

ČESKÁ ZEMĚDĚLSKÁ UNIVERZITA V PRAZE

**Fakulta životního prostředí
Katedra geoenvironmentálních věd**



**Koncentrace a izotopové složení olova
v bezolovnatém benzinu a naftě**

Lead concentration and isotope composition in unleaded gasoline and diesel

DIPLOMOVÁ PRÁCE

Vedoucí diplomové práce: **prof. RNDr. Vladislav Chrastný, Ph.D.**

Autorka práce: **Bc. Kateřina Humpová**

© 2019 ČZU v Praze

ČESKÁ ZEMĚDĚLSKÁ UNIVERZITA V PRAZE

Fakulta životního prostředí

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

Bc. Kateřina Humpová

Regionální environmentální správa

Název práce

Koncentrace a izotopové složení olova v bezolovnatém benzínu a naftě

Název anglicky

Lead concentration and isotope composition in unleaded gasoline and diesel

Cíle práce

Cílem práce je na vybraných vzorcích analyzovat koncentrace olova a jeho izotopové složení v bezolovnatém benzínu a naftě. Tyto údaje jsou důležité pro další studie týkající se posouzení vlivu bezolovnatých paliv na životní prostředí.

Metodika

V práci se zaměříme na vzorky benzínu a nafty v síti komerčně dostupných paliv v ČR. Vzorky rozložíme, stanovíme koncentrace a izotopové složení Pb a porovnáme s údaji z literatury.

Doporučený rozsah práce

40 stran

Klíčová slova

Olovo; stabilní izotopy; atmosféra; bezolovnatý benzin

Doporučené zdroje informací

Bencko, V., Cikrt M., Lener, J., 1995. Toxické kovy v životním a pracovním prostředí člověka,

BLAŽEK J., RÁBL V.: Základy zpracování a využití ropy. 254 stran, 2. vydání, ISBN 80-7080- 619-2, VŠCHT

Praha 2006. BLAŽEK J., RÁBL V.: Základy zpracování a využití ropy. 254 stran, 2. vydání, ISBN 80-7080-619-2, VŠCHT Praha 2006.

Bollhöfer A, Rosman KJR. Isotopic source signatures for atmospheric lead: the

Jelínek E, Košler J, Pačesová M (1997). Základy izotopové geologie a geochronologie: Radiogenní izotopy. Praha: Karolinum, s. 114.

Kitman, J. L. (2000). The secret history of lead. NATION-NEW YORK, 270(11), 11-11.

Komárek, M., Ettler, V., Chrastný, V., Mihaljevič, M., 2008. Lead isotopes in environmental sciences: a review. Environ. Int. 34, 562-577.

VLK F., 2006: Paliva a maziva motorových vozidel. Brno, 376 s

Předběžný termín obhajoby

2018/19 LS – FŽP

Vedoucí práce

prof. RNDr. Vladislav Chrastný, Ph.D.

Garantující pracoviště

Katedra geoenvironmentálních věd

Konzultant

Pro. RNDr. Michael Komárek, Ph.D.

Elektronicky schváleno dne 29. 3. 2019

prof. RNDr. Michael Komárek, Ph.D.

Vedoucí katedry

Elektronicky schváleno dne 29. 3. 2019

prof. RNDr. Vladimír Bejček, CSc.

Děkan

V Praze dne 14. 04. 2019

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci vypracovala samostatně, pod vedením pana prof. RNDr. Vladislava Chrastného, Ph.D., a že jsem v seznamu literatury uvedla všechny použité literární zdroje.

Prohlašuji, že se tištěná verze shoduje s verzí odevzdanou přes Univerzitní informační systém

V Praze dne: 15. 4. 2019

.....

Chtěla bych poděkovat vedoucímu diplomové práce panu prof. RNDr. Vladislavu Chrastnému, Ph.D., za jeho odbornou pomoc při práci v laboratoři a poskytnutí odborných rad.

V Praze dne: 15. 4. 2019

.....

Abstrakt

Diplomová práce se zaměřuje na zjištění koncentrace a izotopové složení olova ve vzorcích automobilového benzínu a motorové nafty získané z komerčně dostupných benzinových stanic v České republice, Bolívii a Polska. Diplomová práce obsahuje literární rešerši a praktickou část. Celkem bylo odebráno 16 vzorků automobilového benzínu a 10 vzorků motorové nafty. Literární rešerše se zaměřuje na výskyt a vznik surové ropy a na její následnou úpravu. Dále je zde uveden postup výroby automobilového benzínu a motorové nafty. Součástí literární rešerše je v neposlední řadě i terminologie týkající se stabilních izotopů olova a olova jako prvku.

Praktická část práce je zaměřena na porovnání koncentrací olova ve vzorcích benzínu a nafty, a také na jejich izotopové složení ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$; $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$).

Klíčová slova: olovo; stabilní izotopy; atmosféra; bezolovnatý benzin

Abstract

This diploma thesis focuses on the assessment of lead concentration and lead isotope composition in petrol and diesel fuel samples from commercially available gas stations in the Czech Republic, Bolivia and Poland. The thesis consists of literary research and practical part. A total of 16 samples of petrol and 10 samples of diesel fuel were collected. Literary research was aimed at the occurrence and formation of crude oil and its subsequent processing. The procedure for production of petrol and diesel fuel was included. Furthermore, terminology concerning stable isotopes of lead and lead as an element is also a part of the literary research.

The practical part is focused on the comparison of lead concentrations in petrol and diesel fuel samples and also on their isotopic composition ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$; $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$).

Key words: lead, stable isotopes, atmosphere, unleaded gasoline

Obsah

1. Úvod	10
2. Cíl práce a metodika	11
2.1 Cíl práce.....	11
2.2 Metodika	11
3. Literární rešerše	12
3.1 Olovo	12
3.2 Výskyt olova v životním prostředí.....	13
3.2.1 Olovo v půdě a potravinách.....	13
3.2.2 Olovo v pitné vodě.....	13
3.2.3 Olovo ve vzduchu	14
3.2.4 Olovo ve spotřebním zboží.....	14
3.3 Intoxikace olovem	14
3.3.1 Toxicita olova	14
3.3.2 Druhy otravy olovem	15
3.4 Izotopy olova	16
3.5 Ropa.....	16
3.5.1 Složení a charakteristika ropy	16
3.5.2 Teorie o vzniku ropy	17
3.5.3 Destilace ropy.....	19
3.5.4 Ropa a síra	20
3.5.5 Zásoby ropy.....	20
3.5.6 Ropa a životní prostředí.....	20
3.5.7 Ropa v České republice.....	21
3.6 Výroba benzínu a nafty	21
3.6.1 Výroba benzínu	21
3.6.2 Výroba nafty	25
4. Praktická část práce	28
4.1 Metodika	28
4.1.1 Rozklad za vysokého tlaku a teploty	30
4.1.2 Stanovení koncentrace a izotopové složení	33
4.2 Výsledky.....	34
4.2.1 Koncentrace olova.....	34
4.2.2 Izotopové složení olova – korigované.....	35
4.2.3 Kovy.....	36

4.2.4 Statistika	37
4.3. Diskuze	39
5. Závěr	43
6. Zdroje	44
6.1 Odborné publikace.....	44
6.2 Legislativní zdroje	48
6.3 Internetové zdroje	48
6.4 Ostatní zdroje	48

1. Úvod

Výrobky z olova byly lidstvem používány po řadu staletí, ať už jako olověné kulky, vodovodní potrubí či poháry, a to i v době kdy, již byly známy jeho přímé jedovaté účinky na lidský organismus. Jeho negativní vliv na životní prostředí lidstvo poznalo až s nástupem moderní doby, kdy byla zavedena jistá opatření směřující k omezení používání výrobků z olova a jeho sloučenin (Kitman, 2000).

V 50. letech 19. století některé státy přijaly omezení k užívání olovnatého benzínu, v České republice se tak stalo až v roce 2001. V současné době se prováděné studie zaměřují na zjištění výše hodnot olova a jeho izotopů, s cílem zjistit míru zlepšení kontaminace po provedených opatřeních (Casas a Sordo, 1997) (Bencko a kol., 1984). I v České republice jsou prováděny studie týkající se posouzení vlivu bezolovnatých paliv na životní prostředí a jeho složky, k čemuž by mohly být užiti i údaje obsažené v této diplomové práci

2. Cíl práce a metodika

2.1 Cíl práce

Hlavním cílem diplomové práce je na vybraných vzorcích benzínu a nafty analyzovat koncentrace olova a jeho izotopové složení. Tyto výsledky následně poslouží k posouzení vlivu bezolovnatých automobilových paliv na životní prostředí.

2.2 Metodika

Ke zpracování literární rešerše bylo užito analýzy příslušné odborné literatury, vědeckých článků i internetových zdrojů.

V praktické části jsou uvedeny benzinové pumpy a jejich lokace, ze kterých byly odebrány vzorky benzínu a nafty. V této části je dále popsána příprava vzorků k následnému rozkladu za vysokého tlaku a teploty. Samotné výsledky koncentrace olova a jeho izotopového složení, které byly zjištěny izotopovou analýzou, jsou uvedeny v poslední části praktické části.

V laboratoři bylo pracováno se vzorky získanými v České republice, Polsku a Bolívii.

3. Literární rešerše

3.1 Olovo

Olovo (*Plumbum*, Pb) je chalkofilní prvek, jedná se o nejrozšířenější rizikový kov modrošedého zbarvení, který je zároveň velmi dobře kujný. Nalezneme ho v periodické tabulce ve IV. hlavní podskupině společně s cínem (Stannum, Sn), germaniem (Germanium, Ge), křemíkem (Silicium, Si) a uhlíkem (Carboneum, C) (Greenwood a Earnshaw, 1997).

Olovo společně s kadmíem (Cadmium, Cd), rtutí (Hydrargyrum, Hg) a arsenem (Arsenicum, As) řadíme mezi kovy, olovo je z těchto kovů nejrozšířenějším zástupcem, lze ho nalézt ve vodě, půdě i v atmosférických složkách biosféry (Bencko a kol., 2011). Olovo se v přírodě vyskytuje nejčastěji ve formě Pb^{2+} , které je v ložiskách často kombinován s dalšími prvky, jako je například síra (Sulfur, S) či kyslík (Oxygen, O) (Casas a Sordo, 2006). Mimo formy dvojmocné lze olovo nalézt i v další dvou oxidačních formách, jimiž jsou Pb^0 a Pb^{4+} (Bencko, Cikrt a Lener, 1984). V přírodě je olovo i ve formě rud, nevýznamnější a zřejmě i nejznámější rudou je galenit PbS . Další poměrně známou a rozšířenou rudou je anglesit $PbSO_4$, pyromorfit $Pb_5(PO_4)_3Cl$ a cerusit $PbCO_3$ (Greenwood a Earnshaw, 1997). Nejběžnější nečistoty v olovněných minerálech jsou zinek, měď, arsen, cín, antimon, stříbro, zlato a bismut. (Casas a Sordo, 2006).

Olovo velmi dobře reaguje s kyslíkem, halogeny a s oxokyselinami (Greenwood a Earnshaw, 1997), na rozdíl od anorganických sloučenin jsou sloučeniny olova špatně rozpustné, výjimku tvoří dusičnan, chlorečnan, chloristan, octan a do určité míry i chlorid (Bencko, a kol., 1984).

Olovo je jed, silný neurotoxin, jehož smrtící účinky jsou známy téměř po 3000 let. Olovo je bez zápachu, chuti a bez barvy, tedy jeho přítomnost lze detekovat pouze prostřednictvím chemické analýzy. Olovo se v průběhu času nijak neodpařuje, z toho důvodu se odhaduje, že díky spalování benzínu ve Spojených státech zůstává celkem 7 milionů tun olova naakumulováno v půdě, vzduchu, ve vodě a v živých organismech. Ze zprávy vydané v roce 1983 britskou vládou vyplývá domněnka, že na zemi aktuálně neexistuje žádná část zemského povrchu či živý organismus, který by nebyl ovlivněn antropogenním znečištěním (Kitman, 2000).

3.2 Výskyt olova v životním prostředí

Zastoupení olova v zemské kůře je asi 20 mg/kg. V prostředí se olovo vyskytuje v přírodních či z antropogenních zdrojů. Za antropogenní vliv lze považovat hlavně těžbu, rafinaci, výrobu a recyklaci, přičemž v důsledku těchto lidských činností se olovo dostává do životního prostředí a znečišťuje jeho složky. Produkty, jimiž jsou barvy, olověné vodovodní potrubí, glazura, kryty baterií, tiskové barvy, benzin, nafta atd. také přispívají k znečištění životního prostředí (Bencko a kol., 1984; Casas a Sordo, 1997).

Prvním hlavním zdrojem expozice olova jsou staré domy, které byly vymalovány barvou obsahující sloučeniny olova jako pigment. Následným broušením, škrábáním a odlupováním může docházet k uvolňování olovnatého prachu do ovzduší (Caroli a kol., 1994).

Druhým hlavním zdrojem jsou kontaminované půdy zbytkem olova, které pochází z benzínu a z průmyslových procesů. Po mnoho let byly nebezpečné dávky olova uvolňovány do ovzduší, půdy a vody prostřednictvím olověných hutí, baterií a automobilů. Zejména v městských oblastech zůstávají stopy olova uvolněného z těchto zdrojů především v půdě (Casas a Sordo, 1997). Registr odhadl, že w % olova vyskytujícího se v zemské atmosféře od dvacátých let minulého století pochází právě ze spalování benzínu (Kitman, 2000).

3.2.1 Olovo v půdě a potravinách

Olovo v potravinách pochází z prostředí, kde se zemědělské plodiny pěstují blízko silnic. Frekventované silnice a průmyslové zdroje olova mají významný vliv na koncentrace olova ve vzduchu, které se pak následně usazuje do půdy (Skoog a kol., 1992).

3.2.2 Olovo v pitné vodě

Do pitné vody se olovo nejčastěji dostává při její distribuci, ke které se využívá vodovodní potrubí či nádrž s olověnou vložkou (Snyder, 1947).

Kontaminace podzemních vod olovem je zapříčiněna jeho vstřebáváním z půdy a zemské kůry. Olovnaté částice, které vznikají mimo jiné spalováním benzínu, mohou vodu kontaminovat. Olovo obsažené v pitné vodě je člověkem absorbováno více než olovo obsažené v jídle. Dospělí absorbují 35-50 % olova a míra absorpce olova z pitné vody u dětí může být vyšší než 50 % (Casas a Sordo, 1997).

3.2.3 Olovo ve vzduchu

Znečištění vzduchu olovem je způsobeno více zdroji. Jedním z největších kontaminujících zdrojů byl olovnatý benzin, než byly firmy omezeny pravidly EPA, která redukovala použití olova v benzínu. Většina tohoto olova je stále přítomna v půdách (Casas a Sordo, 1997).

3.2.4 Olovo ve spotřebním zboží

Užití olova a jeho sloučenin je podstatnou částí vydaných předpisů, které omezují jejich použití, a to již od roku 1970. Z těchto předpisů se dá za nejvýznamnější považovat zákaz olovnatého benzínu. V České republice tento zákaz platí od 1.1. 2001. V důsledku tohoto zákazu výrazně klesla expozice olova v městských oblastech, kde je automobilová doprava pochopitelně nejvyšší (Echa, 2014).

3.3 Intoxikace olovem

3.3.1 Toxicita olova

Olovo, především u dětí, má neurologické a neurotoxické účinky. Malé děti představují rizikovou skupinu, z následujících důvodů: vyšší rychlost vstřebávání olova v trávicím ústrojí, orgány jsou více citlivé na působení olova. Dětský organismus zachytí přibližně 50 % přijatého olova, zatímco u dospělého člověka je to jen cca 8 % (Casas a Sordo, 1997).

Olovo po vniknutí do organismu se ukládá především v játrech, ledvinách, kostech a po určitou dobu ho můžeme nalézt i v krvi. Olovo se v těle kumuluje a obtížně se vylučuje. Prokázalo se, že dlouhodobá či trvalá expozice olova i v malých dávkách může vést k poškození vyvíjející se nervové tkáně, což má za následek snížení IQ, zpomalení duševního vývoje, poruchy koncentrace, poruchy chování a dyslexii. Expozice olova je mimo dětí zvláště nebezpečná i pro těhotné ženy, u kterých by mohlo dojít k trvalému poškození plodu. Olovo a ostatní výše zmiňované kovy řadíme mezi karcinogenní látky (Bencko a kol., 1995; ECHA, 2013).

3.3.2 Druhy otravy olovem

Otrava olovem může být akutní či chronická, vzhledem k dlouhodobé kumulaci olova v těle je chronická otrava obecně považována na více rizikovou než akutní otrava.

1. Akutní otrava

Akutní otravou je nejčastěji postiženo trávicí ústrojí. Počátečními příznaky jsou trávicí obtíže, nechutenství, křečovitě bolesti břicha či zácpa. Závažnější formou akutní otravy olovem je takzvaná akutní encefalopatie, což je postižení centrálního nervového systému. Můžeme ji jen zřídka pozorovat u dospělého člověka, u dětí je popisována především v USA, méně často je tomu v Japonsku a Evropě (Bencko a kol., 1995).

Americký Národní institut pracovní bezpečnosti a zdraví odhaduje, že pro dospělého člověka je při příjmu orální cestou akutní smrtelná dávka olova cca 21 g, což odpovídá 450 mg/kg tělesné hmotnosti člověka. Při inhalaci toxického vzduchu po dobu 30 minut je akutní smrtelná dávka cca 21000 mg/m³ (Ldai, 2008).

2. Chronická otrava

Chronická otrava je na rozdíl od otravy akutní těžko odhalitelná. Ze začátku převažují čistě subjektivní příznaky, kterými jsou například nechutenství, pocit slabosti a únavy, malátnost, nespavost aj. Intoxikace olovem nejvíce postihuje krvevorný systém, nervový systém, trávicí ústrojí a ledviny (Bencko a kol., 1995).

Chronická otrava olovem může mimo výše uvedených příznaků vyvolat i neurologické účinky, kterými jsou například zapomnětlivost, neklid, otupělost, bolest hlavy, impotence, závratě či slepota (ECHA, 2014).

3.4 Izotopy olova

Jedná se o soubor atomů, který se vyznačuje shodným protonovým, neutronovým a nukleovým číslem, který je označován jako nuklid. Chemické prvky se většinou liší v neutronovém čísle a shodují se v čísle protonovém. Nuklidy, které přísluší ke stejnému prvku, nazýváme jako izotopické nuklidy neboli izotopy (Hladíková, 1988).

Několik izotopů, nejběžněji jeden až čtyři, může náležet jednomu prvku. Rozlišujeme několik druhů izotopů, a to stabilní izotopy, mezi které patří izotopy většinou lehkých prvků, například uhlík, síra či kyslík. Druhou skupinou jsou izotopy radioaktivní neboli nestabilní, jedná se o izotopy středně kovů, kterými jsou například stroncium nebo olovo. Vyskytuje se na 329 nuklidů, z toho 273 stabilních a 56 nestabilních (radioaktivních) (Jelínek a kol., 1997).

Izotopy olova se přirozeně vyskytují ve formě ^{206}Pb (tvoří 24,1 % přírodního olova), ^{207}Pb (22,1 %), ^{208}Pb (52,4 %), které vznikají jako stabilní produkt rozpadových řad thoria (Thorium, Th) a uranu (Uranium, U). Čtvrtý izotop olova se přirozeně vyskytuje ve formě ^{204}Pb (1,4 %), jedná se o prvotní nuklid, který se využívá ke stanovení obsahu ostatních izotopů olova ve vzorku, neboť jako jediný není radiogenní (Greenwood a Earnshaw, 1997).

Množství olova ve vzorcích je závislé, mimo jiné, na koncentracích primárního olova a doby rozpadu, tj. poločasu rozpadu primárních (rodičovských) izotopů (Komárek, 2008).

Izotopové složení fyzikálně-chemické frakce výrazně neovlivňují, díky tomu jsou izotopy olova vhodným nástrojem pro určování příčin a cest znečištění olovem ve světě (Bollhöfer a Rosman, 2001; Veysseyre a kol., 2001).

3.5 Ropa

3.5.1 Složení a charakteristika ropy

Ropu získáváme z podzemních nalezišť, jedná se o hořlavou kapalinu složenou převážně z uhlovodíků, a jde o významný zdroj energie (Matějovský, 2005; Blažek a Rábl, 2006).

Surová ropa není chemickou látkou, jedná se o složitou směs uhlovodíků a dalších složek. Primární analýzy různých druhů ropy v surovém stavu prokázaly, že uhlík se v ropě vyskytuje přibližně v 85 %, vodík 13 % (Smil, 2018).

Další charakteristikou ropy je hustota, která se stanovuje za atmosférického tlaku a při 20 °C. Pohybuje se v závislosti na obsahu rozpuštěných látek, a to v rozmezí od 0,6 – 0,85 g/cm³ – v tomto případě se hovoří o ropě lehké, v rozmezí 0,85 – 0,93 g/cm³ – o středně těžké ropě, a nakonec ropa velmi těžká, která má hustotu v rozmezí 0,93 – 1,05 g/cm³ a více (Hromádko, 2012).

3.5.2 Teorie o vzniku ropy

Je obtížné zjistit, jak přesně ropa vznikla, neboť na rozdíl od uhlí ropa v podzemních částech vlivem horotvorných procesů a tlaků migrovala, proto jí často nalezneme v poměrně značných vzdálenostech od původního místa vzniku. Během migrace ropy skrz horniny mohlo docházet k adsorpci některých látek, které se mohly štěpit vlivem působení vysokých teplot, zatímco plyny a lehčí látky mohly vytékat apod. Vzhledem k tomu se původní složení ropy může výrazně lišit od ropy, kterou dnes nacházíme pod zemským povrchem (Matějovský, 2005; Blažek a Rábl, 2006).

Teorii o vzniku ropy můžeme tedy rozdělit do dvou hlavních skupin, a to anorganická teorie a organická teorie (Blažek a Rábl, 2006).

Anorganická teorie

Anorganická teorie předpokládá, že ropa vznikla z anorganických sloučenin, například reakcí karbidů některých kovů s vodou. Při vzniku ropy anorganickou teorií mohl hrát důležitou roli také acetylen, který se tvoří rozkladem karbidu vápenatého. Mohla se také vytvořit reakcí oxidů uhlíku s vodní párou (Blažek a Rábl, 2006).

Mezi anorganické teorie se řadí i kosmická teorie, tedy teorie o kosmickém původu ropy, která vychází z poznatků, že atmosféru některých planet tvoří metan a jeho homology (člen homologické řady organických sloučenin stejného typu, v níž má každý člen o jednu CH₂ skupinu více než člen předcházející, mezi homology řadíme metan, etan, propan, butan a další alkany) (Alsadi, 2018; Laik, 2018).

Další anorganické teorie spojují vznik ropy se sopečnou činností s odůvodněním, že v některých lávách a plynech, které vznikají při této činnosti, byly nalezeny uhlovodíky. Tato teorie je zároveň podpořena tím, že se některé ropy nacházejí ve vyvřelých horninách sopečného původu (Blažek a Rábl, 2006; Alsadi, 2018; Laik, 2018).

Organická teorie

Organická teorie předpokládá, že ropa vznikla z organismů, které se vyskytovaly ve slaných a brakických vodách (mořské řasy, řasy, rostlinný i živočišný plankton aj.). Tyto organismy se po odumření hromadily na dně a mísily se s anorganickými látkami, které se zde usazovaly, podléhaly hnilobě a vytvářely takzvaný sapropel. Takto v sedimentech nahromaděný organický materiál mohl projít změnami, které se označují jako diagenese, katagenese a metagenese (Blažek a Rábl, 2006).

Diagenese je proces, který probíhal v malých hloubkách za normální teploty a tlaku v mladých sedimentech vlivem mikrobiální činnosti a chemicko-fyzikálním působením v prostředí sedimentů a jejich okolí. V důsledku působení anaerobních bakterií společně s redukčním prostředím se odbourávají části odumřelých mikroorganismů na plyny (metan, oxid uhličitý) (Hromádko, 2012; Smil, 2018).

Těžko odbouratelné části mikroorganismů (například kožovité vaky) se zde hromadily a podléhaly různým reakcím, které měnily jejich strukturu a složení. Sedimenty zde byly, za pomoci množení a odumírání anaerobních bakterií, obohacovány o další organické látky. Postupem času – za mnoho desítek tisíc až milionů let – došlo k nahromadění vrstev anorganických sedimentů na velké ploše. Tato nahromaděná vrstva obsahovala ve vodě a v organických rozpouštědlech nerozpustné vysokomolekulární organické látky, které nazýváme jako kerogen (Blažek a Rábl, 2006).

Katagenese je druhá vývojová fáze organických sedimentů. Tato fáze probíhá po poklesnutí, například v důsledku tektonické činnosti, sedimentárních vrstev do hloubky několika kilometrů (2-5 km). Probíhá za teplot 50–150 °C a při vysokém hydrostatickém tlaku (20-50 MPa). Dochází k přeměně kerogenu (nerozpustný v některých organických rozpouštědlech) na bitumen (rozpustný v některých organických rozpouštědlech – benzen, toluen aj.) (Smil, 2018).

Přeměna na bitumen probíhá eliminací funkčních skupin, cyklizací, aromatizací apod. Při tomto procesu vznikají plynné uhlovodíky, oxid uhličitý, sulfan, voda aj. Na probíhajících přeměnách se podílí vyšší teplota, tlak, radioaktivní záření, katalytický účinek některých hornin aj. V posledním stádiu katagenese se vytváří ropa, kterou dnes v některých případech těžíme.

Metagenese je třetí vývojovou fází ložiska fosilních paliv. Probíhá za vysokých teplot a působením magmatických a hydrotermálních vlivů. Dochází zde k dehydrogenaci a aromatizaci organické hmoty. Kapalné uhlovodíky se přeměňují na plynné uhlovodíky, které jsou nerozpustné v organických rozpouštědlech.

V poslední řadě vzniká grafit a metan. Uvádí se, že tímto procesem ložisko ropy zanikne (Bordenave, 1993; Blažek a Rábl, 2006).

Jelikož existují tyto dvě teorie, je možné předpokládat, že některá ropa vznikla anorganickou teorií, jiná organickou teorií. V současnosti se dává přednost teorii organické (Blažek a Rábl, 2006).

3.5.3 Destilace ropy

Destilace ropy je prvním krokem v procesu zpracování ropy. Získáme frakce, které mají požadované rozmezí varu. Musí se regulovat, aby vyhovovaly požadavkům následnému rafinačnímu procesu, a aby daná frakce spadala do destilačního rozmezí finálního produktu (Matějovský, 2005; Remek, 2012).

Výchozí dělení ropy na užší frakce se provádí na destilační koloně ve dvou stupních. První destilační kolona pracuje přibližně za atmosférického tlaku, na rozdíl od ní druhá destilační kolona pracuje za tlaku sníženého, za vakua. Z atmosférické destilace dostáváme frakce motorových paliv, z destilace za vakua (sníženého tlaku) vycházejí frakce olejové. Z hlavy (horní části) destilační kolony, pracující při atmosférickém tlaku, vycházejí plyny (butany) a lehký benzin, z horních pater vychází benzin těžký, ze středních a dolních pater dostáváme plynový olej a petrolejové frakce. Zbytkem je mazut, který je možno v dalším kroku destilovat za sníženého tlaku (Matějovský, 2005).

Lehký benzin se vyznačuje středně vysokým oktanovým číslem, v minulosti se využíval k mísení automobilových benzinů. V dnešní době, kdy se využívají převážně vysokooktanové benziny, je použití lehkého benzínu velmi omezené. Těžký benzin má na rozdíl od benzínu lehkého velmi malé oktanové číslo, v důsledku čehož je nepoužitelnou složkou pro automobilové benziny. Aby mohl být takto užit, je nutno podrobit ho procesu reformování, což vede ke vzniku aromatických uhlovodíků s vysokým oktanovým číslem (Pauer, 2011).

Základní složky nafty tvoří plynový olej a petrolejová frakce. Všechny uvedené frakce nemusejí výhradně vznikat pouze destilací ropy, ale mohou se vytvářet i při procesech tzv. hloubkového zpracování ropy či při krakování, pyrolýze a dalších procesech petrochemie (Matějovský, 2005).

3.5.4 Ropa a síra

Síra je nejběžnější a nežádoucí kontaminující příměsí v surové ropě. Spalování síry vytváří oxid siřičitý, což je hlavní prekurzor kyselého deště. Ropy, které obsahují více než 2 % síry, nazýváme „kyselé rupy“, zatímco „sladké rupy“ se vyznačují obsahem síry méně než 0,5 % (Smil, 2018).

V současné době jsou požadavky na obsah síry v automobilových palivech velice přísné, z toho důvodu musí být všechny ropné frakce hluboce odsířeny (Matějovský, 2005).

3.5.5 Zásoby ropy

Zásoby ropy jsou omezené, v současné době jsou však objevovány stále nové a nové rezervy. Dle odhadů by aktuální naleziště a rezervy měly vystačit na další 30 až 50 let. Dle statistického přehledu z roku 1997 se zásoby ropy odhadovaly na 141 miliard tun, z toho 100 miliard tun v zemích Středního východu a 11 milionů tun v Severní Americe. Přibližně před deseti lety byl zveřejněn odhad amerického ministerstva energetiky, který uváděl, že zásoby ropy v Iráku jsou cca 15 miliard tun. V roce 2003 bylo publikováno v SRN, že těžitelné zásoby ropy v Kanadě představují přibližně 25 miliard tun. Předpokládá se, že spotřeba ropy za rok bude vrcholit v roce 2020 a v následujících obdobích bude klesat (Matějovský, 2005).

3.5.6 Ropa a životní prostředí

V současné době se nejčastěji setkáváme, především v médiích, s negativními dopady ropy na životní prostředí prostřednictvím opakujících se nehod ropných tankerů. Při takové nehodě dochází k únikům velkého množství ropy do moří, což má za následek dlouhodobé znečištění jak moře, tak i jeho pobřeží. Mimo masových úhynů mořského ptactva, ryb aj. má uniklá ropa, která se trvale usazuje v anoxických sedimentech, negativní vliv i na bentické bezobratlé (Smil, 2018).

3.5.7 Ropa v České republice

V roce 2016 se do České republiky dovezlo celkové množství 5324, 8 tis. tun, což je v porovnání s rokem 2015 pokles o 25,3 %. Dovezená ropa byla v hodnotě 41,1 mld. Kč, v porovnání s rokem 2015 pokles o 42,3 %.

Tab.č.1: Dovozy ropy do České republiky

Země původu	Rok 2016	
	Dovoz (tis. t)	Podíly (%)
Ázerbájdžán	1 488,677	27,96
Kazachstán	304,897	5,73
Maďarsko	27,911	0,52
Rusko	3 424,041	64,30
Saúdská Arábie	79,311	1,49
Součet	5 324, 837	

Uvedené údaje o množství dovezené ropy odpovídají zjištěním při zpracování mezinárodního výkazu o ropě IEA/EU/SOM za jednotlivé měsíce roku 2016 (MPO,2016).

3.6 Výroba benzínu a nafty

3.6.1 Výroba benzínu

Benzin se začal používat jako motorové palivo koncem 19. století. Automobilový benzin v současné době řadíme mezi nejrozšířenější motorové palivo používané pro automobily. Destilační rozmezí benzínu se pohybuje přibližně v rozmezí 30 – 210 °C (Landa, 1951; Matějovský, 2005; Vlček, 2006). Definované vlastnosti automobilového benzínu nalezneme v České republice v příloze č. 1 k vyhlášce č. 133/2010 Sb., o požadavcích na pohonné hmoty, o způsobu sledování a monitorování složení a jakosti pohonných hmot a o jejich evidenci (norma ČSN EN 228).

Základním parametrem je oktanové číslo, které vyjadřuje odolnost paliva vůči detonačnímu spalování, které vzniká při kompresi ve válci zážehového spalovacího motoru. Jedná se o podíl dvou látek, a to izooktanu (oktanové číslo 100) a n-heptanu (oktanové číslo 0). Je závislé na složení automobilového benzínu. Benzin mimo

oktanového čísla charakterizují ještě některé další parametry, jsou jimi například parametry těkavosti, chemické složení, čistota, dlouhodobá stabilita (Rauscher, 2005).

V benzinu jsou obsaženy převážně uhlovodíky, které mají 4 až 40 atomů uhlíku, jako stopové zde nalezneme uhlovodíky, které obsahují až třináct uhlíků. Benzin může obsahovat různé přísady v malém množství, které zlepšují některé jeho vlastnosti, některé takové přísady nesmí překročit 0,2 %. V benzinu můžeme nalézt i kyslíkaté látky, které se přidávají do uhlovodíkové směsi až při mísení konečného produktu (Matějovský, 2005).

Obsah kyslíku v benzinu je v současné době omezen normami, které připouštějí maximálně 2,7 % hm, v důsledku čehož lze přidávat vybrané alkoholy a étery pouze v omezeném množství, aby nedošlo k překročení dané normy. Právním předpisem je zakázáno, aby benzin obsahoval jakýkoliv kov, jak je tomu ve většině států (Matějovský, 2005; Hromádko, 2012). V České republice je do dvou druhů benzinu značky Special dočasně dovoleno přidávat přísadu typu AVSRA, která obsahuje sloučeniny draslíku (Matějovský, 2005; Remek, 2012).

Složky benzinu a oktanové číslo

Výroba benzinu zahrnuje, po destilaci a odsíření, další technologické procesy, jejichž cílem je získat složky, které mají velké oktanové číslo. Finální produkt vznikne mísením příhodných složek ve vhodném poměru (Cunningham, 2008).

Při výrobě benzinu se využívá takzvaný „oktanový pool“ rafinerie, který vyjadřuje možnost a schopnost rafinerie vyrobit množství jednotlivých druhů vysokooktanových benzinů. Oktanový pool byl sledován hlavně v období osmdesátých a devadesátých let, kdy rafinerie postupně snižovaly obsah olova v benzinu (Matějovský, 2005; Wang, 2009).

Pro udržení oktanové hladiny se musí při každém postupném snížení olova vyrobit více složek s velkým oktanovým číslem, nebo se musí zvyšovat oktanové číslo těchto složek. V poslední době, kdy se vyrábí pouze bezolovnatý benzin, je oktanová hladina u komerčních benzinů ustálena a poměr jednotlivých druhů, které mají různá oktanová čísla, je též poměrně fixován, neboť výše zmiňovaný oktanový pool se přizpůsobuje jen množstevním požadavkům na výrobu benzinu (Matějovský, 2005).

Po olovu je v dnešní době pozornost věnována hlavně poolu bezsirných složek, tj. složky s obsahem síry méně než 10 mg/l. Je požadováno, aby byl na trh uváděn alespoň malý podíl benzinu v této kvalitě, například vedle benzinu Super95 by měl být v nabídce u některých čerpacích stanic i benzin Super95 bezsirný jako

samostatný typ. V budoucnu je plánovaná výroba pouze bezsirných benzinů (Matějovský, 2005).

Frakce, které obsahují nízké oktanové číslo, jsou nepoužitelné, neboť by ve výsledku snižovaly oktanové číslo finálního produktu. Tyto frakce se oddělují již při destilaci ropy a jsou podrobeny procesu, kdy jsou molekuly většiny alkanů a cyklanů převedeny na aromáty, které mají velké oktanové číslo. Tento proces se nazývá reformování (Remek, 2012).

Poměrně stejnoměrné rozložení oktanového čísla podél destilační křivky je jedním ze znaků kvality benzinu (Matějovský, 2005).

Způsoby zvyšování oktanového čísla

Reformování

Jedná se o proces přeměny alkanů a cyklanů, tedy uhlovodíků s malým oktanovým číslem, na aromáty, které mají vysoké oktanové číslo. Reformování je již po dlouhou dobu základním procesem při výrobě benzinů s vysokým oktanovým číslem. Produktem reformování je tzv. reformát, jedná se o produkt, který má oktanové číslo až nad 100 jednotek, přičemž se může lišit dle toho, jak přísné byly podmínky procesu u různých rafinérií (Vlk, 2006; Hromádka, 2012).

Katalytické krakování

Podstatou katalytického krakování je tepelné štěpení vysokovroucích ropných frakcí při teplotách nad 500 °C, a to za přítomnosti katalyzátoru. Katalytickým krakováním vznikají převážně nenasycené a aromatické uhlovodíky, které svým bodem varu patří do destilační křivky nafty a benzinu. V dnešní době moderní jednotky takzvaného fluidního katalytického kraku (FCC) pracují s unášeným katalyzátorem, který cirkuluje mezi reaktorovou a regenerační částí jednotky. Produktem krakování je benzin s velkým oktanovým číslem v celé délce destilační křivky (Matějovský, 2005; Vlk, 2006, Smil, 2012).

Izomerace

Podstatou izomerace je katalytický proces, při kterém vznikají z nízkooktanových n-alkanů rozvětvené izomery s vysokým oktanovým číslem. Tento proces byl v poslední době zaveden ve všech rafinériích, a to za účelem výroby kvalitního benzinu (Šesták a kol., 1993; Matějovský, 2005; Vlk, 2006).

Alkylace

Základem tohoto procesu je syntéza vysokooktanových izo-alkanů, tzv. alkylátu. Alkylace se využívá pro zvýšení oktanového čísla, k čemuž dochází při destilaci. Takto zvýšené oktanové číslo má za následek zvýšení oktanového čísla u celého finálního produktu i v případech, kdy nesmí benzin obsahovat vysoké procento aromátů (Matějovský, 2005; Vlček, 2006).

Alkylát vzniká reakcí alkanů s alkeny. Alkylace je ze všech uvedených technologií nejdražší a v současné době není ve všech rafinériích zavedena. Nahrazuje dříve používanou jednoduchou polymeraci, která se využívala jako jedna z prvních metod pro zvýšení oktanového čísla benzínu (Vlček, 2006; Hromádka, 2011).

Další procesy

Jako dalším zdrojem složek, které se následně užívají pro výrobu benzínu, může být pyrolýza, při které dochází k intenzivnímu tepelnému štěpení ropných frakcí. Hlavními produkty pyrolýzy jsou etylen, propylen a další (Matějovský, 2005).

Neuhlodíkové složky benzínu s vysokým oktanovým číslem a přísady

Alkoholy a étery lze použít jako vysokooktanové složky benzínu. V minulém století se jako složka pro zvýšení oktanového čísla užíval líh. Agrární strana ČSR v roce 1932 prosadila zákon, který předepisoval, že se do benzínu musí přidávat 20 % lihu (Matějovský, 2005). V armádě se používala takzvaná „terénní směs“, která se skládala z 50 % benzínu, 30 % lihu a 20 % benzolu. Taková terénní směs měla oktanové číslo 85 (Matějovský, 2005; Neumann, 2007).

Ropná krize v sedmdesátých letech měla za následek návrat ke kyslíkatým sloučeninám, což znamenalo snahu substituovat ropné uhlovodíkové složky složkami jiného původu. Primární výhodou tohoto postupu byl fakt, že kyslíkaté sloučeniny zvyšují odolnost proti klepání motoru a zároveň zlepšují spalování (Matějovský, 2005).

V současnosti při výrobě benzínu s vysokým oktanovým číslem již tolik neplatí dříve uznávaný fakt, že alkoholy zvyšují oktanové číslo. Finální produkt již sám o sobě má dostatečně vysoké oktanové číslo, téměř 100 jednotek, a proto jsou alkoholy na potřebné zvýšení oktanového čísla méně účinné (Matějovský, 2005; Pauer, 2011).

Zvyšování oktanového čísla

V minulosti se oktanové číslo benzínu zvyšovalo použitím přísad organokovových typů, v dnešní terminologii tyto přísady nalezneme jako přísady, které zvyšují oktanové číslo či přísady zvyšující odolnosti proti klepání (Matějovský, 2005, Vlk, 2006).

Přísady, které obsahují olovo, byly po dlouhou dobu nejlevnějším, a tudíž běžným prostředkem, který se využíval pro zvýšení oktanového čísla benzínu. Olovnaté přísady byly zakázány téměř ve všech zemích světa. V úvahu pro použití tedy připadají sloučeniny, které neobsahují kovy. Tyto sloučeniny jsou ale příliš drahé a jejich použití by pravděpodobně bylo dražší, než procesní způsoby (Matějovský, 2005).

3.6.2 Výroba nafty

Uhlovodíky, které spadají do destilačního rozmezí motorové nafty, jsou uhlovodíky s počtem uhlíků 10–22. Výčet některých uhlovodíků používaných pro výrobu nafty nalezneme v tabulce číslo 2 (Matějovský, 2005).

Tab. č. 2: Příklady uhlovodíků užitých k výrobě nafty

uhlovodík	chemický vzorec	typ uhlovodíku
naftalen	$C_{10}H_8$	aromatický
tetralin	$C_{10}H_{12}$	aromatický
dekan	$C_{10}H_{22}$	alkanický
antracen	$C_{14}H_{10}$	polyaromatický

Motorová nafta se vyrábí ze dvou složek. První složkou je petrolej, jehož rozmezí destilace se pohybuje přibližně od 160 °C do 260 °C. Druhou složkou je plynový olej, který destiluje v rozmezí od 250 °C do 360 °C. Obě tyto frakce obsahují celkem velké množství sírných sloučenin, u plynového oleje je obsah těchto sloučenin vyšší, proto musí být obě sloučeniny podrobeny hydrogenačnímu odsíření. Při hydrogenačním odsíření dochází i k odstranění stopového množství dusíku a kyslíku. Aby nedocházelo k nežádoucímu štěpení molekul a ke vzniku většího množství n-alkanů, musí být podmínky hydrogenace mírné (Matějovský, 2005; Hromádka, 2012).

V současné době jsou kladeny přísné podmínky na výrobu takzvané bezsírné nafty, tj. nafty s obsahem síry do 10 mg/l. Tyto požadavky s sebou přinášejí problémy

s hydrogenačním odsiřováním, které není schopno dosáhnout potřebného hlubokého odsiření. Je tedy nezbytná hlubší rekonstrukce stávajících provozů či výstavba nových a dokonalejších jednotek, aby se dosáhlo požadovaných výsledků. Některé procesy pracují ve dvou stupních, z důvodu toho, že nové katalyzátory, které zajišťují úplné odsiření, vyžadují, aby surovina, která vstupuje do druhé fáze procesu, obsahovala již malé množství sloučenin síry (Matějovský, 2005).

První složka pro výrobu nafty, petrolej, se vyznačuje nízkým bodem tuhnutí, který může být až pod 50 °C, na rozdíl od ní druhá složka, plynný olej, má bod tuhnutí kolem 0°C (Smil, 2018).

U nafty rozlišujeme mezi takzvaným letním druhem motorové nafty a zimním druhem motorové nafty. Letní druh motorové nafty má bod tuhnutí kolem 0 °C a skládá se hlavně z plynového oleje. Zimní druh motorové nafty musí obsahovat velké množství petroleje (Hromádko, 2011).

Do motorové nafty se, na rozdíl od benzinů, běžně nepřidávaly kyslíkaté sloučeniny, výjimku tvořily pouze přípravky do 5 % metylesterů rostlinných olejů, které byly od roku 2004 povoleny EN 590 (Matějovský, 2005).

Přísady do paliv

Přísady se využívají ke zlepšení některých vlastností paliv. V případech, kdy nelze zlepšit kvalitu technologickými postupy, je užití přísad jedinou možností na zlepšení vlastností paliva či dosažení nadstandardní úrovně. Z tohoto faktu je patrné, že některé přísady je nutné do paliv přidávat již v průběhu výroby, aby bylo dosaženo vlastností vyžadovaných normou za co nejmenších nákladů. Další přísady se přidávají v průběhu distribuce, nebo těsně před použitím. V tomto případě se hovoří o takzvané povýrobní aditivaci (Matějovský, 2005; Hromádko, 2012).

Kvalita a složení automobilových benzinů a motorové nafty jsou stanoveny normami, které povolují, doporučují či požadují přidávání přísad to těchto paliv. Například v případech, kdy existuje riziko oddělení vody, je povinné přidat antikoroziční přísadu (Matějovský, 2005).

Přísady je nutné v jistých případech použít i pro získání požadovaných vlastností automobilového benzínu či motorové nafty, například pro dosažení dané stability benzinů z FCC či pro zvýšení vodivosti motorové nafty aj. Je doporučeno přidávat pravidelně či občasně detergentní přísady, které udržují palivovou soustavu a sací trakt motoru v čistém stavu. Tyto přísady se všeobecně doporučují přidávat do obou druhů paliv, tedy motorové nafty a automobilového benzínu (Lovink a Pine, 1990; Matějovský, 2005).

Chemické složení aditiv nesmí v současné době obsahovat kovy, jedinou výjimku tvoří přísady typu AVSRA. V České republice produkty typu AVSRA obsahují organickou sloučeninu draslíku (Matějovský, 2005).

Přísady přidávané při výrobě benzínu

V minulosti se pro zvýšení oktanového čísla používaly především olovnaté sloučeniny. V současné době je zakázáno přidávat do výroby jakékoliv přísady s obsahem olova, proto se aktuálně využívají antioxidanty, deaktivátory kovů a protikoroziční přísady, které jsou požadovány normou ČSN EN 228 (Matějovský, 2005; Vlček, 2006).

Přísady přidávané při výrobě nafty

Pro dosažení požadovaných nízkoteplotních vlastností se nejčastěji využívají modifikátory krystalické struktury parafínu. V případech, kdy motorová nafta obsahuje velké procento olefinů, je nutné použití antioxidantů a přísad, které potlačují tvorbu úsad v naftě při jejím skladování (Matějovský, 2005; Hromádka, 2012).

Do zimních a arktických druhů motorových naft se běžně používá přísada, která zlepšuje její mazivost. V poslední době se do motorové nafty z bezpečnostních důvodů přidává aditivum pro zlepšení elektrické vodivosti, čímž se omezuje možnost vzniku elektrostatického výboje při manipulaci. V průběhu skladování motorové nafty klesá hodnota vodivosti, z toho důvodu jsou požadavky na elektrickou vodivost nejednotné, a v průběhu výroby se také přidává větší množství dalších přísad (Matějovský, 2005; Hromádka, 2011).

4. Praktická část práce

4.1 Metodika

Na území České republiky, Polska a Bolívie bylo odebráno celkem 26 vzorků z různých čerpacích stanic. V České republice bylo odebráno 9 vzorků benzínu a 9 vzorků nafty, v Bolívii bylo odebráno 6 vzorků benzínu a v Polsku 1 vzorek benzínu a nafty. Seznam odebraných vzorků Z České republiky je zapsán v tabulce číslo 3.

Tab.č.3: Přehled čerpacích stanic

číslo	čerpací stanice	benzín	nafta	datum sběru
1	MS-OIL (Měchenice, Vltavská 248)	1B	1N	3.12. 2017
2	VS PETROL (Davle, K Pivovaru 302)	2B	2N	3.12. 2017
3	AVANTI PRAHA (Praha 5, Strakonická)	3B	3N	4.12. 2017
4	OMV (Praha 5, Strakonická)	4B	4N	4.12. 2017
5	POLSKO	5B	5N	
6	BENZINA (Praha 5, Strakonická)	6B	6N	22.1.2019
7	CS PROFI AUTO OIL (Praha 5, Zbraslav)	7B	7N	22.1.2019
8	ROBIN OIL (Praha Chuchle)	8B	8N	23.1.2019
9	PAP OIL (Štěchovice)	9B	9N	28.1.2019
10	MOL Česká republika (Praha 5, Zbraslav)	10B	10N	23.1.2019

V laboratoři se pracovalo se vzorky odebranými v České republice. Bylo pipetováno 1 ml od každého vzorku, ke kterému se následně přidalo 9 ml HNO_3 u všech vzorků proveden rozklad za vysokého tlaku a teploty.



Obr. č. 1: Vzorky benzínu 6B – 10B



Obr. č. 2: Vzorky nafty 6N-10N

4.1.1 Rozklad za vysokého tlaku a teploty

Objem vzorků, přidělená pozice vzorků při rozkladu, jsou uvedeny níže v tabulce číslo 4, 6, 8 a 10. Rozklad byl proveden standardizovanou metodou EPA3051A – 8. Rozklad za vysokého tlaku a teploty byl proveden ve třech krocích a každá sada vzorků se měřila třikrát. Průměrné výsledky z obou měření jsou uvedeny níže v tabulce číslo 5, 7, 9 a 11.

1. měření

Tab. č. 4: Vzorky benzínu a jejich řadí s přidělenými pozicemi

vzorek	1B	2B	3B	4B	5B
pozice	1	4	8	11	14
V _{vzorku} /ml	1	1	1	1	1
V HNO ₃ /ml	9	9	9	9	9
∑V/ml	10	10	10	10	10

Tab. č. 5: Rozklad benzínu za vysokého tlaku a teploty

BENZIN	1. krok	2. krok	3. krok
t/ °C	165	150	68
p/ bar	12,5	19,1	8,7
p/ Pa	1 250 000	1 910 000	870 000
čas/ min	5:30	4:30	12:36

Tab. č. 6: Vzorky nafty a jejich řadí s přidělenými pozicemi

vzorek	1N	2N	3N	4N	5N
pozice	1	4	8	11	14
V _{vzorku} /ml	1	1	1	1	1
V HNO ₃ /ml	9	9	9	9	9
∑V/ml	10	10	10	10	10

Tab. č. 7: Rozklad nafty za vysokého tlaku a teploty

NAFTA	1. krok	2. krok	3. krok
t/ °C	143	122	70
p/ bar	17,8	20	14,02
p/ Pa	1 780 000	2 000 000	1 402 000
čas/ min	5:30	4:30	7:03

2. měření

Tab. č. 8: Vzorky benzínu a jejich ředění s přidělenými pozicemi

vzorek	6B	7B	8B	9B	10B
pozice	1	2	3	9	10
V _{vzorku} /ml	1	1	1	1	1
V HNO ₃ /ml	9	9	9	9	9
∑V/ml	10	10	10	10	10

Tab. č. 9: Rozklad benzínu na vysokého tlaku a teploty

BENZIN	1. krok	2. krok	3. krok
t/ °C	168	166	70
p/ bar	12,2	17,7	8,23
p/ Pa	1 220 000	1 770 000	823 000
čas/ min	5:30	4:30	16:25

Tab. č. 10: Vzorky nafty a jejich ředění s přidělenými pozicemi

vzorek	6N	7N	8N	9N	10N
pozice	1	2	3	10	11
V _{vzorku} /ml	1	1	1	1	1
V HNO ₃ /ml	9	9	9	9	9
∑V/ml	10	10	10	10	10

Tab. č. 11: Rozklad nafty za vysokého tlaku a teploty

NAFTA	1. krok	2. krok	3. krok
t/ °C	110	97	70
p/ bar	10,6	11,4	6
p/ Pa	1 060 000	1 140 000	600 000
čas/ min	5:30	4:30	16:55



Obr. č. 3: Přidělené pozice



Obr. č. 4: Vzorčky po rozkladu za vysokého tlaku a teploty

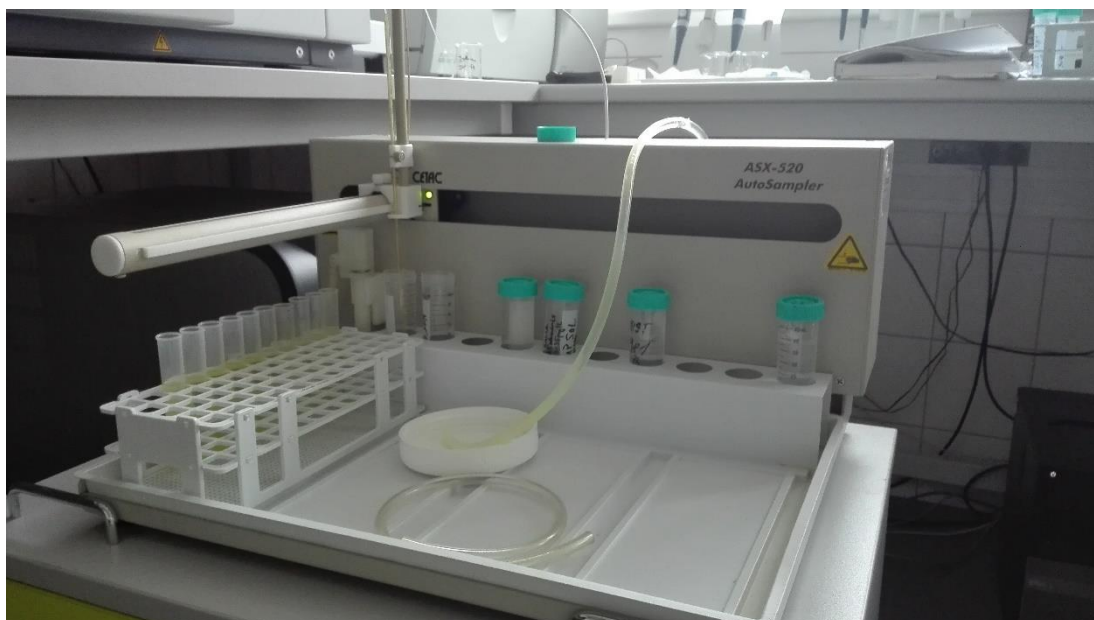
4.1.2 Stanovení koncentrace a izotopové složení

U takto rozložených vzorků a vzorků získaných z Bolívie byla následně zjištěna koncentrace olova - viz. tabulky 12 a 13.

Koncentrace Pb byla určena plazmovým hmotnostním spektrometrem (ICP MS, iCAP Q, Thermo Fisher ICP MS, iCAP Q, Thermo Fisher Scientific, Germany) za použití vodní kalibrační normy Certi – PUR (Merck, Německo), Pokles (drift) analytického signálu byl opraven pomocí In jako inertního standardu. Po změření koncentrace bylo zjištěno izotopové složení olova ve vzorcích benzínu a nafty z České republiky a Bolívie. Měřily se poměry olova $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ a $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ – údaje byly korigovány dle instrumentálního hmotnostního zkreslení.

Z průběžných výsledků byla provedena korekce. Korekce (oprava) byla provedena na základě standardní bracketingové techniky pomocí SRM NIST 981 (běžné olovo). Korigované výsledky vzorků jsou zapsány v tabulkách číslo 14 a 15.

$$\text{Korekce: } 1,147 \times (1,093 \div 1,082)$$



Obr. č. 5: Vzorky připravené na izotopovou analýzu

4.2 Výsledky

4.2.1 Koncentrace olova

V tabulce číslo 12 a 13 jsou zobrazeny koncentrace Pb naměřené u jednotlivých vzorků automobilových paliv (benzin, nafta) získaných z komerčně dostupných sítí benzinových stanic v České republice, Bolívii a Polska.

Tab. č. 12: Koncentrace olova ve vzorcích z ČR a Polska

vzorek – ČR	koncentrace Pb (mg/l)
BENZIN	
1B	0,552
2B	0,815
3B	0,358
4B	0,263
6B	0,027
7B	0,043
8B	1,582
9B	0,298
10B	0,089
vzorek – Polsko	koncentrace Pb (mg/l)
BENZIN	
5B	0,366
NAFTA	
1N	1,368
2N	1,823
3N	0,965
4N	0,343
5N	0,340
6N	0,009
7N	0,021
8N	0,067
9N	0,047
10N	0,017

Tab. č. 13: Koncentrace olova vzorcích z Bolívie

vzorek – Bolívie	koncentrace Pb (mg/l)
BENZIN	
1	0,0963
2	0,0991
3	0,0967
4	0,2517
5	0,2652
6	0,2838

4.2.2 Izotopové složení olova – korigované

V tabulce 14 a 15 jsou zobrazeny izotopové složení Pb naměřené u jednotlivých vzorků automobilových paliv (benzin, nafta) získaných z komerčně dostupných sítí benzinových stanic v České republice, Bolívii a Polska. U Polského vzorku benzínu nebylo možné změřit izotopové složení Pb, z důvodů příliš malého množství vzorku.

Tab. č. 14: Izotopové složení Pb v jednotlivých vzorcích z ČR a Polska

vzorek – ČR	$^{206}\text{Pb} / ^{207}\text{Pb}$	$^{208}\text{Pb} / ^{206}\text{Pb}$
BENZIN		
1B	1,159	2,103
2B	1,156	2,108
3B	1,157	2,106
4B	1,137	2,120
6B	1,202	2,054
7B	1,148	2,172
8B	1,141	2,122
9B	1,137	2,136
10B	1,144	2,124
vzorek – Polsko	$^{206}\text{Pb} / ^{207}\text{Pb}$	$^{208}\text{Pb} / ^{206}\text{Pb}$
BENZIN		
5B	-	-
NAFTA		
1N	1,159	2,108
2N	1,156	2,108
3N	1,155	2,109
4N	1,157	2,110
6N	1,125	2,109
7N	1,153	2,111
8N	1,156	2,111
9N	1,156	2,111
10N	1,154	2,101
vzorek – Polsko	$^{206}\text{Pb} / ^{207}\text{Pb}$	$^{208}\text{Pb} / ^{206}\text{Pb}$
NAFTA		
5N	1,157	2,109

Tab. č. 15: Izotopové složení Pb v jednotlivých vzorcích z Bolívie

vzorek – Bolívie	$^{206}\text{Pb} / ^{207}\text{Pb}$	$^{208}\text{Pb} / ^{206}\text{Pb}$
BENZIN		
1	1,155	2,371
2	1,152	2,113
3	1,152	2,116
4	1,155	2,103
5	1,155	2,104
6	1,150	2,118

4.2.3 Kovy

V tabulce číslo 16 je zobrazena koncentrace olova o ostatních kovů, za účelem porovnání.

Tab. č. 16: Koncentrace kovů ve vzorcích

Vzorek	Pb (mg/l)	Cr (mg/l)	Cu (mg/l)	Ni (mg/l)	V (mg/l)
1B	0,552	6,452	6,696	1,926	0,169
2B	0,815	8,397	8,101	3,006	0,160
3B	0,358	7,253	2,831	1,316	0,156
4B	0,263	7,918	1,854	1,558	0,135
5B	0,366	8,029	1,556	1,376	0,136
6B	0,027	6,349	0,097	0,065	0,358
7B	0,043	5,615	0,046	0,084	0,272
8B	1,582	5,476	0,483	0,081	0,276
9B	0,298	7,739	0,235	0,466	0,247
10B	0,089	7,292	0,099	0,126	0,322
1N	1,368	8,112	7,977	4,612	0,177
2N	1,823	9,718	29,949	8,923	0,140
3N	0,965	7,483	15,219	3,930	0,129
4N	0,343	16,196	2,008	4,491	0,138
5N	0,340	10,166	2,993	1,570	0,106
6N	0,009	4,388	0,032	0,080	0,794
7N	0,021	9,183	0,054	0,073	0,874
8N	0,067	5,986	0,010	0,047	0,647
9N	0,047	5,945	0,022	0,083	0,738
10N	0,017	0,081	0,013	0,000	0,142
Bolívie					
1	0,096	3,962	1,338	0,231	-
2	0,099	3,839	1,375	0,101	-
3	0,097	3,506	1,639	0,070	-
4	0,252	9,825	1,531	0,130	-
5	0,265	8,815	1,912	0,135	-
6	0,284	10,176	1,915	0,115	-

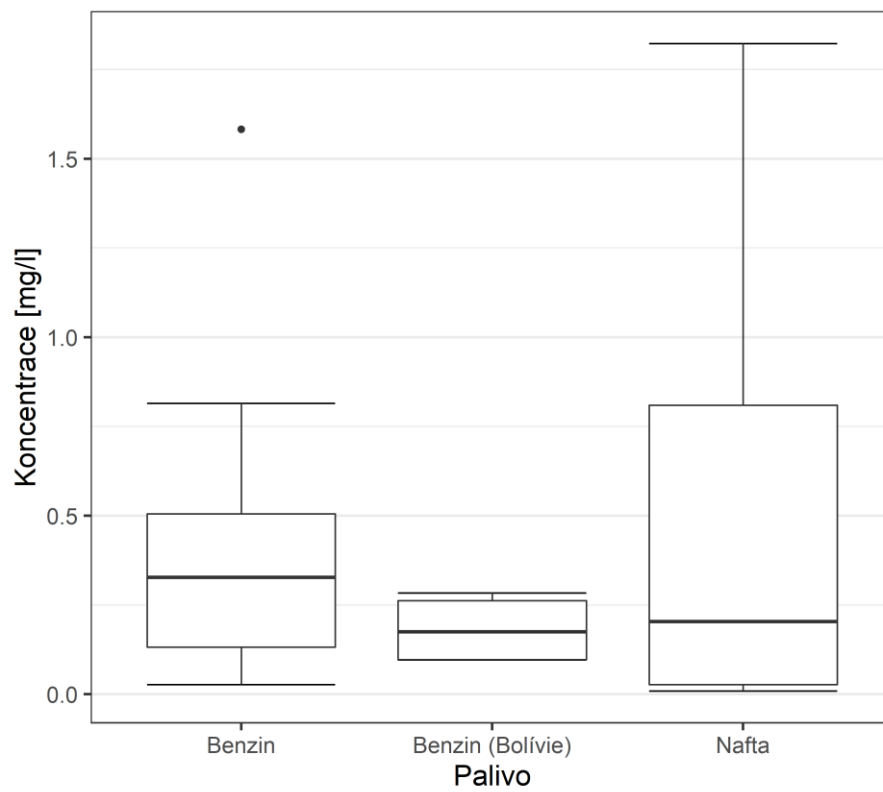
4.2.4 Statistika

Získané koncentrace a izotopové složení olova ve vzorcích bylo podrobeno statistickému testování. Tabulka č. 17 a obrázky 6,7 a 8 znázorňují výsledky.

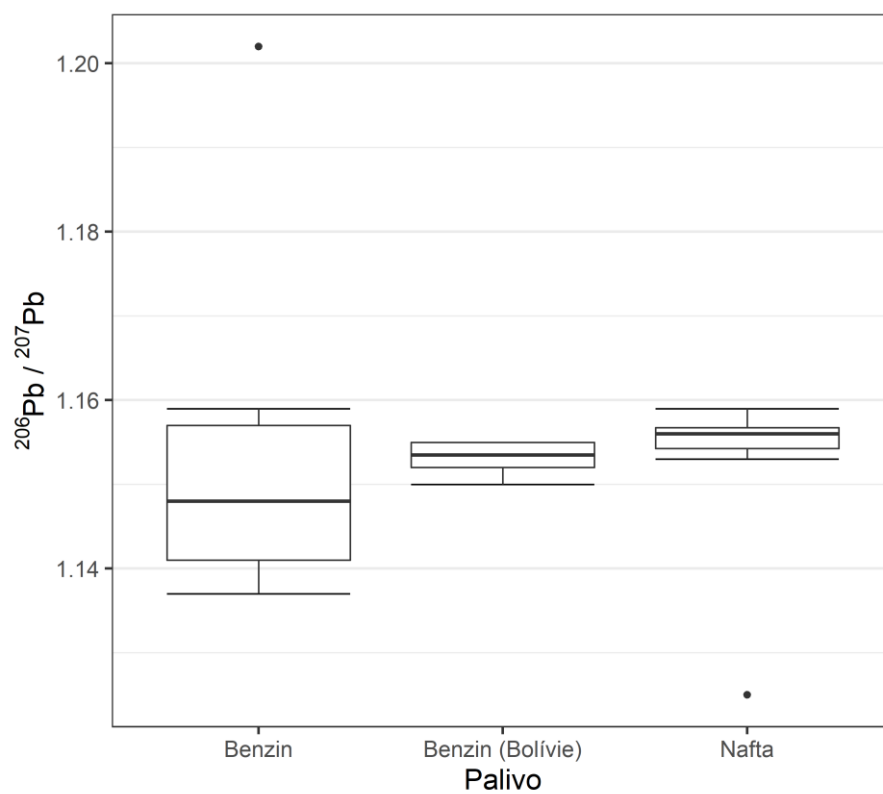
Tab. č. 17: Statistické testování

	test	chi – kvadrát	df	p
koncentrace Pb (mg/l)	Kruskal -Wallis	0,948	2	0,623
²⁰⁶ Pb / ²⁰⁷ Pb	Kruskal -Wallis	1,804	2	0,406
²⁰⁸ Pb / ²⁰⁶ Pb	Kruskal -Wallis	1,370	2	0,948

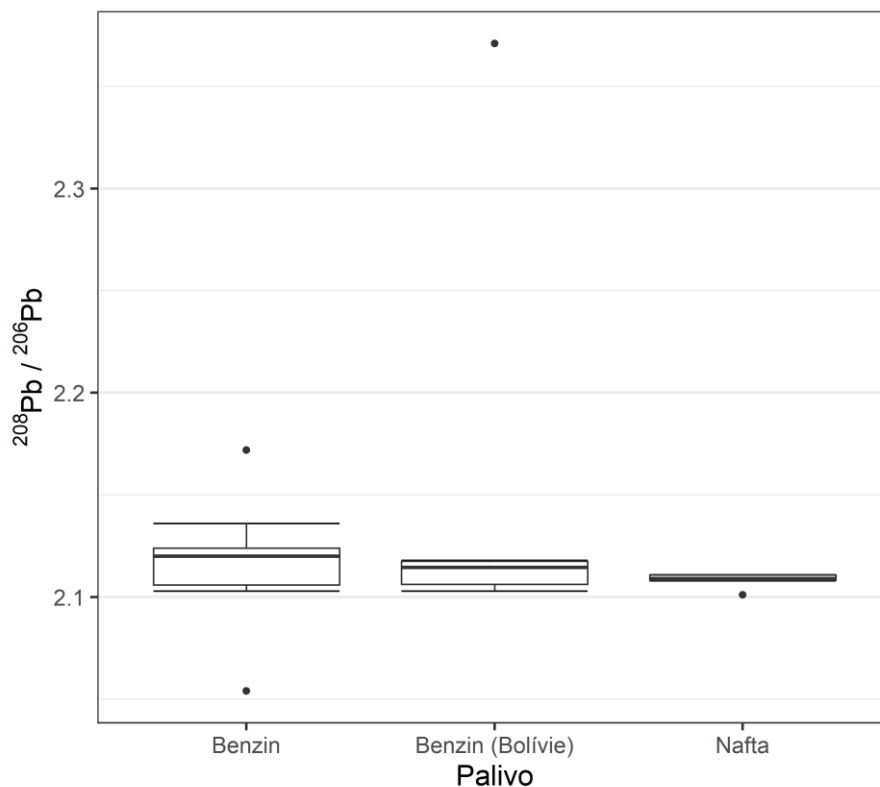
Jak je patrné na obrázku číslo 6, větší rozptyl hodnot koncentrací vykazuje nafta, nejmenší rozptyl je pak u vzorků benzínu z Bolívie. U vzorků benzínu z České republiky zaznamenáváme jednu odlehlou hodnotu. Tato hodnota reprezentuje 8B (Robin Oil). Na obrázku číslo 7 je znázorněna závislost izotopového složení ²⁰⁶Pb/²⁰⁷Pb na druhu paliva, z grafu je patrné, že největší rozptyl hodnot vykazuje benzin získaný z České republiky, naproti tomu rozptyly nafty z České republiky a benzínu z Bolívie jsou téměř totožné. Odlehlou hodnotou u benzínu z České republiky je vzorek 6B (Benzina), u nafty vzorek 6N (Benzina). Obrázek číslo 8 prezentuje závislost izotopového poměru ²⁰⁸Pb/²⁰⁶Pb/ v závislosti na druhu paliva, na rozdíl od předchozího izotopového poměru, má tento poměrně malý rozptyl u všech tří druhů paliv. Odlehlé hodnoty v grafu jsou vzorky 7B (CS Profi Auto Oil) a 6B (Benzina) u benzínu z České republiky, 10N (PAP Oil) u nafty z České republiky a vzorek číslo 1 u benzínu z Bolívie.



Obr. č. 6: Závislost měřené koncentrace na druhu paliva



Obr. č. 7: Závislost izotopového poměru $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ na druhu paliva



Obr. č. 8: Závislost izotopového poměru $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ na druhu paliva

4.3. Diskuze

Z tabulek 12 a 13 lze vyčíst, že interval koncentrace olova v automobilovém benzínu a motorové nafty se pohybuje v prvním případě od 0,027 mg/l do 1,582 mg/l, v druhém případě od 0,009 mg/l do 1,823 mg/l.

Nejvyšší koncentrace olova v automobilovém benzínu byla naměřena u vzorku číslo 8B (Robin Oil), nejnižší pak obsahoval vzorek 6B (Benzina). U motorové nafty bylo zjištěno, že nejvyšší koncentrace olova byla obsažena ve vzorku 2N (VS-Petrol), zatímco vzorek 6N (Benzina) vykazoval hodnoty nejnižší.

Lze konstatovat, že naměřené hodnoty jsou podlimitní vzhledem k hodnotám, které jsou stanoveny v právních normách upravující povolenou koncentraci olova v automobilových palivech. Dle Normy ČSN EN 228 koncentrace olova v automobilovém benzínu nesmí v České republice přesahovat 5mg/l, námi změřené hodnoty se pohybovaly v hodnotách maximálně do 1,823 mg/l. Je tak zjevné, že naměřené hodnoty nepřesahují maximální povolenou koncentraci ani v jednom případě. Obdobně je tomu i v případě vzorků benzínu z Bolívie, kde koncentrace jsou

stanoveny brožurou Bolivia-Completo, kde se uvádí, že hodnoty koncentrace olova musí být maximálně 13mg/l. Taktéž polské vzorky jsou v těchto ohledech vyhovující.

Porovnáním hodnot plynoucích z tabulek 12 a 13. je zjevné, že například rozdíl mezi nejvyšší koncentrací vzorku benzinu odebraného v ČR (vzorek 8B) a vzorku z Bolívie (vzorek 6) činí 1,298 mg/l, v případě opačných veličin – vzorek 6B a vzorek č. 1 Bolívie, činí rozdíl 0,069 mg/l.

V tabulkách 14 a 15 je uvedeno izotopové složení olova ve vzorcích. Vzorky benzinu odebraných v České republice vykazovaly poměr $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ v rozmezí od 1,137 do 1,202, pro $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ tomu bylo od 2,054-2,136. Nejvyšší poměr $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ byl zjištěn ve vzorku 6B (Benzina) a nejnižší ve vzorcích 4B (OMV) a 9B (PAP Oil). Izotopové složení $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ bylo nejvyšší ve vzorku 9B (PAP Oil) a nejnižší v 6B (Benzina).

Nafta vykazovala izotopové složení $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ v rozmezí od 1,125 do 1,159, přičemž nejvyšší hodnota byla naměřena u vzorku 1N (MS- Oil) a hodnota nejnižší u 6N (Benzina). Z tabulky dále vyplývá, že poměr $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ je 2,101-2,111, kdy nejvyšší hodnoty shodně vykazaly vzorky 7N (CS Profi Auto Oil), 8N (Robin Oil) a 9N (PAP Oil), a nejnižší pak vzorek 10N (MOL ČR).

Z hodnot uvedených v tabulce číslo 15 pro Bolívii plyne, že izotopové složení benzinu $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ vykazuje hodnoty od 1,150 až 1,155, pro $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 2,103 až 2,371.

Rozdíly v izotopovém složení mezi vzorky z ČR a Bolívií se nijak významně neliší, jak lze zjistit z přiložených tabulek číslo 14, 15 a z provedeného statistického výpočtu, který potvrdil jejich statistickou rozdílovou nevýznamnost.

Porovnáme-li hodnoty uvedené v tabulkách číslo 14 a 15 s literaturou, je možno zjistit následující:

Xiangyang a kol. (2017) uvádí, že v Čínské lidové republice se izotopové složení automobilových paliv pohybuje v případě $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ od 1,089 do 1,175, $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 2,079-2,204. Tyto hodnoty jsou v porovnání s Českou republikou nižší v případě $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$, a vyšší u poměru $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$. Peng (2016) ve svém článku uvádí hodnoty bezolovnatého benzinu na Tchaj-wanu, kde se jeho izotopové složení v průměru pohybuje v následujících hodnotách: $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ 1,148 a $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 2,427, které také korespondují s hodnotami v ČR. Cloquet a kol. (2006) při svém zkoumání lišejníků ve Francii porovnával hodnoty izotopů olova v lišejnících s hodnotami v benzinech, které pro izotopy $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ činily 1,098-1,168, což je v rozporu s hodnotami, které uvedli Monna a kol. (1997), který dospěl k průměrné

hodnotě $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ 1,084. V téže studii jsou dále uvedeny průměrné hodnoty naměřené v jižní části Anglie, které jsou pro $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ v průměru 1,067. Shora uvedené hodnoty jsou tak v porovnání s hodnotami ze vzorků odebraných v ČR i v Bolívii nižší.

Wan a kol. (2006) prezentují výsledky dlouhodobé studie provedené v letech 1994-2001 v čínském městě Tianjanu na 123 vzorcích aerosolů znečištěných automobilovou dopravou. Bylo zjištěno, že během zkoumaných let roste podíl $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ a obecně v létě je tento podíl nižší než v zimě. I v tomto případě naměřené hodnoty $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ 1,150-1,169 a $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 2,092-2,173 korespondují s naměřenými hodnotami pro ČR a Bolívii. Zheng a kol. (2003) zkoumali PM10 částice v Šanghaji, přičemž došli k závěru, že vysoká koncentrace olova zůstává ve vzduchu i po zákazu používání olovnatých benzinů. Izotopové složení ve vzdušných částicích činí průměrně $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ 1,161, $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ 2,106. Ve srovnání s izotopovým složením výfukových plynů, které je v průměru $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ 1,166 a $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 2,145 je zřejmé, že hodnoty izotopů u vzdušných částic jsou nižší, tedy olovo z automobilových paliv není již hlavní součástí znečištění ovzduší. Je tedy zjevné, že hodnoty naměřené v Čínské lidové republice jsou obdobné jako hodnoty naměřené v České republice i Bolívii.

Caurant (2006) při zkoumání kostí malých kytovců, s cílem vyhodnotit toxikologické riziko olova v evropských vodách, zjistil, že izotopové složení $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ se pohybuje v rozmezí 1,104-1,271 a $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 2,264-2,503. Závěrem je uvedeno, že na hodnoty poměru izotopů nemá vliv geografie, nýbrž věk kytovců, přičemž u mladších jedinců byly změřené hodnoty nižší než u starších jedinců, z čehož dovodil pozitivní dopad zákazu olovnatého benzínu.

Shotyk a kol. (2002) prováděl výzkum izotopového složení na rašeliništi v pohoří Jura ve Švýcarsku. Bylo naměřeno průměrné izotopové složení $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ 1,254, což je hodnota srovnatelná s hodnotami naměřenými u bezolovnatého benzínu.

Chrastný a kol. (2018) v rámci studie provedené v Norsku, zaměřené na bezolovnatý benzin jako významný zdroj emisí olova, konstatovali, že naměřené průměrné hodnoty $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ 1,098 a $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 2,060 svědčí v závěru o tom, že bezolovnatý benzin je i v současné době nepochybným zdrojem olova. Obě průměrné hodnoty jsou však nižší než průměrné hodnoty v ČR.

Komárek a kol. (2008) a Xiangyang a kol. (2017) shodně konstatují, že izotopové složení rudy odráží složení olovnatého benzínu. Hansmann a Köppel, (2000) uvádějí, že izotopy $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ které se běžně vyskytují u rud Pb na celém světě krom

Austrálie, se pohybuje mezi 1,190-1,250. Komárek a kol. (2008) po provedené analýze rud dospěli k závěru, že zavedením evropského olovnatého benzinu kolem roku 1945 mělo za následek velký pokles poměru $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ u atmosférického olova. Izotopové složení olovnatého benzinu bylo do jisté míry závislé na ekonomických faktorech, jimiž jsou například dostupnost a cena rud Pb.

Výskyt olova v automobilových palivech je diskutabilní téma, Blažek a Rábl (2006) konstatují, že olovo jako takové se přirozeně nevyskytuje v ropném ložisku, tedy k případné kontaminaci paliv olovem dochází pouze v průběhu zpracování ropy či následného uskladnění paliva, v místech předchozího uskladňování tehdejších paliv s povoleným množstvím olova v nich obsažených. V novější publikaci Smil (2018) tvrdí, že kromě dominantních uhlovodíkových homologů a neuhlovodíkových složek obsahují některé druhy surové ropy i poměrně vysoký stopový obsah hliníku a kovů, tedy mědi, chromu, niklu, vanadu a olova.

Dle výsledku vlastního porovnání získaných hodnot uvedených v tabulce číslo 16 se domnívám, že u vzorků, jejichž hodnota olova je vyšší a zároveň hodnoty ostatních kovů se výrazně neliší od hodnot u ostatních vzorků, byl zdrojem olova, jak možný přirozený výskyt, tak i případné znečištění v průběhu výroby či uskladnění. Tímto nelze vyloučit ani potvrdit ani jednu shora uvedených variant, naopak se nabízí možnost, že za určitých podmínek mohou platit obě, v některých případech i obě zároveň.

5. Závěr

Hlavním cílem diplomové práce bylo zjistit koncentraci a izotopové složení olova ve vzorcích automobilových paliv z komerčně dostupných benzinových stanic v České republice, ve vzorcích benzinu z Bolívie a Polska. Bylo odebráno celkem 16 vzorků benzinu (9 vzorků pochází z České republiky, 6 vzorků získaných z Bolívie a 1 vzorek z Polska). Vzorků nafty bylo odebráno celkem 10 (9 z České republiky a 1 z Polska).

Na základě provedené analýzy vzorků bylo zjištěno, že vzorky paliv z České republiky, Bolívie a Polska splňují platné normy týkající se povolené koncentrace olova v automobilových palivech. Nebyly zjištěny signifikantní rozdíly v izotopovém poměru olova ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$; $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$) mezi analyzovanými vzorky. Zjištěné výsledky korespondují i se závěry uvedených v odborné literatuře.

Ze zkoumaných vzorků benzinu z ČR vyplynul větší rozptyl výsledných hodnot izotopů, zatímco u nafty byl tento rozptyl menší.

Izotopy olova se v současné době vyskytují ve všech složkách životního prostředí. I když jsou hodnoty koncentrace olova nízké, pohybují se v jednotkách mg/l, nelze tento stav podceňovat, neboť spotřeba fosilních paliv, i přes jejich negativní dopad na životní prostředí, je aktuálně stále vysoká. Například v roce 2001 bylo v České republice zakázáno užívat olovnatý benzin, nicméně stopové množství olova bylo nalezeno i v aktuálně používaném bezolovnatém benzínu, přičemž kromě přirozeného výskytu olova v surové ropě je možná i kontaminace bezolovnatého benzinu v průběhu jeho výroby či skladování v nádržích užitých dříve ke uchování právě olovnatého benzinu. Vzhledem k tomu nemůžeme v současné době automobilová paliva zcela vyloučit jako možný zdroj kontaminace všech složek životního prostředí olovem.

6. Zdroje

6.1 Odborné publikace

- Alsadi H.N., 2018: *Elements of petroleum science*. Partridge Singapore, Bloomington, 184 s.
- Bencko V., Cikrt M., Lener J. 1984: *Toxické kovy v pracovním a životním prostředí člověka*. Avicenum, Praha, 263 s.
- Bencko V., Cikrt M., Lener. J., 1995: *Toxické kovy v životním a pracovním prostředí člověka*. Grada, Praha, 282 s.
- Blažek J., Rábl V., 2006: *Základy zpracování a využití ropy*. VŠCHT, Praha, 254 s.
- Bollhöfer A., Rosman K., 2001. *Isotopic source signatures for atmospheric lead: the Northern Hemisphere*. *Geochim Cosmochim Acta*, 1727–40.
- Bordenave M.L., 1993: *Applied petroleum geochemistry*. Editions Technip, Paris, 524 s.
- Caroli S., Alimonti A., Coni E., Petrucci F., Senofonte O. and Violante N., 1994: *Critical Reviews in Anal. Chem.*, New York, 363 s.
- Casas F., Sergio J., Sordo J., 2006: *Lead: chemistry, analytical aspects, environmental impact and health effects*. Boston: Elsevier, 353 s.
- Caurant F., Aubail V., Lahaye V. a kol., 2006: *Lead contamination of small cetaceans in European waters – The use of stable isotopes for identifying the sources of lead exposure*. *Marine Environmental Research*, 131-148 s.
- Cloquet C., Carignan J., Libourel G., 2006: *Atmospheric pollutant dispersion around an urban area using trace metal concentrations and Pb isotopic compositions in epiphytic lichens*. *Atmospheric Environment*, 14 s.
- Cunningham K., 2008: *Gasoline*. Cherry Lake Pub., Michigan, 32 s.

- Hladíková J., 1988: *Základy geochemie stabilních izotopů lehkých prvků*. Univerzita J. E. Purkyně, Brno, 96 s.
- Hansmann W, Köppel V., 2000: *Lead isotopes as tracers of pollutants in soils*. Chem Geol. 171,123–44.
- Hromádko J., 2011: *Spalovací motory: komplexní přehled problematiky pro všechny typy technických automobilních škol*. Grada, Praha, 200 s
- Hromádko J., 2012: *Speciální spalovací motory a alternativní pohony: komplexní přehled problematiky pro všechny typy technických automobilních škol*. Grada, Praha, 160 s.
- Chrastný V., Šillerová H., Vítková M. a kol., 2018: *Unleaded gasoline as a significant source of Pb emissions in the Subarctic*. Chemosphere. 193, 230-236.
- Jelínek E., Košler J., Pačesová M., 1997: *Základy izotopové geologie a geochronologie: Radiogenní izotopy*. Karolinum, Praha, 114 s.
- Kitman, J. L., 2000: *The secret history of lead*. The Nation, New York, 270(11), 11-11.
- Komárek, M., Ettler, V., Chrastný, V., Mihaljevič, M., 2008. Lead isotopes in environmental sciences: a review. Environ. Int. 34, 562-577.
- Laik S., 2018: *Offshore petroleum drilling and production*. CRC Press, Boca Raton, 648 s.
- Landa S., 1951: *Paliva a jejich použití*. Průmyslové vydavatelství, Knižnice chemického průmyslu, Praha, 366 s.
- Ldai, 2008: *Voluntary Risk Assessment Report On Lead and some Inorganic Lead Compounds (VRAR)*. Human health section. Final draft. City, 829 s.

- Lovink H. J., Lloyd A. P. 1989: *The hydrocarbon chemistry of FCC naphtha formation: proceedings of the Symposium of the Division of Petroleum Chemistry*. Inc., American Chemical Society, Miami, Florida, 238 s.
- Matějovský V., 2005: *Automobilová paliva*. Grada, Praha, 228 s.
- Monna, F., Lancelot, J., Lewis, J.T., 1997: *Pb isotopic composition of airborne particulate material from France and the southern United Kingdom: implications for Pb pollution sources in urban areas*. *Environmental Science and Technology* 31, 2277–2286.
- Neumann J., 2007: *Praga V3S: historie, vojenská provedení, nástavby, modernizace*. Grada, Praha, 146 s.
- Pauer V., 2011: *Vývoj konstrukce závodních vozů: vše podstatné z historie techniky formulových vozů*. Grada, Praha, 355 s.
- Remek B., 2012. *Automobil a spalovací motor: historický vývoj*. Grada, Praha, 160 s.
- Shiel A. E., Weis D., Cossa D., Orians K.J., 2013: *Determining provenance of marine metal pollution in French bivalves using Cd, Zn and Pb isotopes*. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 155-167.
- Shotyk W., Weiss D., Heisterkamp M., Cheburkin A.K., Appleby P. G., Adams F. C., 2002: *New Peat Bog Record of Atmospheric Lead Pollution in Switzerland: Pb Concentrations, Enrichment Factors, Isotopic Composition, and Organolead Species*. *Environmental Science & Technology*. 36(18), 3893-3900.
- Skoog D. A., Holler F. and Nieman T. A. [eds.], 1992. *Principles of Instrumental Analysis*. Philadelphia, Saunders College Publishing, 700 s.
- Smil V., 2018. *Ropa: průvodce pro začátečníky*. Kniha Zlín, Praha, 272 s.

- Šesták J., Strnad Z., Tříška A., 1993: *Speciální technologie a materiály*. Academia, Praha, 672 s.
- Veysseyre A., Bollhöfer A., Rosman K., Ferrari C., Boutron C., 2001: *Tracing the origin of pollution in French Alpine snow and aerosols using lead isotopic ratios*. Environ Sci Technol, 4463–9.
- Vlk F., 2006: *Paliva a maziva motorových vozidel*. Nakladatelství František Vlk, Brno, 376 s.
- Wang W., Liu X., Zhao L., Guo D., Tian X., Adams F., 2006: *Effectiveness of leaded petrol phase-out in Tianjin, China based on the aerosol lead concentration and isotope abundance ratio*. Science of The Total Environment, 175-187.
- Wang L. K., Chen J. P., Yung-Tse H., Nazih K. S., 2009: *Heavy metals in the environment*. CRC Press, Advances in industrial and hazardous wastes treatment series, London, 516 s.
- XiangYang B., Zhong-Gen L, Shu-Xiao W., Lei Z., Rui XU, Jin-Ling L., Hong-Mei Y. a Ming-Zhi G., 2017: *Lead Isotopic Compositions of Selected Coals, Pb/Zn Ores and Fuels in China and the Application for Source Tracing*, Environmental Science & Technology, 51(22), 13502-13508.
- Zheng J., Tan M., Shibata Y., Tanaka A., Li Y., Zhang Y., Shan Z., 2004: *Characteristics of lead isotope ratios and elemental concentrations in PM10 fraction of airborne particulate matter in Shanghai after the phase-out of leaded gasoline*. Atmospheric Environment, 38(8), 1191-1200.

6.2 Legislativní zdroje

- ČSN EN 228. *Motorová paliva – Bezolovnaté automobilové benziny – Technické požadavky a metody zkoušení*. Praha, 2010, 2 s.
- Vyhláška č. 133/2010 Sb., *o požadavcích na pohonné hmoty, o způsobu sledování a monitorování složení a jakosti pohonných hmot a o jejich evidenci (vyhláška o jakosti a evidenci pohonných hmot)*. Praha, 2010., 17 s.

6.3 Internetové zdroje

- Ministerstvo průmyslu a obchodu České republiky, 2016 [online]. MPO [cit. 1.2. 2019]. Dostupné z https://www.mpo.cz/assets/cz/energetika/statistika/ropa-ropne-produkty/2017/10/Zprava_Ropa2016_rok.pdf

6.4 Ostatní zdroje

- ECHA, 2011. *Background document to the opinions on the Annex XV dossier proposing restrictions on lead and its compounds in jewellery*, European Chemicals Agency.
- ECHA, 2013. *Background document to the Opinion on the Annex XV dossier proposing restrictions on lead and its compounds in articles intended for consumer use*. European Chemicals Agency.
- ECHA, 2014. *Background document to the Opinion on the Annex XV dossier proposing restrictions on lead and its compounds in articles intended for consumer use*. European Chemicals Agency.
- Příručka Bolivia – Completo, 2013 [online]. Afeevas [cit. 2.2. 2019]. Dostupné z http://www.afeevas.org.br/downloads/Livreto_2013/Ingles/Bolivia_COMPLETO.pdf