými extrakčními vlastnostmi. Rychlé uvolňování olova je specifické (Vachová et al. 2017 ex. Voutsas et Samara 2002; Park et Kim 2005).



Obr. č. 6.3: Extrahované podíly sledovaných toxických prvků v závislosti na době extrakce. Procenta se vztahují k očekávanému celkovému množství každého prvku extrahovatelného z povrchu listu C. epigejos (Vachová et al. 2017).

6. Diskuse

Z výzkumu č.1 vyplývá, že motorové vozidlo je zdrojem těžkých kovů obsažených na prachových částicích ve vzduchu prostřednictvím poměrně složitého laboratorního vzorkování, měření a dalších výpočtů.

Z výzkumu č. 2 vyplývá, že těžké kovy a jejich deriváty se hromadí v rostlinách rostoucích blízko silnic prostřednictvím prашného spadu. Popsaný výzkum nabízí jednoduchou metodu odběru vzorků a dále laboratorní měření a výpočty pro stanovení koncentrace těžkých kovů v ovzduší.

Porovnáním těchto dvou experimentů lze říci, že druhá možnost se jeví jako lepší alternativa ke sledování složení a množství mikročástic pocházejících z atmosféry. Vzhledem k širokému výskytu tohoto rostlinného druhu (*C. epigejos*) na území nejen České republiky, ale také mnoha dalších evropských zemí, je tato metoda použitelná v mnoha oblastech monitoringu. Na základě výsledků studie je zřejmé, že pouze zinek vykazoval koncentrační závislost na vzdálenosti od komunikace, proto lze předpokládat, že tato metoda je výhodnější a levnější pro kontrolu kontaminace vzduchu deriváty těžkých kovů. Ale je použitelná pouze v určitém čase – v okamžiku kvetení rostliny, což způsobuje sezónnost této metody, a také není použitelná ve vysoce zastavěných městských infrastrukturách, kde se nevyskytuje zeleň. Na druhou stranu je tato metoda naprosto vhodná pro monitorování méně přetížených městských oblastí (kde je přítomna zeleň), předměstí, vesnic a oblastí podél dálnic. Tato metoda vzorkování by také mohla být vhodná pro studentský výzkum, protože je jednoduchá.

Z výsledků obou studií je zřejmé, že koncentrace diskutovaných těžkých kovů nepřekračují přípustné limity, ale přesto jsou tyto látky ve vzduchu, který dýcháme. Tyto chemické sloučeniny se však vyznačují schopností hromadit se v těle. V důsledku toho začíná toxikace těla následovaná vývojem vážných chorob.

Pokud uvažujeme o tom, jak minimalizovat obsah těchto látek ve vzduchu, pak je nejlogičtější řešením méně produkovat emisí těchto látek do ovzduší. Jestli chceme řešit tento problém vlastním chováním, tak můžeme například omezit jízdu automobilem po městě a začít více používat k přírodě šetrnější dopravní prostředky (kolo, veřejnou dopravu a další).

Na městské úrovni potom výsadbu keřů, stromů, trávníků podél komunikací, aby se na nich hromadily tyto látky.

Na mezinárodní úrovni se tímto zabývají politici EU. Po přezkoumání všech informací poskytnutých v teoretické části mé bakalářské práce a také strategie EU „Doprava 2050“, kterou Evropská komise oficiálně schválila v roce 2011, Evropa se podle mého názoru drží správné politiky v oblasti snižování počtu vozidel využívajících uhlovodíkové pohonné hmoty a podporuje jiné technologií a náhradní paliva, které snižují dopady dopravy na životní prostředí a lidské zdraví. Jak již bylo uvedeno v teoretické části, jde o zpřísnění norem EURO a vývoji technologií ke

splnění emisních norem. Tato politika je také příkladem pro všechny neevropské země a je zaměřena na čistější ovzduší a tím i zdravější život obyvatelů.

7. Závěr

Jak již bylo zmíněno, teoretická část této práce byla zaměřená na prohloubení znalostí o tomto tématu (historie vzniku, legislativa, studium složení výfukových plynů a jejich vlivu na lidské zdraví a životní prostředí).

Potom byly rozebrány dva experimenty, které ukázaly přítomnost těžkých kovů ve vzduchu. Z jejich výsledků, které byly v rámci této práce posuzovány lze učinit následující závěry:

1) Statisticky významně vyšší koncentrace v závislosti na vzdálenosti odebraných vzorků listů *C. epidejos* prokázali zinek, olovo, kadmium, měď. U ostatních prvků nebyla prokázána závislost koncentrace na vzdálenosti od komunikace.

2) V případě odebraní vzorků listů *A. elatius* nebyla prokázána závislost koncentrace těžkých kovů na vzdálenosti od komunikace. Tento jev může být způsoben morfologickým rozdílem povrchu listů dvou rostlin (jde o drsnost povrchu nadzemních orgánů, přítomnost chloupků, množství vosku, velikosti a orientace plochy listů). Mezi další faktory patří frekvence míst vhodných k hromadění prachů (body spojení listů ke stonku, slupky listů atd.) a pohyblivost nadzemní části.

3) Navrhovaná metoda je jednoduchou a levnou alternativou složitějších postupů sledování chemického složení prachových částic deponovaných z atmosféry.

4) S využitím neparametrické metody Spearmanova testu pořadové korelace bylo zjištěno, že v tunelu Mrázovka v Praze, byla shledána korelace mezi všemi sledovanými kovy, tudíž lze tvrdit, že všechny kovy pochází z dopravy. V lokalitě křižovatky Kotlářská/Kounicova v Brně, nebyla korelace prokázána mezi třemi páry, a proto lze odvodit, že kovy kadmium a patrně i nikl zde pochází i z jiných zdrojů nežli jen z dopravy.

2) Výskyt těžkých kovů z dopravy je způsoben několika příčinami. Jednou z nich je spalování pohonných hmot motorových vozidel, jež se dostanou do ovzduší ve formě emisí výfukových plynů a mohou se tak šířit kilometry daleko od místa původního zdroje znečištění.

3) Nebezpečnost těchto polutantů spočívá zejména ve skutečnosti, že jsou vázány na pevné prachové částice, jejichž aerodynamický průměr se v důsledku aplikace katalyzátorů významně snížil do oblasti nanočástic, což následně potom může způsobit zdravotní potíže.

8. Přehled literatury a použitých zdrojů

8.1 Odborné publikace

Agawral S., 2009: Heavy metals pollution. A.P.H. Publishing Corporation, New Delhi, 259 s.

Branko R., 2012: Automobil a spalovací motor: Historický vývoj. Grada Publishing a.s., Praha, 160 s.

Brauer M., Hoek G., Van Vliet P., Meliefste K., Fischer P., Wijga A., Koopman L., Neijens H., Gerritsen J., Kerkhof M., Heinrich J., Bellander T., Brunekreef B., 2002: Air pollution from traffic and the development of respiratory infections and asthmatic and allergic symptoms in children. *American journal of respiratory and critical care medicine* 166: 1092-1098.

Cassee F. R., Boere A. J., Bos J., Fokkens P. H., Dormans J. A., van Loveren H., 2002: Effects of diesel exhaust enriched concentrated PM_{2.5} in ozone preexposed or monocrotaline-treated rats. *Inhalation toxicology* 14: 721-743.

Douglas D., Speizer F., Stram D., Ware J., Spengler J., Ferris B., 1989: Effects of Inhalable Particles on Respiratory Health of Children. *American Review of Respiratory Disease* 139: 587-594.

Fenger J., Hertel O., Palmgren F., 2013: Urban air pollution – European aspects.

Helebrant F., Ziegler J., Marasová D., 2000: Technická diagnostika a spolehlivost I. Tribodiagnostika. Vysoká škola báňská, Ostrava, 155 s.

Hromádka J., Hromádka J., Honig V., Miler P., 2011: Spalovací motory. Grada Publishing, Praha, 296 s.

Koenig J. Q., Convert D. S., Hanley Q. S., van Belle G., Pierson W. E., 1989: Prior exposure to ozone potentiates subsequent response to sulfur dioxide in adolescent asthmatic subjects. *Am Rev Resp Dis*: 139.

Lippmann M., 1989: Effects of ozone on respiratory function and structure. *Annual Review of Public Health* 10: 49-67.

Matějovský V., 2004: Automobilová paliva. Grada Publishing, Praha, 228 s.

Meriah, E., 1983: The environmental chemistry of volatile aromatic hydrocarbons. In: Albaigés, J., Frei, R.W., Meriah, E. (eds.): *Chemistry and Analysis of Hydrocarbons in the Environment*. Gordon and Branch Science, New York.

Ministerstvo zdravotnictví ČR, 2017: Český lékopis 2017. Grada Publishing, Praha, 4904 s.

Perry, R., Gee, I.L., 1993: Vehicle emissions in relation to fuel composition. In: Leslie, G., Perry, R.: *Volatile organic compounds in the environment*. Indoor Air International, London: 185-198.

Perry R., Gee I.L., 1994: Vehicle Emissions and Effects on Air Quality: Indoors and Outdoors, *Indoor Environ* 3: 224-236.

Prokeš R., Trojek T., 2018: Konfokální rentgenová fluorescenční analýza. ČVUT, Praha, 60 s.

Skálová L., Boušová I., Machla M., Matoušková P., Pávek P., Podlipná R., Souček P., Svobodová H., Szotáková B., Trejtnar F., Vondráček J., Wsól V., 2017: Metabolismus léčiv a jiných xenobiotik. Univerzita Karlova, Praha, 170 s.

Schwarz J., 2008: Automobily Škoda Fabia II. Grada Publishing, Praha, 352 s.

Schwarz J., Wohlmuth J., 2005: Automobily Škoda Superb: konstrukce, technické hodnoty, údržba. Grada Publishing, Praha, 188 s.

Springer Science & Business Media. Springer Science & Business Media, Denmark, 482 s.

Vachová P., Vach M., Najnarová E., 2017: Using expansive grasses for monitoring heavy metal pollution in the vicinity of roads. *Environmentall pollution* 229: 94-101.

Weathington B., Cunningham C., Pittenger, D., 2012: Understanding Business Research. 1st Ed. John Wiley & Sons, Hoboken, 506 s.

Байдаков А., Бинатов Ю., Попов В., 2018: Актуальные проблемы управления аграрным бизнесом. Litres, Москва, 349 s.

Литвинова Т., Ненашева Л., Выскубова Н., 2019: Химия для медиков: биогенные элементы и комплексные соединения 2-е изд. Учебное пособие для бакалавриата и специалитета. Litres, Москва, 223 с.

Оников Л. А., Шишлин Н. В., 1988: Краткий политический словарь. Политиздат, Москва, 478 с.

Павлова Е., Новиков В., 2020: Экология транспорта 6-е изд., пер. и доп. Учебник и практикум для вузов. Юрайт, Москва, 437 с.

Чертко Н., Чертко Э., Будько Д., Таранчук А., 2017: Биологическая функция химических элементов. Справочное пособие. Litres, Москва, 172 с.

8.2 Internetové zdroje

Agilent Technologies, ©2014: Agilent 8800 Triple Quadrupole ICP-MS (online) [cit. 2020.03.28], dostupné z <https://www.agilent.com/cs/library/brochures/5991-0079EN_8800_ICPQQQ_Brochure.pdf>.

Arnika, ©2014: Nikl (online) 2020a [cit. 2020.03.16], dostupné z <<https://arnika.org/nikl>>.

Arnika, ©2014: Olovo 2020b (online) [cit. 2020.03.16], dostupné z <<https://arnika.org/olovo>>.

Beckett, K., Freer-Smith, P., Taylor, G., 2000: Particulate pollution capture by urban trees: effect of species and windspeed (online) [cit. 2020.03.28], dostupné z <<https://doi.org/10.1046/j.1365-2486.2000.00376.x>>.

EEA, ©2019: Heavy metal emissions (online) [cit. 2020.03.08], dostupné z <<https://www.eea.europa.eu/data-and-maps/indicators/eea32-heavy-metal-hm-emissions-1/assessment-10>>.

EEA, ©2020: Doprava (online) [cit. 2020.03.08], dostupné z <<https://www.eea.europa.eu/cs/themes/transport/intro>>.

European Commission, ©2018: Continuously open call for applications for the Motor Vehicles Emissions Group (online) [cit. 2020.08.03], dostupné z <https://ec.europa.eu/growth/content/continuously-open-call-applications-motor-vehicles-emissions-group_en>.

Foltýnová, D., Frýzová, I., Kolejka, J., Lněnička, L., Navrátil, V., Plucková, I., Ruda, A., Rychnovský, B., Svatoňová, H., Svobodová, J., Mrázková, K., 2010: Život s autem: Vize a prognózy (online) [cit. 2020.03.08], dostupné z <<https://is.muni.cz/do/ped/kat/fyzika/autem/pages/vize-prognozy.html>>.

Golokhvast K., Chernyshev V., Ugay S., 2016: Car exhausts and human ecology (online) [cit. 2020.28.02], dostupné z <<https://cyberleninka.ru/article/n/vybrosy-avtotransporta-i-ekologiya-cheloveka-obzor-literatury/viewer>>.

IRZ, ©2020: Chrom a sloučeniny (jako Cr) 2020a (online) [cit. 2020.03.16], dostupné z <https://www.irz.cz/sites/default/files/latky/Chrom_a_jeho_slouceniny_Karta_latky_11012019.pdf>.

IRZ, ©2020: Kadmium a sloučeniny (jako Cd) 2020b (online) [cit. 2020.03.16], dostupné z <https://www.irz.cz/sites/default/files/latky/Kadmium_Karta_latky_11012019.pdf>.

IRZ, ©2020: Měď a sloučeniny (jako Cu) 2020c (online) [cit. 2020.03.09], dostupné z <https://www.irz.cz/sites/default/files/latky/Med_Karta_latky_11012019.pdf>.

IRZ, ©2020: Nikl a sloučeniny (jako Ni) 2020d (online) [cit. 2020.03.16], dostupné z <https://www.irz.cz/sites/default/files/latky/Nikl_Karta_latky_11012019.pdf>.

IRZ, ©2020: Olovo a sloučeniny (jako Pb) 2020e (online) [cit. 2020.03.16], dostupné z <https://www.irz.cz/sites/default/files/latky/Olovo_a_jeho_slouceniny_Karta_latky_11012019.pdf>.

IRZ, ©2020: Zinek a sloučeniny (jako Zn) 2020f (online) [cit. 2020.03.16], dostupné z

https://www.irz.cz/sites/default/files/latky/Zinek_a_jeho_slouceniny_Karta_latky_1_1012019.pdf>.

Leckel, S., 2008: Small Filter Device LVS3 / MVS6 (online) [cit. 2020.03.28], dostupné z http://www.leckel.de/?option=com_content&task=view&id=23&Itemid=98>.

MŽP ČR, ©2013: Příručka ochrany kvality ovzduší (online) [cit. 2020.03.16], dostupné z [https://www.mzp.cz/C1257458002F0DC7/cz/kvalita_ovzdusi/\\$FILE/000-prirucka_OPLZZ_komplet-20190708.pdf](https://www.mzp.cz/C1257458002F0DC7/cz/kvalita_ovzdusi/$FILE/000-prirucka_OPLZZ_komplet-20190708.pdf)>.

Náplavová, M., Huzlík, J., Budínský, P., Božek, F., Pondělíček, M., 2017: Identifikace zdrojů rizik kontaminace ovzduší těžkými kovy s využitím statistické korelace (online) [cit. 2020.03.28], dostupné z <http://www.odpadoveforum.cz/TVIP2017/prispevky/216.pdf>>.

Park, S., Kim, Y., 2005: Source contributions to fine particulate matter in an urban atmosphere (online) [cit. 2020.03.28], dostupné z <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2004.11.001>>.

RMI, ©2008: Microwave Digestion Systém (online) [cit. 2020.03.28], dostupné z http://www.rmi.cz/download.php?group=stranky3_soubory&id=1530>.

Sæbø, A., Popek, R., Nawrot, B., Hanslin, H., Gawronska, H., Gawronski, S., 2012: Plant species differences in particulate matter accumulation on leaf surfaces (online) [cit. 2020.03.28], dostupné z <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2012.03.084>>.

SZÚ ČR, ©2018: Zdravotní důsledky a rizika znečištění ovzduší, odborná zpráva za rok 2017 (online) [cit. 2020.03.09], dostupné z http://www.szu.cz/uploads/documents/chzp/odborne_zpravy/OZ_17/ovzdusi_2017.pdf>.

Šafářová, L., 2018: VW hrozí stahování 124 tisíc elektroaut kvůli jedovatému kadmium (online) [cit. 2020.03.20], dostupné z https://www.idnes.cz/auto/zpravodajstvi/volkswagen-elektromobil-kadmium.A180802_164601_automoto_Fdv>.

Šuta, M., 2010: Účinky výfukových plynů z automobilů na lidské zdraví [cit. 2020.03.16], dostupné z <https://www.veronica.cz/ucinky-vyfukovych-plynu-z-automobilu-na-lidske-zdravi>>.

Vaverka, L., 2019: Filtr pevných částic mají už skoro všechna benzínová auta. Bát se ho ale nemusíte. Autobible (online). 2019 [cit. 2020.03.10], dostupné z: <https://autobible.euro.cz/filtr-pevnych-castic-maji-uz-skoro-vsechna-benzinova-auta-bat-se-nemusite/>>.

Vousta, D., Samara, C., 2002: Labile and bioaccessible fractions of heavy metals in the airborne particulate matter from urban and industrial areas (online) [cit. 2020.03.28], dostupné z <[https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(02\)00282-0](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(02)00282-0)>.

Weber, F., Kowarik, I., Saumel, I., 2014: Herbaceous plants as filters: Immobilization of particulates along urban street corridors (online) [cit. 2020.03.28], dostupné z <<https://doi.org/10.1016/j.envpol.2013.12.011>>.

World Health Organization, ©1989: Environmental Health Criteria No. 89, Formaldehyde (online) [cit. 2020.03.16], dostupné z <<http://www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc89.htm>>.

World Health Organization, ©2000: Air quality guidelines for Europe, second edition (online) [cit. 2020.03.09], dostupné z <https://www.euro.who.int/_data/assets/pdf_file/0005/74732/E71922.pdf>.

Мансуров, Р.Ш., Гурин, М.А., Рубель, Е.В., 2017: Влияние концентрации углекислого газа на организм человека (online) [cit. 2020.03.09], dostupné z <<http://7universum.com/ru/tech/archive/item/5045>>.

9. Seznam obrázků a tabulek

Obr. č. 2.1: Schéma vstřikovacího systému Common-Rail (Matějovský 2004).

Obr. č. 2.2: Schéma vstřikovacího systému čerpadlo-tryska (Matějovský 2004).

Obr. č. 2.3: Katalyzátor a lambda-sonda (Sajdl J., 2011: Jak funguje automobilový katalyzátor? (online) [cit. 2020.03.08], dostupné z <<http://www.enviweb.cz/89130>>).

Obr. č. 2.4: Napětí 4polové lambda-sondy U_{λ} v [mV] (Schwarz 2008).

Obr. č. 2.5: Konstrukce filtru pevných částic (Hromádko et al. 2011).

Obr. č. 2.6: Princip činnosti filtru pevných částic (Hromádko et al. 2011).

Obr. č. 2.7: SCR využívající AdBlue jako redukční činidlo (Hromádko et al. 2011).

Obr. č. 6.1: Morfologické rozdíly mezi povrchy listů *C. epigejos* a *A. elatius* v průřezu listů (Vachová et al. 2017).

Obr. č. 6.2: Mikroskopické snímky povrchu listů *C. epigejos* odpovídající různým dobám extrakce zředěným NH_3 . Obrázky ukazují náhodně vybrané listy extrahované rostliny (Vachová et al. 2017).

Obr. č. 6.3: Extrahované podíly sledovaných toxických prvků v závislosti na době extrakce. Procenta se vztahují k očekávanému celkovému množství každého prvku extrahovatelného z povrchu listu *C. epigejos* (Vachová et al. 2017).

Tab. č. 2.1: Emisní normy EURO pro vznětové motory pro vozidla kategorie M1 (VŠCHT, ©2017: Emise z výfukových plynů motorových vozidel (online) [cit. 2020.03.08], dostupné z <<https://cv.vscht.cz/files/uzel/0014041/0013~~c83NLE5VKDu8N600Ox9IJWcoFORU5h1dDwA.pdf?redirected>>).

Tab. č. 2.2: Emisní normy EURO pro zážehové motory pro vozidla kategorie M1 (VŠCHT, ©2017: Emise z výfukových plynů motorových vozidel (online) [cit. 2020.03.08], dostupné z <<https://cv.vscht.cz/files/uzel/0014041/0013~~c83NLE5VKDu8N600Ox9IJWcoFORU5h1dDwA.pdf?redirected>>).

Tab. č. 3.1: Procentuální složení výfukových plynů podle typu motorů (Котов М., Колбасина Н., 2018: Химический состав выхлопных газов автотранспорта, его влияние на здоровье человека (online) [cit. 2020.03.16], dostupné z <<https://scienceforum.ru/2018/article/2018004431>>).

Tab. č. 6.1: Mediánové koncentrace těžkých kovů v jednotlivých kampaních v lokalitě Kotlářská/Kounicova (Náplavová et al. 2017).

Tab. č. 6.2: Mediánové koncentrace těžkých kovů v jednotlivých kampaních v lokalitě Mrázovka (Náplavová et al. 2017).

Tab. č. 6.3: Spearmanův test párového porovnání korelace koncentrací těžkých kovů na městské silniční komunikaci (Náplavová et al. 2017).

Tab. č. 6.4: Spearmanův test párového porovnání korelace koncentrací těžkých kovů v tunelu (Náplavová et al. 2017).

Tab. č. 6.5: Elementární množství extrahovaná z povrchu *C. epigejos* a *A. elatius* vzhledem k suché hmotnosti [mg.kg⁻¹] (Vachová et al. 2017).