

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ
ÚSTAV CHEMIE A TECHNOLOGIE OCHRANY ŽIVOTNÍHO
PROSTŘEDÍ

FACULTY OF CHEMISTRY
INSTITUTE OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY OF ENVIRONMENTAL PROTECTION

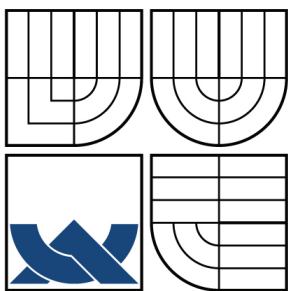
VLIV INTENZITY DOPRAVY A METEOROLOGICKÝCH PODMÍNEK NA
ZNEČIŠTĚNÍ OVZDUŠÍ

DIPLOMOVÁ PRÁCE
MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE
AUTHOR

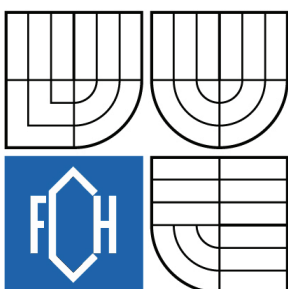
Bc. IVANA VOJTĚCHOVÁ

BRNO 2009



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA CHEMICKÁ

ÚSTAV CHEMIE A TECHNOLOGIE OCHRANY
ŽIVOTNÍHO PROSTŘEDÍ

FACULTY OF CHEMISTRY

INSTITUTE OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY OF
ENVIRONMENTAL PROTECTION

VLIV INTENZITY DOPRAVY A METEOROLOGICKÝCH PODMÍNEK NA ZNEČIŠTĚNÍ OVZDUŠÍ

INFLUENCE OF TRAFFIC VOLUME AND METEOROLOGICAL CONDITIONS ON THE AIR
POLLUTION

DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

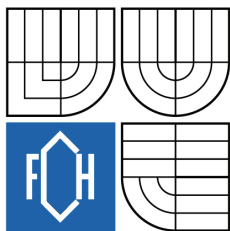
Bc. IVANA VOJTĚCHOVÁ

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

DOC. ING. VLADIMÍR ADAMEC, CSC.

BRNO 2009



Zadání diplomové práce

Číslo diplomové práce:	FCH-DIP0336/2008	Akademický rok: 2008/2009
Ústav:	Ústav chemie a technologie ochrany životního prostředí	
Student(ka):	Bc. Ivana Vojtěchová	
Studijní program:	Chemie a technologie ochrany životního prostředí (N2805)	
Studijní obor:	Chemie a technologie ochrany životního prostředí (2805T002)	
Vedoucí diplomové práce:	doc. Ing. Vladimír Adamec, CSc.	
Konzultanti diplomové práce:	doc. Ing. Josef Čáslavský, CSc.	

Název diplomové práce:

Vliv intenzity dopravy a meteorologických podmínek na znečištění ovzduší

Zadání diplomové práce:

Práce přispěje k prohloubení znalostí problematiky znečištění ovzduší dopravou. Na základě získaných a vyhodnocených výsledků budou navržena opatření ke snížení emisní zátěže z dopravy přispívající ke zlepšení kvality ovzduší.

Doprava obecně

Spalovací a nespalovací procesy

Škodliviny emitované dopravou

Pevné částice

Oxid uhelnatý

Oxidy dusíku

Polyaromatické uhlovodíky

Zdravotní rizika škodlivin z dopravy

Meteorologické podmínky a jejich vliv na kvalitu ovzduší (mokrý deponice, teplota, povětrnostní podmínky)

Terenní měření na vybraných lokalitách (Brno, Ostrava)

Srovnání výsledků s některou z pozadových oblastí (Košetice)

Návrh opatření ke snížení emisní zátěže z dopravy přispívající ke zlepšení kvality ovzduší

Termín odevzdání diplomové práce: 22.5.2009

Diplomová práce se odevzdává ve třech exemplářích na sekretariát ústavu a v elektronické formě vedoucímu diplomové práce. Toto zadání je přílohou diplomové práce.

Bc. Ivana Vojtěchová
Student(ka)

doc. Ing. Vladimír Adamec, CSc.
Vedoucí práce

doc. Ing. Josef Čáslavský, CSc.
Ředitel ústavu

V Brně, dne 1.10.2008

doc. Ing. Jaromír Havlica, DrSc.
Děkan fakulty

ABSTRAKT

Nesporný vliv na kvalitu ovzduší má i doprava, jejíž intenzita rok od roku narůstá. Řešení uvedené problematiky bude zaměřeno především na lokality zatížené dopravou ve městech. Zde bude hodnocen příspěvek dopravy ke zvýšeným hodnotám znečištění ovzduší s přihlédnutím k meteorologickým podmínkám. Jako srovnávací lokality budou vybrány pozadové oblasti dle kategorizace ČHMÚ. Sledovány budou již vedle zmíněných meteorologických podmínek rovněž škodliviny emitované dopravou jako jsou pevné částice, oxidy dusíku a oxid uhelnatý.

ABSTRACT

Transport, whose intensity year by year increase, has assuredly influence on air quality. This issue solution will be focused especially on localities burden with transport in urban areas. The contribution of transport to increased values of air pollution will be evaluated with regards to meteorological conditions. Background stations from Czech Hydrometeorological Institute categorization will be chosen such as comparative sites. Pollutants emitted from traffic such as particulate matter, nitrogen oxides and carbon monoxide will be observed except meteorological conditions.

KLÍČOVÁ SLOVA

doprava, emise, ovzduší, pevné částice, oxidy dusíku, oxid uhelnatý, meteorologické podmínky

KEY WORDS

transport, emissions, ambient air, particulate matter, nitrogen oxides, carbon monoxide, meteorological conditions

VOJTĚCHOVÁ, I. *Vliv intenzity dopravy a meteorologických podmínek na znečištění ovzduší*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2009. 87 s. Vedoucí diplomové práce doc. Ing. Vladimír Adamec, CSc.

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci vypracovala samostatně a že všechny použité literární zdroje jsem správně a úplně citovala. Diplomová práce je z hlediska obsahu majetkem Fakulty chemické VUT v Brně a může být využita ke komerčním účelům jen se souhlasem vedoucího diplomové práce a děkana FCH VUT.

.....
(podpis studenta)

PODĚKOVÁNÍ

Chtěla bych poděkovat doc. Ing. Vladimíru Adamci, CSc., RNDr. Jiřímu Huzlíkovi a doc. Ing. Josefu Čáslavskému, CSc. za připomínky, rady a čas věnovaný konzultacím při zpracovávání této diplomové práce.

OBSAH

OBSAH	5
ÚVOD	7
1. TEORETICKÁ ČÁST	8
1.1. Znečištění ovzduší dopravou	8
1.1.1. Primární znečištění	8
1.1.2. Sekundární znečištění	8
1.1.2.1 Smog londýnského typu	9
1.1.2.2 Smog los-angeleského typu	9
1.1.2.3 Kyselá dešť	10
1.2. Spalovací procesy automobilů	10
1.2.1. Zážehové motory	12
1.2.2. Vznětové motory	12
1.2.3. Opatření ke snížení emisí	13
1.3. Nespalovací procesy	14
1.4. Charakteristika škodlivin produkovaných dopravou	15
1.4.1. Oxidy dusíku	15
1.4.2. Oxid uhelnatý	16
1.4.3. Pevné částice	17
1.4.3.1 Částice hrubé frakce	18
1.4.3.2 Částice jemné frakce	18
1.4.4. Polyaromatické uhlovodíky	18
1.5. Zdravotní rizika škodlivin z dopravy	23
1.5.1. Zdravotní účinky oxidů dusíku	27
1.5.2. Zdravotní účinky oxidu uhelnatého	27
1.5.3. Zdravotní účinky pevných částic	28
1.5.4. Zdravotní účinky polyaromatických uhlovodíků	29
1.6. Meteorologické podmínky a jejich vliv na kvalitu ovzduší	31
1.6.1. Teplota	31
1.6.2. Vlhkost vzduchu	32
1.6.3. Vítr	32
1.6.4. Atmosférická depozice	33
1.7. Metody analýzy PAU s využitím GC/MS	34
1.7.1. Plynová chromatografie	34
1.7.2. Hmotnostní spektrometrie	35
2. CÍL PRÁCE	37
3. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	38
3.1. Použité chemikálie a standardy	38
3.2. Zařízení pro odběr a přípravu vzorků	38
3.3. Přístrojové zařízení pro analýzu	39
3.4. Pracovní postupy	40
3.4.1. Odběr vzorku	40
3.4.2. Vážkové stanovení obsahu částic v ovzduší	41
3.4.3. Extrakce odběrového media	41
3.4.4. Zakoncentrování pomocí koncentrátoru Turbovap	42
3.4.5. Příprava zahuštěných extraktů na chemickou analýzu	42

3.4.6.	Analýza na GC/MS	43
4.	VÝSLEDKY A DISKUSE.....	44
4.1.	Charakteristika vybraných lokalit	44
4.1.1.	Brno – střed, ulice Kotlářská.....	44
4.1.2.	Brno – Tuřany	44
4.1.3.	Košetice	45
4.2.	Hodnocené období.....	46
4.3.	Meteorologická data.....	46
4.4.	Stanovení podílu pevné frakce	47
4.5.	Stanovení oxidů.....	51
4.6.	Stanovení polyaromatických uhlovodíků.....	58
5.	ZÁVĚR.....	62
6.	SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ	63
7.	SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK	66
8.	SEZNAM PŘÍLOH.....	68
9.	PŘÍLOHY.....	69

ÚVOD

Doprava je oblastí, která je pro společnost nenahraditelná, automobilová doprava v současnosti hraje hlavní úlohu v přepravě osob a nákladů na krátké a střední vzdálenosti. Požadavky na dopravu se neustále zvyšují, cestování automobilem se stalo každodenní samozřejmostí řešící přepravu pro miliony lidí na celé planetě, počty osobních, dodávkových a těžkých nákladních vozidel se neustále zvyšují a tento trend lze očekávat i do budoucna. V silniční dopravě převládá jako dopravní prostředek automobil, který ve velké míře zatěžuje životní prostředí vysokým množstvím produkovaných škodlivin. Místy nejintenzivnějšího provozu motorových vozidel jsou velká města, která jsou dopravním uzlem komunikací a zároveň místem pobytu velkého počtu lidí. Důsledkem je silné dopravní zatížení v místech křižovatek a významných silničních tahů. Po vstupu do EU a odstranění celních bariér se zvýšil podíl nákladní dopravy, připojení k Schengenské dohodě uvolnilo dopravu osobní.

Rostoucím počtem automobilů se zvyšuje množství výfukových plynů a objem škodlivin vypouštěných do ovzduší. Ty velkou měrou ovlivňují různé typy receptorů, ke kterým lze zařadit zdravotní stav lidské populace, ekosystémy, horniny, materiály, konstrukce i stavby. Emise z automobilové dopravy ovlivňují stav všech složek životního prostředí - ovzduší, vody, půdy i bioty. Do těchto složek se chemické látky dostávají přímo, pokud se nacházejí v blízkém okolí zdroje, nebo prostřednictvím meteorologických jevů jako jsou vítr, déšť a následný spád. Emise mohou takto putovat i na velké vzdálenosti a působit ve složkách, které nebyly dopravou ovlivněny primárně. Prokazatelný negativní vliv automobilové dopravy na životní prostředí a zdraví člověka není způsoben pouze emisemi škodlivin, nepříznivě také působí zvýšená hluchost, vibrace, zábor půdy – často zemědělské, zvýšená nehodovost, posypové materiály, zvýšená prašnost atd.

Vliv dopravy a hlavně vliv automobilových emisí je sledován především v oblasti ovzduší. Sledován je celkový mechanismus škodlivého působení, toxicita, reaktivita v atmosféře a poměrné zastoupení škodlivin ve výfukových plynech. Zjišťovány jsou přímé důsledky zatížení ovzduší, a také odhad celkového množství znečišťujících látek. Do odhadu množství emisí ze spalovacích motorů je vedle individuální a hromadné přepravy osob nebo zboží zahrnut také provoz dalších mobilních prostředků, jako jsou zemědělské a lesní stroje, stavební technika, armádní vozidla apod. Odhaduje se, že emise z motorové dopravy ve městech je desetinásobná oproti emisím vzniklých z jiných zdrojů (průmysl, topení) a až stonásobná oproti emisím v oblastech mimo město [1].

1. TEORETICKÁ ČÁST

1.1. Znečištění ovzduší dopravou

Znečištění ovzduší je definováno jako přítomnost chemických látek s určitými negativními charakteristikými vlastnostmi v ovzduší, a to po dobu, kdy tyto látky mohou být nebezpečné pro rostliny, živočichy nebo člověka [2]. Znečišťující látky se podle vzniku dělí na primární a sekundární. Primární znečištění zahrnuje procesy a děje, kde se látky dostávají do ovzduší přímo a beze změn, k sekundárnímu znečištění dochází v důsledku vzájemného působení mezi dalšími sloučeninami v atmosféře, nebo různými druhy energií [3].

Znečištění ovzduší ve městech je velkou měrou způsobeno dopravními emisemi; ve městech bývá zvýšený provoz osobních a často i nákladních automobilů, řadí se sem i autobusová městská doprava. Silniční doprava se podílela v roce 2006 na emisích NO_x 32 %, těžkých organických látek 23 %, prachových částic frakce PM_{10} 33 % a jemného polétavého prachu frakce $\text{PM}_{2.5}$ dokonce 46 % [4].

1.1.1. Primární znečištění

Doprava má na primární znečištění ovzduší významný vliv; výfukové plyny ze spalovacích procesů představují směsi skládající se z více než 100 látek. Sledovány jsou ty, které převažují v množství nebo negativním vlivu na životní prostředí a zdraví člověka.

Na jedno vozidlo připadá cca 1 t vyprodukovaných škodlivin ročně, z toho cca 70 kg tvoří oxid uhelnatý (CO), 100 kg nespálené uhlovodíky (HC) a 35 kg oxidy dusíku (NO_x) [5], zbytek tvoří polycyklické aromatické uhlovodíky (PAU), plyny přispívající ke skleníkovému efektu - oxid uhličitý (CO_2) a především oxid dusný (N_2O), další látky jako alifatické, aromatické a heterocyklické uhlovodíky, aldehydy, fenoly, ketony, dehet a saze. Vlivem zavedení automobilových třicestných katalyzátorů dochází k uvolňování platiny (Pt) a platinových kovů paladium (Pd) a rhodium (Rh) [6, 7]. Důležitou složkou emisí z dopravy jsou také pevné částice (PM), kterým je v poslední době z důvodu vzrůstajícím obsahům v ovzduší především velkých měst a jejich negativním vlivům na zdraví člověka věnována vyšší pozornost [1].

1.1.2. Sekundární znečištění

K nepříznivému účinku látek emisí může dojít i „sekundárně“ při přeměně látek původně v atmosféře přítomných, nebo primárně vnášených škodlivin, které se po chemické změně z původně neškodlivých substancí mohou stát látkou škodlivou. Některé látky z výfukových plynů tyto procesy podporují, vznikají tzv. sekundární polutanty, jako např. ozón, peroxyacetylitráty, singletový kyslík, pevný aerosol, oxid siřičitý (SO_3) nebo kyselina sírová (H_2SO_4) [8, 9].

Plynné atmosférické reaktanty můžeme dělit například podle následujících kritérií [10]:

- anorganické oxidy (CO, CO₂, NO, NO₂, SO₂)
- oxidanty (O₃, H₂O₂, NO₃•, OH•, HO₂•, ROO•)
- redukční látky (CO, SO₂, H₂S)
- organické látky (CH₄)
- fotochemicky aktivní látky – (NO₂, formaldehyd)
- kyseliny (H₂SO₄)
- zásady (NH₃)
- soli (NH₄HSO₄)
- nestabilní reaktivní částice (•OH radikály)

Chemické reakce probíhající v ovzduší jsou ovládnány především kyselými a oxidujícími složkami [10], často jsou podporovány fotochemickými reakcemi za působení energie slunečního záření. Sluneční záření vytváří základní podmínky pro průběh fotochemických reakcí; ty jsou díky vysokému obsahu kyslíku v atmosféře především oxidační, jedná se tedy o reakce fotooxidační. Tyto reakce v atmosféře vyvolává záření vlnových délek 280 – 750 nm; záření kratší vlnové délky je ve vyšších vrstvách atmosféry pohlcováno, záření delší vlnové délky IČ nemá dostatečnou energii k podpoře fotochemických dějů [10].

Některé látky, které jsou součástí výfukových plynů automobilů jsou často prekurzory kyselých dešťů a obou druhů smogu, které jsou typickým příkladem sekundárního znečištění [8]. Smog vzniká za nepříznivých rozptylových podmínek vzájemným působením vlhkosti, tuhých částic a plynných chemických sloučenin [10].

1.1.2.1 Smog londýnského typu

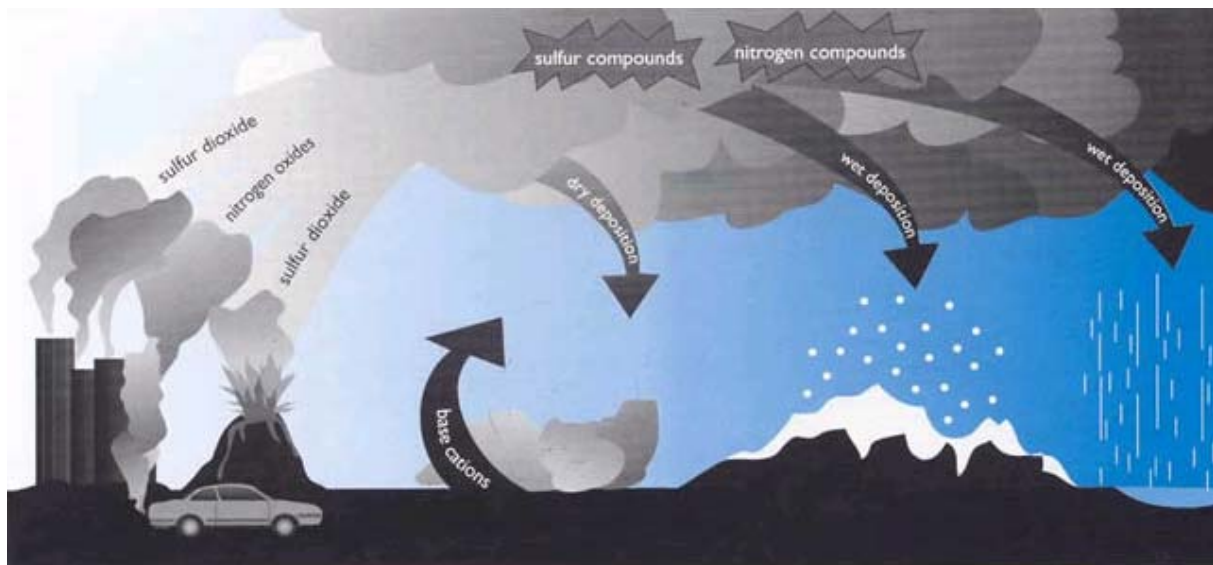
Pro tento druh smogu, označovaného též jako redukční nebo zimní, jsou typické vysoké koncentrace oxidů síry, díky odsíření elektráren a zavedení nízkosírných paliv se již tento druh smogu téměř nevyskytuje; dříve byl typický pro místa s vysokým podílem spalování tuhých paliv s vyšším obsahem síry a zvýšeným výskytem atmosférických aerosolů, spojený se stálým počasím a vznikající inverzí. Tento druh smogu působí katalyticky na oxidaci SO₂ na H₂SO₄, která se rozpouští v mlze a činí ji tak velmi agresivní a kyselou [10].

1.1.2.2 Smog los-angeleského typu

Takzvaný fotochemický smog, též oxidační nebo letní smog vzniká v místech s vysokou hustotou automobilového provozu za vyšších teplot vzduchu. Typickými prekurzory tohoto smogu jsou především oxidy dusíku a uhlovodíky, které za podmínek podporující fotooxidační reakce při nízké relativní vlhkosti mají vliv především na tvorbu přízemního ozónu. Ten je dalším z nebezpečných látek sekundárního znečištění vyskytující se ve vysoké míře v městském prostředí ovlivněném dopravou. Ozón je silným oxidačním činidlem, může napadat nenasycené vazby mastných kyselin v buněčných membránách a reagovat i s dvojnými a trojnými vazbami uhlovodíků a některých dalších látek. Proces vzniku ozónu za přispění oxidů dusíku ale probíhá pouze ve dne, za slunečního záření, v noci reaguje dostupný NO s ozónem do vyčerpání jedné z obou složek [10].

1.1.2.3 Kyselé deště

Hlavním důvodem kyselosti je výskyt oxidů dusíku a oxidů síry v ovzduší, které v atmosféře postupně přechází v kyseliny. Oxidy dusíku přecházejí na kyselinu dusičnou, která reaguje s prachovými částicemi, například s oxidy hořčíku, vápníku nebo amoniakem za vzniku tuhých částic, které jsou z atmosféry odstraňovány sedimentací a srážkami. Kyselé deště mají negativní vliv na vegetaci a stavby, snižují pH vodních ploch a toků [11]. Po zavedení legislativních úprav, které upravují množství síry v pohonných hmotách přestala být automobilová doprava příspěvatelem emisí oxidů síry. Přejechod látek v ovzduší a postupné vymývání deponií znázorňuje následující obrázek.



Obr. 1: Zjednodušený model koloběhu škodlivin v ovzduší

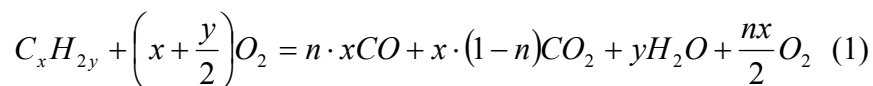
1.2. Spalovací procesy automobilů

Spalovací motory patří k základním strojům, které dodávají mechanickou energii transformací z energie tepelné. Na jednotku vykonané práce se ale tvoří množství odpadních plynů, které odcházejí po změně chemického složení a s obsahem odpadního tepla do ovzduší [12]. Při provozu spalovacích motorů tedy nevyhnutelně dochází ke vzniku škodlivin. Jejich zdrojem nejsou jen výfukové plyny (60%), ale unikají i z procesu odvětrávání klikové skříně (20 %), vypařováním ze zplyňovacího zařízení (10 %), nebo vypařováním přímo z benzínové nádrže (10%) [8].

Při spalování uhlovodíkových paliv (nafta, benzín) se vzduchem by při dokonalém hoření vznikala pouze oxid uhličitý a voda. Tohoto složení výfukových plynů ale nelze v praxi dosáhnout. Určitá část paliva je vždy spálena neúplně. Při tomto nedokonalém spalování se do výfukových plynů dostávají převážně nespálené zbytky uhlovodíků a oxid uhelnatý. Pro práci motoru se proto využívá mírný přebytek vzduchu – cca 20 % ke zvýšení účinnosti spalování, takto zvýšeným podílem oxidačních procesů ale vznikají ve větší míře oxidy dusíku. Z toho je ale zřejmé, že snížení produkce jedné škodliviny může vyvolat výrazné zvýšení tvorby jiné

škodlivé látky. Proto se musí nalézt optimální řešení emisních parametrů, posouzení podílu škodlivin ve spalinách v závislosti na chodu a výkonu motoru [5, 12].

Stechiometrie spalovacího procesu se dá vyjádřit dle tzv. spalovací rovnice – bez přihlídnutí na oxidy dusíku, olovo a oxidy síry:

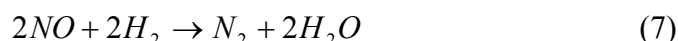
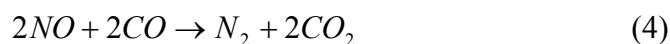
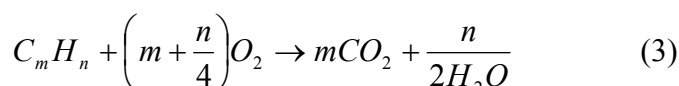


Celkové složení výfukových plynů je ale značně variabilní, závisí především na druhu motoru, paliva, provozních podmínkách, technickém stavu motoru a režimu jeho činnosti. Nejvíce škodlivin se uvolňuje především při volnoběhu, při maximálním výkonu a při brzdění motorem [13]. Při tzv. „studeném startu“ převažuje ve spalinách oxid uhelnatý a nespálené uhlovodíky, oxidy dusíku jsou zastoupené méně [8, 12]. Pro základní charakterizaci emisí musíme rozlišovat mezi motory zážehovými a motory vznětovými, jejichž emise jsou výrazně odlišné [8, 5].

Spalováním fosilních paliv vznikají tyto produkty [13]:

- N_2 a O_2 – ze vzduchu
- H_2O (g) a CO_2 – z dokonalého spálení paliva
- CO_2 , HC – z nedokonalého spálení paliva
- NO_x – jako produkt syntézy N_2 a O_2 ve spalovací komoře
- sloučeniny přidávané do pohonných hmot
- sloučeniny síry, vápníku, manganu – dle složení paliv a přísad mazadel

Reakční procesy základních složek výfukových plynů – oxidační i redukční, popisují tyto rovnice [5]:



Podle rovnic (2) a (3) se oxidují CO a nespálené uhlovodíky, u oxidů dusíku dochází k redukci – rovnice (4) a (5). Kyslík, který je pro oxidace potřebný je odebírán oxidům dusíku, využíván je také volný kyslík obsažený ve výfukových plynech [5].

Tab. 1: Typické složení výfukových plynů ze zážehového a vznětového motoru [8]:

Složka	Jednotka	Zážehový motor	Vznětový motor
N ₂	% obj.	74 – 77	76 – 78
O ₂		0,3 – 0,8	2 – 18
H ₂ O		3 – 5,5	0,5 – 4
CO ₂		5 – 12	1 – 10
CO		0 – 12	0 – 0,5
NO _x		0 – 0,8	0,002 – 0,5
Uhlovodíky		0,2 – 3	0,01 – 0,5
Aldehydy		0 – 0,2	0,001 – 0,1
Saze	g.m ⁻³	0 – 0,4	0,01 – 1,1
PAU	μg.m ⁻³	100 - 400	0 - 100

1.2.1. Zážehové motory

Zážehové motory, neboli motory benzínové využívají pro provoz pouze benzíny – kapalné směsi uhlovodíků a benzolové směsi vroucí v rozmezí 35 – 215 °C, získané z ropy destilací nebo pomocí syntetických procesů [13]. Mohou obsahovat přísady zvyšující užité vlastnosti jako jsou kyslíkaté složky, detergentní, antidetonační, antioxidantní a jiné přísady [14]. Samotný proces zážehu paliva v prostoru motoru zahrnuje nasátí směsi paliva se vzduchem do pracovních válců, kde je směs stlačena a poté jiskrou zapálena. Ke správnému průběhu procesu je potřeba velké množství vzduchu, které se pohybuje mezi 14,5 – 15 kg vzduchu na 1 kg paliva [5], analogicky tak vzniká cca 16 kg výfukových plynů.

1.2.2. Vznětové motory

Vznětové motory, neboli naftové nespálují benzíny, ale motorovou naftu, což je směs kapalných uhlovodíků vroucích v rozmezí 150 – 370 °C, získávaná destilací a rafinací ropy. Jsou využívány díky nízké spotřebě paliva a nízkým koncentracím vypouštěných plynných polutantů. Výhodou tohoto typu motoru je na rozdíl od zážehových motorů také skutečnost, že se s časem a opotřebením emisní hodnoty v podstatě nezvyšují. Emise CO a nespálených uhlovodíků u vznětových motorů se pohybují pod hodnotami zážehových motorů s řízeným katalyzátorem, protože ale nafta obsahuje více síry než benzíny, vzniká tak více SO₂. Množství oxidů dusíku je s benzínovými motory srovnatelné. Typickým složením výfukových plynů vznětových motorů jsou tedy oxidy dusíku, SO₂, kouř a pevné částice - hlavní podíl částic se pohybuje v rozmezí velikostí 0,1 – 0,3 μm. Pro snížení tvorby pevných částic se snižuje podíl síry, která vzniká pevných částic podporuje. Pokud by bylo k dispozici palivo bez síry, bylo by možné oxidacími katalyzátory emise CO, HC i zápach výfukových plynů, způsobených právě sloučeninami síry výrazně omezit [13, 5].

1.2.3. Opatření ke snížení emisí

Množství škodlivin ze spalovacích motorů by mohla být minimalizována konstrukcí motoru a způsobem jeho provozu. To je ale často spojeno se zhoršením jízdních vlastností motoru a produkcí jiných škodlivin [5]. Proto je nutné zvolit optimální emisní parametry, využívána je veličina součinitele přebytku vzduchu. Dalším opatřením na vozidlech, zavedeným u nových automobilů jsou katalyzátory.

Tab. 2: Zjednodušené schéma možností zmírnění negativních vlivů dopravy:

Opatření na vozidlech	Zařízení pro úpravu spalin	třícestné řízené katalyzátory
		oxidační katalyzátory
		recirkulace výfukových plynů
		lapače částic
Legislativní opatření	Emisní limity	evropské normy EURO 1 - 5 pro nová vozidla
Zlepšování pohonných hmot		zákaz olovnatých benzínů
		snižování obsahu síry v benzínu i v naftě

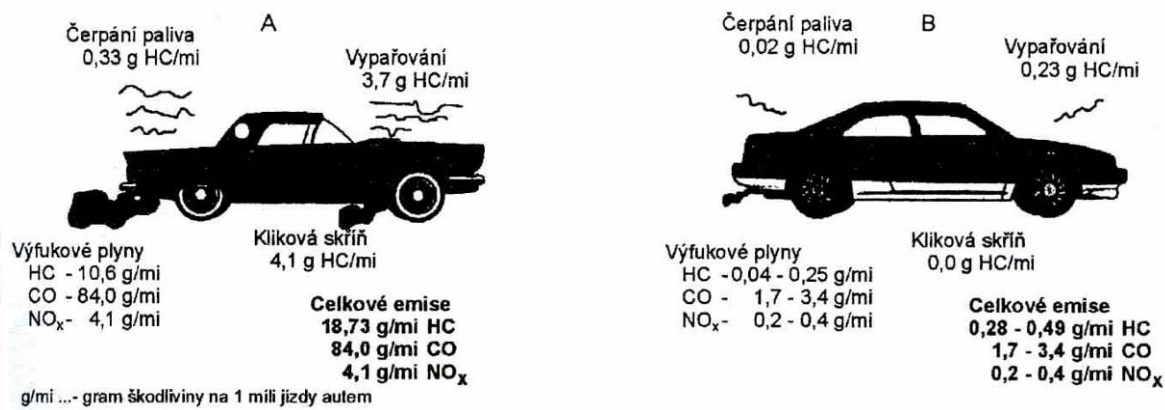
Koncentrace škodlivin ve spalinách je závislá především na složení spalované směsi a na teplotě, při které spalovací reakce probíhají. Protože je ale teplota funkcí výhřevnosti směsi, je zároveň funkcí směšovacího poměru. Proto je hlavním určujícím faktorem složení spalin součinitel přebytku vzduchu [5].

Pro snížení emisí je využíváno důkladného rozprášení paliva a promíchání s optimálním množstvím vzduchu, který je přesně stanoven tzv. součinitelem přebytku vzduchu. Tento součinitel vyjadřuje podíl vzduchu a paliva. Pokud se k nasávanému vzduchu přidá více paliva, než odpovídá hodnotě pro dokonalé spálení, jde o bohatou směs a palivo se spálí pouze částečně. U chudé směsi se palivo beze zbytku spálí a ve výfukových plynech zůstane přebytek kyslíku. Toto opatření ovšem nesníží emise všech škodlivin současně. Při využití chudé směsi výrazně klesají koncentrace oxidu uhelnatého a nespálených uhlovodíků, ale kvůli přebytku kyslíku jsou měřeny maximální emise NO_x . Naopak při využití bohaté směsi unikají ve výfukových plynech zvýšené koncentrace CO a nespálených uhlovodíků [5].

V dnešní době se navíc využívá technologií katalyzátorů, které zajistí chemický rozklad některých vypouštěných polutantů na méně škodlivé složky. Pro optimální funkci katalyzátoru je nutná rovnováha mezi oxidačními a redukčními schopnostmi při všech provozních fázích motoru. Katalyzátor je ale odlišný pro oba typy motorů [2, 5, 12].

Pro zážehové motory se používají tzv. „řízené třícestné katalyzátory“ s oxidační a redukční částí [1]. Katalyzátor představuje kovové těleso obsahující vnitřní aktivní katalytickou vrstvu, kterou tvoří slabé vrstvičky drahých kovů nanesené na mřížce katalyzátoru (Rh, Pd, Pt). Tyto kovy reagují s produkty nedokonalého hoření – CO, NO_x a nespálené uhlovodíky a rozkládají je na méně nebezpečné látky. Třícestný katalyzátor je nejvíce účinný, je-li spalovací směs paliva a vzduchu ve stechiometrickém poměru. K získání takové směsi je před vstupem do katalyzátoru umístěna sonda, která měří množství kyslíku ve výfukových

plynech. Takto pracující systém se nazývá řízený katalyzátor a dokáže snížit množství nespálených uhlovodíků, CO a NO_x až o 90 %. Tento typ katalyzátoru se ale nedá využít při pohonu na olovnatý benzín, protože dochází k zanášení aktivních ploch katalyzátoru olovem [5].



Obr. 2: Emise pocházející z automobilů před a po zavedení technických opatření ke snížení emisí [5]

Oxidační katalyzátor, který je využíván u vznětových motorů, chemickou cestou přeměňuje nespálené uhlovodíky a CO na vodní páru a CO₂, emise oxidů dusíku ale snížit nedokáže. Proto se v současnosti využívá recirkulace výfukových plynů a katalytické redukce, tzv. „SCR“, kdy se aditivum vstříkuje do výfukových plynů před tím, než projdou katalyzátorem [1]. Obsah pevných částic ve výfukových plynech snižují filtry, které jsou důležitou součástí oxidačního katalyzátoru [12].

1.3. Nespalovací procesy

Množství emisí z nespalovacích procesů je v poměru k emisím ze spalovacích procesů výrazně menší, je ale nezanedbatelnou částí celkových emisí pocházejících z automobilové dopravy. Tyto emise zahrnují především pevné částičky z otěru pneumatik, brzdových destiček, rez, opotřebení vozovky a další částice, které se dostávají do ovzduší. Všechny tyto částice díky své velikosti rychle sedimentují na povrchu vozovky a v blízkosti svých zdrojů. Do ovzduší se dostávají opakovaně v důsledku turbulentního proudění vzduchu, které způsobuje vítr i projíždějící vozidla. Na rozdíl od spalovacích emisí, u kterých dochází díky obnově vozového parku ke snižování, emise z nespalovacích procesů zůstávají na stejné výši a se vzrůstající intenzitou dopravy se budou zvyšovat [1].

1.4. Charakteristika škodlivin produkovaných dopravou

Při spalovacích a nespalovacích procesech vznikajících vlivem automobilové dopravy vzniká velké množství látek, které negativně ovlivňují životní prostředí a zdraví lidské populace. Pro obecnou charakteristiku škodlivin rozebíraných v této kapitole byly vybrány ty, které vznikají ve větších množstvích (NO_x , CO), a některé z těch, které mají vysoké riziko negativních důsledků na zdraví, což jsou pevné částice a s nimi související polyaromatické uhlovodíky (PAU).

1.4.1. Oxidy dusíku

V globálním měřítku je množství oxidů dusíku vznikajících přirozeně (bakteriální a sopečnou činností, při bouřkách) mnohem větší než množství vytvářené lidskou činností, je však rozptýleno po celém povrchu zeměkoule, takže výsledná koncentrace přirozeného pozadí je velmi malá [15]. Celkové množství oxidů dusíku v ovzduší je částečně závislá na činnosti člověka, výrazně v průmyslových oblastech a oblastech zatížených automobilovou dopravou.

Skupina těchto látek zahrnuje širokou škálu oxidů dusíku. Mezi nejčastěji vyskytující se patří oxid dusnatý (NO), oxid dusičitý (NO_2), oxid dusitý (N_2O_3), tetraoxid dusíku (N_2O_4) a oxid dusičitý (N_2O_5). Další oxidy dusíku nepředstavují z hlediska množství výskytu významné riziko. Oxidy dusíku NO a NO_2 ve vyšších koncentracích poškozují rostliny, mohou působit jejich větší náchylnost k negativním vlivům okolí jako je mráz nebo plísně [11]. Z hlediska negativního důsledku na lidské zdraví má z několika oxidů dusíku má zřejmě nejvýznamnější vliv NO_2 . Tento červenohnědý plyn, který je dobře rozpustný ve vodě je silným oxidačním činidlem [15], společně s oxidy síry je součástí kyselých dešťů [11], společně s NO jsou hlavními zástupci oxidů dusíku vznikajících při spalovacích procesech automobilové dopravy. Souhrnně se začalo množství NO a NO_2 označovat jako souhrn obou oxidů dusíku - NO_x [11]. Zvýšené množství těchto oxidů je soustředěno v obydlených oblastech, kde k těmto emisím přispívá automobilová doprava asi z 40 % [16]. Oxidy dusíku vznikají v motorových vozidlech po spálení paliva za vysokých teplot hoření, kdy dochází k oxidaci vzdušného dusíku (N_2) a vzniku takzvaných „vysokoteplotních NO_x “. Množství těchto oxidů je závislé na teplotě spalování a na době zdržení ve spalovacím prostoru. Emise proto lze snížit vhodným uspořádáním spalování [11].

Ve spalinách jsou NO_x zastoupeny především v podobě NO [10]. Oxid dusnatý je poté vlivem oxidačních reakcí na oxid dusičitý přeměňován.

Reakce NO_x vyvolané slunečním zářením ukazuje následující cyklus reakcí, reakce (8) znázorňuje fotolýzu NO_2 , rovnice (9) tvorbu ozónu a rovnice (10) následnou reakci ozónu se vzniklým oxidem dusnatým [10]:



Fotolytická tvorba oxidu dusnatého není možná v noci. Všechny přítomné NO_x jsou přeměněny na NO_2 , který posléze reaguje s ozónem za tvorby nitrátového radikálu, dle reakce:



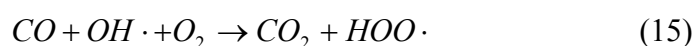
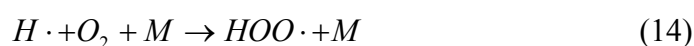
Ve spalínách je zastoupen z oxidů dusíku především NO , v určité míře dochází již v horkých spalínách k oxidaci atmosférickým kyslíkem:



1.4.2. Oxid uhelnatý

Oxid uhelnatý je látkou široce rozšířenou v ovzduší, vzniká při spalování uhlíkatých materiálů při nedostatku kyslíku během přírodních i antropogenních procesů. Přírodní zdroje jsou důležité pro zkoumání přírodního pozadí oxidu uhelnatého, tento vliv na koncentrace v ovzduší městských oblastí je ale zanedbatelný [17]. Převážná část CO přechází v atmosféře fotochemickou reakcí na oxid uhličitý, část spotřebují půdní bakterie a částečně je CO vázán v rostlinách [16].

Tento oxid je silně toxický bezbarvý plyn, bez chuti a zápachu, rozpustný v alkoholu, acetonu nebo chloroformu. S dalšími látkami přítomnými v atmosféře téměř nereaguje, jeho jediným významným reakčním mechanismem je reakce s hydroxylovými ionty [10]; oxid uhelnatý je působením UV paprsků slunečního záření za přítomnosti hydroxylových radikálů přeměňován na oxid uhličitý, dle reakcí (13 – 15), souhrně reakce (15) [13]:

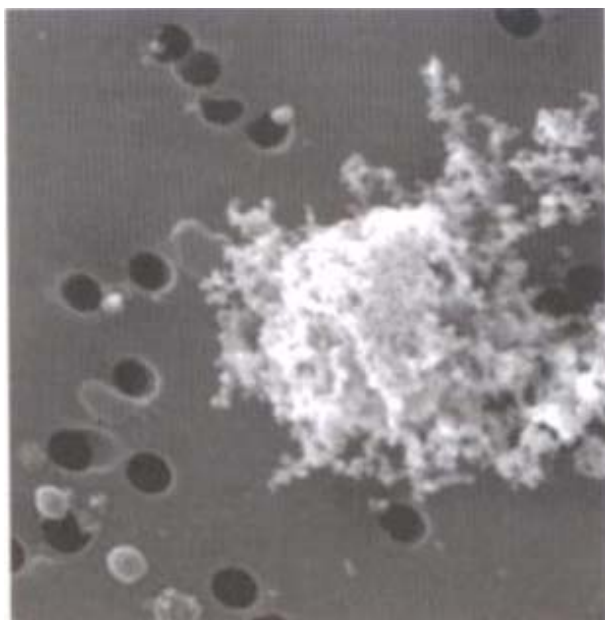


Koncentrace oxidu uhelnatého v ovzduší v městských oblastech závisí na intenzitě dopravy a na meteorologických podmínkách; mění se značně v závislosti na čase a na vzdálenosti od emisních zdrojů. Množství oxidu uhelnatého v městském ovzduší se mění také s hustotou provozu benzinových motorových vozidel. Ve většině měst se doby výskytu nejvyšších koncentrací oxidu uhelnatého kryjí s ranní a odpolední dopravní špičkou [17]. V čistém ovzduší se pohybuje jeho koncentrace mezi $0,01 - 0,23 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ [17, 13]. V místech s intenzivním provozem automobilové dopravy může koncentrace CO dosáhnout maximální koncentrace až $60 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$, obvykle bývá ale nižší než $20 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ [17]. Měřeny byly i koncentrace CO uvnitř motorových vozidel kde byly zjištěny vyšší hodnoty než v ovzduší venkovním.

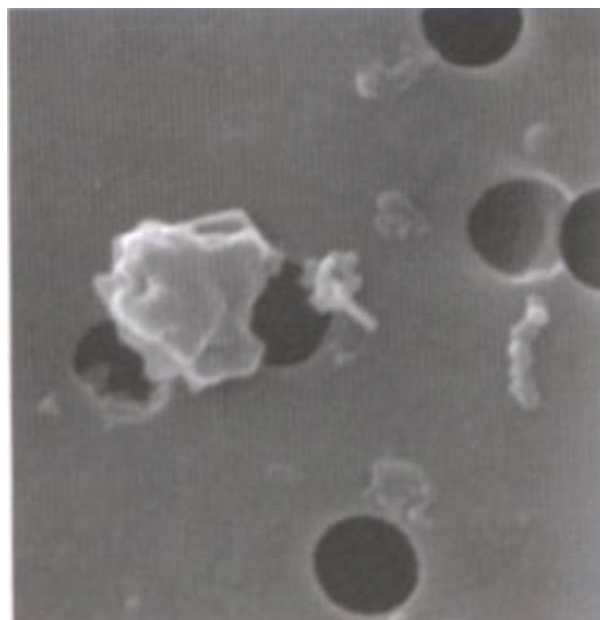
1.4.3. Pevné částice

Prašnost označuje znečištění ovzduší hmotnými částicemi, které jsou rozptýleny ve vzduchu a tvoří aerosoly. Jsou to všechny částice, které nejsou plyny – ionty, molekuly, krystalky ledu, prach i kapky vody. Aerosoly jsou dále děleny a to podle mechanismu vzniku. Drcením pevných matric vzniká prach, spalováním organických hmot kouř a dým [13, 18]. Chemické sloučeniny jsou emitovány v plynné formě, ve formě vázané na pevné částice nebo přímo jako pevné částice. Emise ze spalovacích procesů mají nejdříve vysokou teplotu, a tak složky emisí, které se vyskytují při venkovní teplotě ve formě tuhých nebo kapalných částic, jsou emitovány ve fázi plynné. Kromě toho mohou pevné částice vznikat atmosférickými reakcemi sloučenin v plynné fázi, které pak kondenzují na částicích, nebo samy vytvářejí zárodečné částice. Při interakci s existujícími částicemi jde o heterogenní nukleaci, při kondenzaci na částicích o homogenní nukleaci [7].

Směs částic z dopravy zahrnuje částice pevného a kapalného materiálu o velikosti od 1nm až po 100 μm , které rozdělujeme na tzv. frakci velmi jemnou, jemnou a hrubou. Jednotlivé frakce se významně odlišují jak z hlediska podmínek vzniku, tak složením [19]. Velikost částic je definována pro částice se stanoveným aerodynamickým průměrem (v μm) jako částice libovolného tvaru a hustoty, sedimentující s ustálenou rychlostí stejně rychle jako kulová částice s měrnou hmotností $1000 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ [20]. Částice ale nemají sférický tvar a často jsou velmi porézní [13]. Vzhledem k již zavedeným standardům jsou sledovány především částice velikosti 10 μm (PM10) a 2,5 μm (PM2.5); rozdělení vyhovuje také z hlediska respirability částic. Poslední výzkumy stále více zdůrazňují také význam částic submikronových (PM1 a PM0.1) [7, 20].



Obr. 3: PM vzniklá při spalování paliva



Obr. 4: PM vzniklá mechanickou separací

1.4.3.1 Částice hrubé frakce

Vnik hrubé frakce je spojen především s mechanickým otěrem povrchu vozovky a pneumatik, brzdového obložení a koroze. Vlivem opotřebení brzdového a spojivého obložení se do ovzduší uvolňuje měď (Cu), antimon (Sb), bariem (Ba), železo (Fe), hliník (Al), zinek (Zn), molybden (Mo), mangan (Mn), hořčík (Mg), kadmium (Cd) i další, opotřebením pneumatik Zn, Ca, Fe a elementární uhlík. Další vznik souvisí se spalováním paliva při nadbytku nebo nedostatku kyslíku, kdy vznikají emise v podobě sazí. Vozovkový prach zahrnuje převážně částice větších frakcí, na jejichž složení se podílí kovy geologického původu z okolní půdy jako jsou hliník (Al), křemík (Si), nebo vápník (Ca). Nezanedbatelnou roli hrají také částice chemického a inertního posypového materiálu (posypová sůl, písek, štěrk a struska) v zimních měsících nebo ztráta převáženého materiálu. Částice díky své velikosti rychle sedimentují na povrchu vozovky, v důsledku proudění vyvolaného projíždějícími vozidly nebo úletu z vozovky pomocí větru se ale opět dostávají do ovzduší. Vlivem vzrůstající intenzity dopravy se emise z nespalovacích procesů nesnižují, ale zůstávají na stejné výši a dochází i ke zvyšování, podle aktuální dopravní situace [19, 1].

1.4.3.2 Částice jemné frakce

Pevné částice jemné frakce o velikosti 0,1 – 1 μm vznikají především kondenzací par, nebo jsou produktem spalování. Procesy vzniku jemné frakce lze rozdělit na primární a sekundární. K primárním procesům se řadí kondenzace par a následná koagulace za vzniku větších částic, vznik může být spojen ale i s nukleací, kdy se látka plynné fáze přeměňuje v pevnou za vzniku ultrajemné frakce částic PM_{0.1}. Sekundárním zdrojem jsou přeměny polutantů z plynu do částic nukleací v atmosféře (především prekuzory SO₂ a NO_x přeměnou na sulfáty a nitráty) a proces postupného agregování velmi jemných částic [19]. Na částice jemné frakce PM_{2.5} jsou vázány sulfáty a látky silně kyselého charakteru, proto je jejich krátkodobý účinek na životní prostředí větší [7].

Z pohledu chemických vlastností jsou nejvíce sledovány kvalitativní a kvantitativní obsahy látek nesorbovaných na povrchu pevných částic, zejména jsou sledovány polyaromatické uhlovodíky (PAU) s molekulovou hmotností vyšší než 228 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$. Mobilní zdroje emisí z dieselových a benzínových motorů se vyznačují vysokým poměrem obsahu benzo[a]pyrenu, benzo[ghi]perylenu nebo coronenu [19].

1.4.4. Polyaromatické uhlovodíky

Skupina polycyklických aromatických uhlovodíků představuje velmi širokou škálu látek vyznačujících se tím, že ve své molekule obsahují nejméně dvě kondenzovaná aromatická jádra a neobsahují v této struktuře žádné heteroatomy [21]. S narůstajícím počtem benzenových kruhů narůstá i počet různých izomerů. Tato jádra mohou být různě substituována [10], což vede k rozdílným fyzikálně chemickým vlastnostem PAU. Nejčastějšími substitučními deriváty jsou halogen-, amino-, sulfo-, hydroxo- a nitro- deriváty [9, 10].

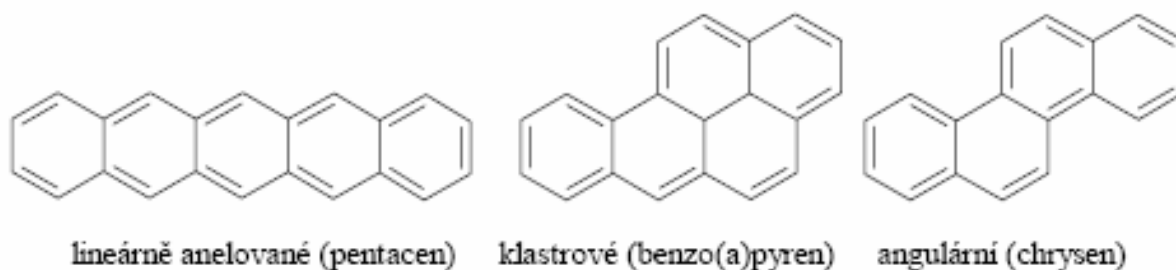
Tab. 3: Počet izomerů PAU v závislosti na počtu jader [18]:

Počet kondenzovaných benzenových jader	Počet izomerů PAU
2	1
3	3
4	7
5	22
6	82
7	333

Polyaromatické uhlovodíky jsou velmi málo rozpustné ve vodě, ale snadno se rozpouštějí v tucích a olejích [21]. Fyzikální a chemické vlastnosti těchto sloučenin závisí všeobecně na jejich molekulové hmotnosti. Se vzrůstající molekulovou hmotností se zvyšuje bod tání, varu, lipofilita, klesá rozpustnost ve vodě a tenze par. PAU jsou poměrně reaktivní, čemuž napomáhá sluneční záření, zvýšená teplota nebo přítomnost kyslíku a dalších reagentů, které mohou být na PAU navázány [9]. Polyaromáty s nižší molekulovou hmotností jsou těkavé a jsou snadněji distribuovány do všech složek životního prostředí. V ovzduší se vyskytují v závislosti na teplotě, převážně vázané na částice menší jak 2,5 μm [18]. Většina studií atmosférických dějů se soustředí na studium PAU vázaných na tuhé částice, což je dáno problémy se vzorkováním plynné fáze, ale také skutečností, že PAU vázané na atmosférické částice jsou pro lidské zdraví nebezpečnější než PAU v plynné fázi [22].

Hlavním zdrojem PAU je nedokonalé spalování pohonných hmot při provozu vozidel [23]. Mechanismus vzniku zahrnuje dva kroky – pyrolýzu a pyrosyntézu. Jestliže je směs organických látek obsahujících uhlík a vodík vystavena teplotám nad 700 $^{\circ}\text{C}$, tedy podmínkám pyrolýzy a zároveň nedokonalého spalování, dochází k tvorbě nestabilních menších molekul, které jsou prekurzory PAU. V přítomnosti atomů kyslíku, dusíku nebo síry vznikají příslušné heterocyklické analogy. Tyto fragmenty, které jsou často radikály, se rekombinují při teplotách od 500 – 800 $^{\circ}\text{C}$ za vzniku stabilnějších aromatických uhlovodíků. Vysoce reaktivní fragmenty se stabilizují kondenzací, dehydrogenací, uzavřením kruhu, rozšířením kruhu a dalšími způsoby za vzniku různorodých polycyklických systémů. Tvorba velkých molekul je podporována přítomností radikálů vyšší molekulové hmotnosti [18]. Na povrch tuhých částic se PAU dostávají kondenzací a adsorbčním mechanismem. Primárně jsou generovány v plynné fázi a v průběhu emise dochází k sorpci na vznikající tuhé částice spojené s kondenzací při ochlazování emisí. K tomuto dochází v relativně krátkém čase po emisi, těkavější PAU jsou emitovány převážně v plynné fázi. Rozdělení mezi plynnou a pevnou fází je určeno několika faktory jako tenze par PAU, množství jemných částic, teplota ovzduší, koncentrace nebo afinita jednotlivých PAU k organické matici částic. Těkavější PAU (kromě fluoranthenu) jsou vázány na částice menší jak 1 μm . V benzínových motorech se emise PAU vyskytují volně jako součást těkavých uhlovodíků (VOC). V těchto motorech převažují fluoranthen, pyren, benzo[ghi]perylen, coronen [18], v dieslových motorech jsou PAU částečně vázány na pevné částice, částečně součástí plynné fáze společně s těkavými uhlovodíky [23]. Nitroderiváty PAU byly identifikovány ve vzduchu navázány na prachové částice, ve výfukových plynech dieslových i benzínových motorů, i ve vyjetém motorovém oleji [18, 24].

Polyaromatické uhlovodíky dělíme na tři základní skupiny, podle prostorového uspořádání kruhů. Tak zvané lineárně anelované PAU mají kruhy uspořádané do jedné linie. Každý aromatický kruh může tedy sousedit maximálně se dvěma vedlejšími aromatickými kruhy. Mezi lineárně anelované PAU patří naftalen, anthracen nebo tetracen. Klastrově uspořádané PAU mají alespoň 1 kruh obklopený dalšími třemi kondenzovanými kruhy, což splňuje např. pyren, benzo[a]pyren, benzo[ghi]fluoranthén, coronen. Poslední skupinou jsou angulární PAU, u nichž pomyslné linie, které spojují středy sousedních aromatických jader, svírají úhel, přičemž každý kruh sousedí s maximálně dvěma dalšími kruhy. Mezi typické představitele angulárních PAU patří např. fenantren a chrysen [25].



Obr. 5: Příklady vzájemného uspořádání kruhů PAU [10]

Stabilita PAU roste od lineárních přes klastrové k angulárním. V případě lineárního uspořádání se stabilita molekuly snižuje s rostoucím počtem elektronů v systému. Na počtu a uspořádání kondenzovaných jader závisí také sorpční vlastnosti; obecně platí, že s rostoucím počtem jader roste afinita k sorpci [26].

PAU můžeme dělit podle molekulových hmotností do tří skupin [18, 26]:

- nízkomolekulární ($128 - 178 \text{ g.mol}^{-1}$) – naftalen, acenaften, acenaftylen, anthracen, fenantren, fluoren
- středněmolekulární (202 g.mol^{-1}) – fluoranthén, pyren
- vysokomolekulární ($228 - 278 \text{ g.mol}^{-1}$) – benzo[a]anthracen, benzo[b]fluoranthén, benzo[k]fluoranthén, benzo[a]pyren, benzo[ghi]perylen, chrysen, dibenzo[a,h]anthracen, indeno[1,2,3-cd]pyren

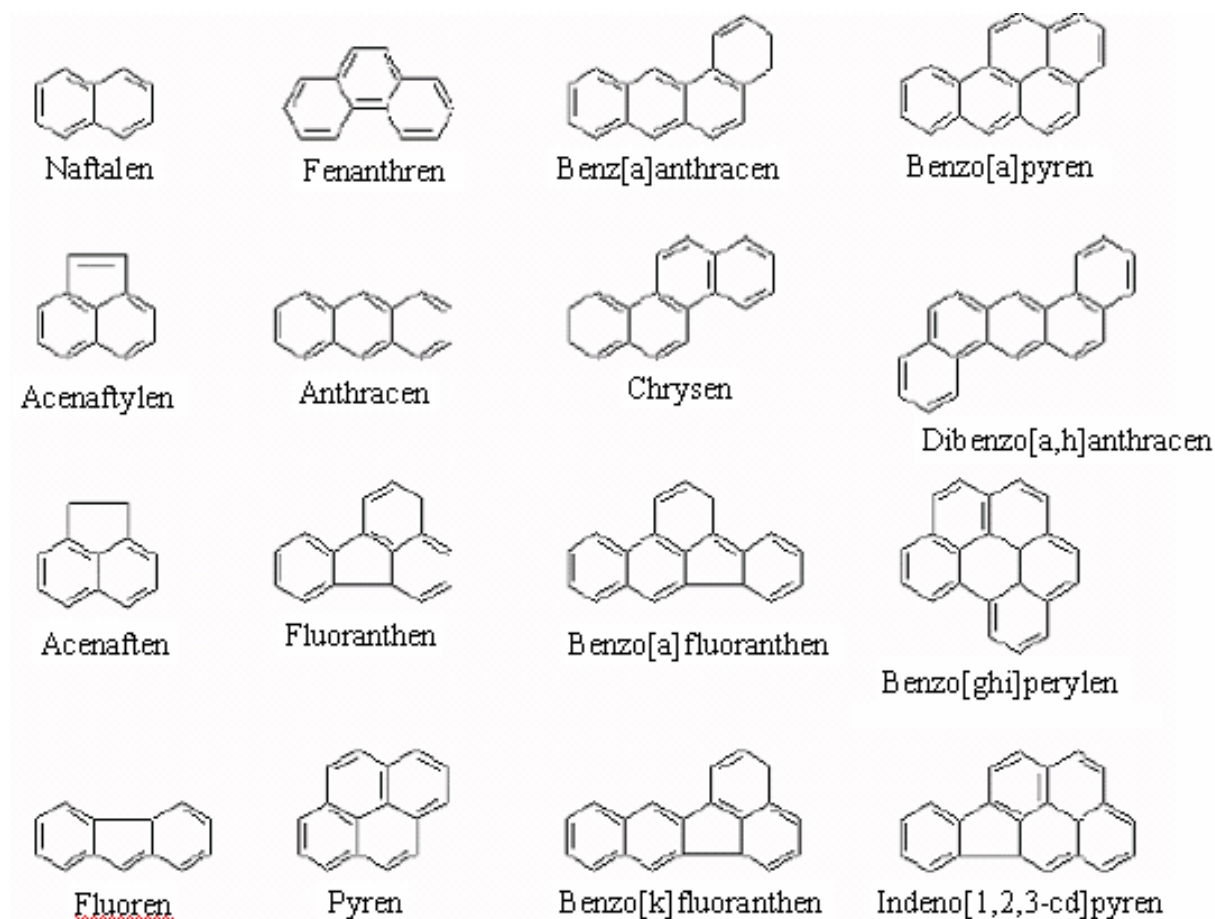
Hlavní pozornost je věnována PAU s molekulovou hmotností – mezi 128 a 300 g.mol^{-1} , což představuje rozmezí naftalen až coronen. Do této skupiny patří stovky sloučenin lišících se počtem kruhů, jejich uspořádáním a různými polohami substituentů [18].

Pouze 16 PAU je klasifikováno na seznamu United States Environmental Protection Agency (US EPA) [27] jako prioritní polutanty s karcinogenními a mutagenními vlastnostmi (tab.4) US EPA vybírala tyto polutanty na základě toxicity, dostupnosti informací, rizikosti expozice pro člověka a frekvence nebezpečných výskytů [25].

Tab. 4: Seznam US EPA, 16 nejrizikovějších PAU [27]:

Naftalen	Benzo[a]anthracen
Acenaften	Chrysen
Acenaftylen	Benzo[a]fluoranthen
Fluoren	Benzo[k]fluoranthen
Fenanthren	Benzo[a]pyren
Anthracen	Dibenzo[a,h]anthracen
Fluoranthen	Benzo[ghi]perylen
Pyren	Indeno[1,2,3-cd]pyren

Polyaromáty s molekulovou hmotností nad $278 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ v seznamu US EPA nejsou zahrnuty mimo jiné ze skutečnosti předpokládané neschopnosti vzdáleného transportu, náročné analýzy s vysokoteplotními programy (u GC) i z komplikací strukturní bohatosti těchto PAU [28].

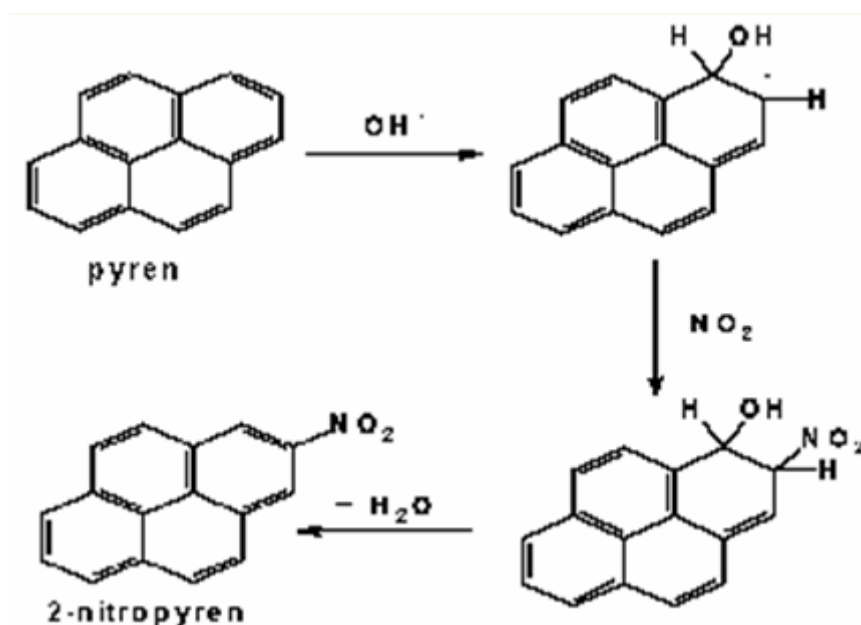


Obr. 6: Struktura PAU podle Seznam US EPA [29]

Přítomnost PAU těžších než $278 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ale již byla prokázána v různých maticích, jako jsou asfalt, saze a polétavý prach městského ovzduší, i v surové ropě. Zkoumaným zástupcem této skupiny PAU je dibenzo[a,l]pyren, který vykazuje 25krát vyšší karcinogenní aktivitu než benzo[a]pyren [28].

Zvláštní pozornost je třeba věnovat problematice nitroderivátů PAU, jejíž skupina zahrnuje asi 200 sloučenin [18], z toho přibližně 50 bylo nalezeno ve výfukových plynech dieselových motorů [24]. Nitro- PAU v ovzduší setrvávají relativně dlouho a vyznačují se značnou chemickou stabilitou. Tyto sloučeniny jsou nasorbovány na tuhých částicích, často menších než $10 \mu\text{m}$, proto jsou vdechovatelné až do hlubších částí plic. Nejčastěji se vyskytuje 1-nitropyren a 2-nitrofluoren, dalšími látkami ve vzorcích výfukových plynů dieselových motorů jsou 3-nitrofluoranthren, 8-nitrofluoranthren, deriváty anthracenu, fenantrenu a mnohé další [24].

Nitroderiváty PAU vznikají primárně, ale často i sekundárně reakcemi mezi PAU a oxidy dusíku nebo kyselinou dusičnou přítomnými v ovzduší ve větších koncentracích. Kyselina dusičná i oxidy dusíku mohou PAU substituovat nebo oxidovat za vzniku mono- a di- nitroderivátů, přičemž NO_2 působí samotnou nitrací a kyselina vstupuje do reakce pouze jako katalyzátor [30]. Typickými představiteli nitro- PAU, které vznikají výhradně atmosférickou transformací PAU jsou 2-nitropyren a 2-nitrofluoranthren. Předpokládají se dva odlišné mechanismy vzniku těchto látek. Během dne převládá mechanismus iniciovaný atakem hydroxylového radikálu na plynný PAU, následovaný adicí oxidu dusičitého a eliminací vody podle níže uvedeného schématu. V noci za nepřítomnosti světla se zřejmě uplatňuje reakce PAU s oxidem dusičným [24].



Obr. 7: Mechanismus tvorby 2-nitropyrenu v atmosféře [24]

1.5. Zdravotní rizika škodlivin z dopravy

Stav čistoty ovzduší je jedním ze tří nejdůležitějších environmentálních faktorů (pitná voda, potraviny, ovzduší) působících na lidské zdraví. Znečištěné ovzduší může obsahovat řadu škodlivin vyskytujících se i v potravních řetězcích a pitné vodě, největší nebezpečí ale představují látky v pevném nebo kapalném stavu, které jsou zpravidla nasorbované na částice prašného aerosolu - především PAU, těžké kovy i některé toxiny [10]. Tyto látky jsou také součástí emisí automobilů. Složení a mohutnost emisí závisí na dopravní intenzitě, složení pohonných hmot, typu a stavu motoru i režimu jízdy.

Znečišťující látky v ovzduší je nutné sledovat a hodnotit vzhledem k jejich prokazatelným škodlivým účinkům na zdraví populace [9]. Emise z dopravy mají díky dlouhodobému působení při poměrně vysokém zředění v atmosféře na lidské zdraví chronický účinek; některé látky mají mutagenní, teratogenní nebo karcinogenní účinky [8]. Zdravotní důsledky jsou závislé na typu škodliviny, délce a frekvenci expozice [31]. Některé látky mají pouze dočasný a často vratný účinek, další můžou mít nevratné účinky, kdy po ukončení expozice již není organismus schopen regenerace [32].

Orgánem, který je expozici látek z ovzduší nejvíce vystaven jsou plíce, které představují jednoduchou cestu průniku škodlivin do organismu. Důležitým parametrem je především objem nadýchaných škodlivin tzv. „inhalační expozice“ [32]. Člověk průměrně vdechne (a vydechne) 15 – 20 m³ vzduchu denně, což je 18 – 24 kg za den, z toho vyplývá, že i nepatrné koncentrace škodlivin v ovzduší mohou mít výrazný vliv na zdraví [10].

Důležitou vlastností která ovlivňuje účinek, osud a výskyt v organismu je rozpustnost škodlivin [32]. Látka, která je rozpustná ve vodě, je zároveň dobře rozpustná i v tělních tekutinách. Takto se může dostat do krevního oběhu a tím do různých orgánů těla. Putováním v něm dochází k metabolickým přeměnám původních látek, přičemž mohou vznikat látky nebezpečnější, nebo i méně nebezpečné. Rozpustné i hůře rozpustné škodliviny, které se dostávají do organismu často působí a ukládají se v tzv. cílovém orgánu – olovo v kostech, polychlorované bifenyly (PCB) v tukové tkáni, arsen ve vlasech atd., částečně jsou z organismu přirozenými metabolickými cestami vyloučeny [32]. V posledních letech se hodnocení rizik soustřeďuje zejména na pevné částice.

Následující tabulka je přehledem některých významných škodlivin, které se dostávají do ovzduší vlivem automobilové dopravy, jejich vzniku a účinkům na zdraví. V práci je podrobně rozebírán vliv na zdraví vybraných sloučenin – oxid uhelnatý, oxidy dusíku, částice pevné frakce a na nich sorbované polyaromatické uhlovodíky.

Tab. 5: Zdroje a zdravotní rizika emisí z dopravy [7]

Škodlivina	Způsob vzniku v dopravě	Zdravotní rizika
Oxid uhličitý (CO₂)	Spalování motorových paliv obsahujících uhlík.	Je nedýchatelný. Koncentraci 1,5 % ve vzduchu snáší člověk i při vícehodinovém působení bez následků. Nebezpečné jsou až koncentrace vyšší: např. koncentrace 3 – 5 % je životu nebezpečná po půlhodinovém pobytu, 8 – 10 % způsobuje rychlou ztrátu vědomí a smrt.
Oxid uhelnatý (CO)	Spalováním motorových paliv obsahujících uhlík za nedostatečného přístupu vzduchu nebo za vysokých teplot.	Blokuje okysličení krve v plicích (tvorba karboxyhemoglobinu), poruchy srdce, mozku, zrakové a sluchové potíže, žaludeční nevolnost, bolesti břicha. Při těžké otravě je postižený v bezvědomí. Smrt udušením způsobuje v koncentracích nad 750 mg.m ⁻³ .
Oxid siřičitý (SO₂)	Spalováním motorových paliv obsahujících síru.	Toxický plyn s dráždivými účinky, způsobující dýchací potíže, změny plicní kapacity a plicních funkcí.
Oxidy dusíku (NO_x)	Při spalování směsi paliva a vzduchu oxidací vzdušného dusíku kyslíkem za vysokých teplot.	Dráždivé účinky, mírné až těžké záněty průdušek či plic (bronchitida, bronchopneumonii až akutní plicní edém).
Oxid dusný (N₂O)	Reakcí vzdušného dusíku se vzdušným kyslíkem, zejména za přítomnosti katalyzátorů ze skupiny platinových kovů.	Nezpůsobuje výraznější útlumy dechu a srdeční činnosti. Při dlouhodobém působení dochází k nervovému poškození a poruchy tvorby krvinek.
Ozón (O₃)	Vzniká sekundárně řetězovými radikálovými reakcemi v přízemních vrstvách atmosféry z molekulárního kyslíku za přítomnosti složek výfukových plynů, oxidů dusíku a těkavých uhlovodíků vlivem slunečního záření.	Expozice O ₃ způsobuje buněčné a strukturální změny, přičemž celkový vliv spočívá ve snížené schopnosti plic vykonávat normální funkce.
Olovo (Pb)	Do ovzduší se dostávalo v minulosti především z olovnatých benzínů, ve kterých bylo přítomno jako tetraethylolovo. Nyní jsou jeho zdroji pláště pneumatik, kde se používá jako výplňový materiál, mazadla, oleje a částice z opotřebování ložisek.	Toxický kov, otrava (chronická) se projevuje nechutenstvím, malátností, bolestmi hlavy a kloubů, žaludečními a střevními potížemi, křečemi v břiše, poškozením jater a periferního popř. centrálního nervstva.
Kadmium (Cd)	Používá se jako plnidlo kaučuku při výrobě pneumatik. Do ovzduší se dostává jejich opotřebáváním při jízdě.	Toxický kov.
Nikl (Ni)	Do ovzduší se dostává hlavně z brzdového obložení a opotřebením různých namáhaných spojů jako kov.	Toxický kov.

Škodlivina	Způsob vzniku v dopravě	Zdravotní rizika
Chrom (Cr)	Uvolňuje se zejména opotřebením z rotujících částí motoru a z brzdového obložení.	Toxický kov, zejména jeho šestimocné sloučeniny.
Platinové kovy (Pt, Rh, Pd)	Jejich zdrojem v ovzduší jsou emise z automobilových katalyzátorů.	Toxické kovy.
Polycyklické aromatické uhlovodíky (PAU)	Vznikají během nedokonalého spalování uhlovodíkových paliv. Mohou být i součástí povrchu vozovky, odkud se do ovzduší uvolňují obrušem.	Mnohé sloučeniny z této skupiny mají prokazatelné mutagenní a karcinogenní účinky (benzo[a]pyren, nitro- PAU).
Methyl-terc.-butylether (MTBE)	Od osmdesátých let je používán jako aditivum do bezolovnatých benzínů (do 15 %) pro dosažení účinnějšího spalování.	MTBE má nízkou akutní inhalační toxicitu, střední akutní toxicitu při požití, není genotoxický, ale ve vysokých koncentracích může u hlodavců indukovat vznik nádorů. Informace o dlouhodobých, reprodukčních a karcinogenních účincích na člověka nejsou v současné době dostupné.
Těkavé organické látky (VOC)	Nejvýznamnějším zdrojem jsou výfukové plyny a odpařování pohonných hmot z automobilů.	Rizika spojená s expozicí VOC můžeme rozdělit do čtyř hlavních kategorií: akutní účinky iritační, 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. Tyto účinky jsou reverzibilní, mizí, je-li expozice ukončena nebo radikálně snížena. Synergie mezi jednotlivými složkami VOC mohou zdůraznit zdravotní vlivy některých látek ze širokého spektra VOC. Látky s relativně nízkou toxicitou mohou někdy zvýšit toxický vliv jiných.
Benzen	Hlavními zdroji jsou emise z dopravních prostředků a vypařování během manipulace, distribuce a skladování paliv. V Evropě je přítomen v automobilovém benzínu v podílu kolem 5 %, někdy i více než 10 %.	Poškození nervového systému, jater, imunity, dýchacích cest, leukémie. Je prokázán lidský karcinogen klasifikovaný ve skupině 1 (tj. látky karcinogenní pro člověka) IARC, zařazený do skupiny A podle US EPA. Jako pro genotoxický karcinogen pro něj nelze stanovit teoreticky bezpečný limit v ovzduší.
Toluen	Je používán ve směsích s benzenem a xylenem jako příměs pro zvyšování oktanového čísla automobilových benzínů.	Inhalační experimenty na zvířatech prokázaly, že většina toluenu je distribuována do tukové tkáně, nadledvinek, ledvin a mozku. Byly prokázány vážné dysfunkce CNS a poškození chromozomů periferních lymfocytů.

Škodlivina	Způsob vzniku v dopravě	Zdravotní rizika
Styren	Nedokonalé spalovací procesy.	Toxické účinky styrenu na organismus člověka zahrnují poruchy funkce CNS (bolesti hlavy, malátnost, napětí, nevolnost, zvracení) a při expozici vysokým koncentracím (nad 420 mg.m ⁻³) bylo pozorováno akutní podráždění očních spojivek a sliznice horních partií respiračního traktu, zvýšení počtu chromozomálních aberací v periferních lymfocytech.
Formaldehyd	Vzniká při nedokonalém spalování.	Poruchy dýchání, dráždivé účinky sliznice (nos, oči), astma, kožní alergie, rakovina, leukémie.
1,3-butadien	Nedokonalým spalováním pohonných hmot, zejména s vysokým obsahem olefinů.	V nízkých koncentracích může způsobovat podráždění očí, nosu a krku. Akutní působení ve vysokých koncentracích může vyvolat poškození centrální nervové soustavy, bolesti hlavy, snížení krevního tlaku až bezvědomí. Je to látka klasifikovaná jako karcinogen podezřelý z vyvolávání leukémie (skupina 2A IARC), podle US EPA jako pravděpodobný lidský karcinogen skupiny B2.
Suspendované částice (PM)	<p>PM_{2,5-10} (hrubá frakce) - k jejich hlavním zdrojům patří prach z vozovek, oděry pneumatik a spalovací procesy s emisemi částecek paliva a sazí. Hlavní složkou je krystalický materiál, oxidy kovů (Si, Al, Ti, Fe), CaCO₃, uhlíkaté agregace sazí a částěčky pneumatik. Setrvávají v ovzduší po kratší dobu a jejich výskyt je omezen na blízké okolí zdroje.</p> <p>PM_{2,5} (jemná frakce, respirabilní frakce) - vzniká v důsledku chemických reakcí, nukleací, kondenzací plyných emisí na povrch vzniklých částic či koagulací nejjemnějších částic při spalování pohonných hmot.</p> <p>PM_{0,2-0,5} - vznikají kondenzací plyných emisí či koagulací menších částic ze spalovacích procesů. Mohou se přenášet i na velké vzdálenosti.</p> <p>PM_{0,02} (ultrajemná frakce) - vzniká nukleací plyných škodlivin ze spalovacích procesů.</p> <p>PM_{0,01} (nanočástice) - jsou emitovány zejména z benzínových motorů.</p>	Nebezpečí závisí na tom, jaká nebezpečná látka je na tyto pevné částice vázána – např. těžké kovy, PAU

1.5.1. Zdravotní účinky oxidů dusíku

Dominantním účinkem oxidů dusíku je dráždění dýchacích cest - oxid dusičitý je štiplavý a dusivý plyn, což má negativní dopad na smysly obyvatel. Oxidy dusíku se vyskytují jako plyny, proto je jedinou cestou expozice vdechování. Významná část vdechnutých oxidů je z nosohltanu odstraněna, při dýchání ústy lze ale očekávat zvýšené pronikání oxidů do dolních cest dýchacích. Bylo zjištěno, že s růstem vdechovaného objemu vzduchu (např. při cvičení) se dávka vstupující do tkání v oblasti výměny plynů zvětšuje podstatně více, než při pasivním vdechování stejných koncentrací [15]. Oxidy dusíku se mohou dostat hluboko do plic, kde je až 60 % vdechnutého množství absorbováno. V krvi jsou potom přeměňovány na dusitany a dusičnany [32]. Studie ukázaly, že oxid dusičitý i jeho chemické produkty mohou zůstat v plicích velmi dlouho a výskyt tohoto oxidu byl detekován i mimo plíce – v krvi a moči byla pozorovány kyselina dusitá (HNO_2) i její soli, které se mohou v těle vyskytovat právě důsledkem vdechování znečištěného ovzduší [15].

Důsledkem dlouhodobé expozice může být snížení dýchacích funkcí a zvýšení citlivosti na bakteriální a virové infekce (při koncentracích kolem $2000 \mu\text{m} \cdot \text{m}^{-3}$ u zdravých jedinců, $300 \mu\text{m} \cdot \text{m}^{-3}$ u alergiků) [32], případně strukturální změny, které jsou charakterizovány ztlušťováním alveolárních kapilárních membrán nebo tvorbou kolagenu v atypických místech plic. Tyto nevratné změny byly pozorovány i při expozici nízkých koncentrací nebo přerušovaných expozic [15]. Nejnižší koncentrace, která vyvolá nepříznivý účinek na člověka se pohybuje mezi 375 až $565 \mu\text{m} \cdot \text{m}^{-3}$ [32].

1.5.2. Zdravotní účinky oxidu uhelnatého

Protože oxid uhelnatý neproniká pokožkou, je jedinou důležitou expoziční cestou vdechování. Jeho toxicita spočívá ve vazbě na krevní barvivo hemoglobin, se kterým vytváří karboxyhemoglobin (COHb) - afinita hemoglobinu k oxidu uhelnatému je více než 200krát [17] vyšší než ke kyslíku a CO tak významným způsobem zabraňuje přenosu kyslíku z plic do krve [16, 17]. Bylo zjištěno, že koncentrace karboxyhemoglobinu v krvi roste velmi rychle v srdečních a mozkových arteriích a pomaleji v periferních orgánech a končetinách [17]. Výkyvy koncentrací oxidu uhelnatého v ovzduší se ale jen zvolna promítají do koncentrací karboxyhemoglobinu v krvi u lidí, protože ustavení rovnováhy mezi odpovídajícími koncentracemi CO v ovzduší a COHb v krvi trvá 4 až 12 hodin [17]. Při krátkodobém působení CO při atmosférické koncentraci okolo $100 \text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$ ale nebyly zjištěny žádné nepříznivé účinky na organismus [16]. Za předpokladu konstantního objemu vdechovaného vzduchu a srdečního tepu a průtoku krve srdcem leží poločas vyloučení z organismu v rozsahu 2 až 8 hodin [17].

Při koncentracích COHb vyšších než 5 až 10 % může docházet k subjektivním příznakům bolestí hlavy a závratím [17], při koncentraci 4 % se projevují negativní účinky u osob s chorobami srdce a cév [13].

Tab. 6: Účinky na lidské zdraví spojeno s expozicí oxidu uhelnatého při nízkých koncentracích: nejnižší koncentrace, při které byly pozorovány účinky [17]:

Koncentrace COHb (%)	Účinky
2,3 - 4,3	statisticky významné snížení (3 - 7 %) ve vztahu mezi dobou práce a stavem vyčerpání při fyzické zátěži zdravých mladých mužů
2,9 - 4,5	statisticky významné snížení schopnosti cvičit (zkrácení doby fyzické zátěže do nástupu bolesti) u pacientů s anginou pectoris a prodloužení doby trvání příznaků
5 - 5,5	statisticky významné snížení maximální spotřeby kyslíku a doby výdrže fyzické zátěže mladých zdravých mužů během usilovné až namáhavé fyzické zátěže
< 5	žádné statisticky významné snížení pozornosti po expozicích oxidu uhelnatému
5 - 7,6	statisticky významné snížení pozornosti u zdravých testovaných osob
5 - 17	statisticky významné snížení vizuálního vnímání, manuální obratnosti, schopnosti učit se nebo výkonnosti při složitých senzomotorických úlohách (např. při řízení vozidel a pilotování letadel)
7 - 20	statisticky významné snížení maximální spotřeby kyslíku během intenzivní fyzické zátěže zdravých mladých mužů

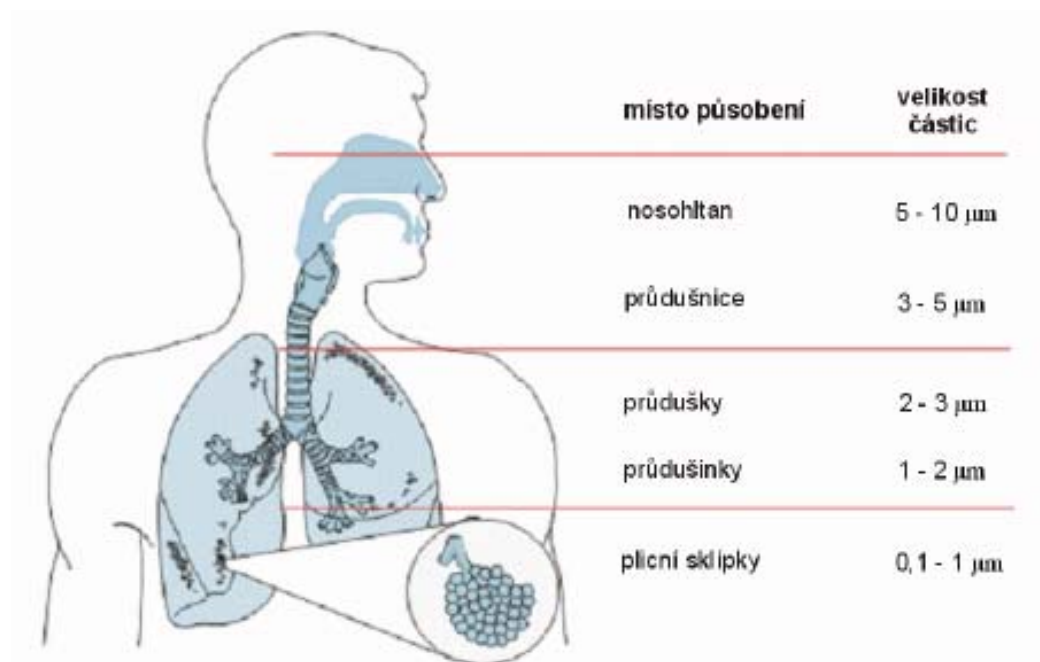
1.5.3. Zdravotní účinky pevných částic

Účinek pevných částic na organismus je závislý na fyzikálních vlastnostech jako je velikost, tvar, elektrický náboj, povrch nebo rozpustnost a chemických vlastnostech – obsah anorganických a organických škodlivin [31, 32]. Na základě fyzikálních vlastností se toxicita projevuje v podobě poškození plicních tkání vedoucímu až k fibrotizaci plic, dochází k přetěžování srdce a vzniku kardiovaskulárních chorob. Vlivem druhu nasorbovaných látek můžou být účinky i genotoxické, vyvolávající dědičné mutace [33], některé výzkumy poukazují na nárůst počtu úmrtí následkem chronické bronchitidy i na možný vznik rakoviny, zejména respiračních orgánů. Podle některých výzkumů byl pozorován nárůst rakoviny plic při dlouhodobé expozici vysokým koncentracím výfukových plynů diesellových motorů. Epidemiologické studie tedy prokazatelně dokazují negativní dopady na zdraví populace a to od očního podráždění v důsledku akutních účinků krátkodobě vysokých koncentrací, až po zvýšenou nemocnost až úmrtnost vlivem dlouhodobé expozice. Postižení jsou zejména obyvatelé ve městech v oblastech s intenzivní dopravou a přednostně citliví jedinci, u nichž nastávají nepříznivé účinky už při nízkých koncentracích [31, 19].

Tab. 7: Distribuce průniku PM do organismu [7]

Cesta průniku částic	Velikost částic (μm)
Částice zachycené na vstupu	Více jak 11
Nosní dutiny	7,00 – 11,00
Hrtan	4,70 – 7,00
Průdušky	3,30 – 4,70
Sekundární bronchy	2,10 – 3,30
Terciální a terminální bronchy	1,10 – 2,10
Průdušinky	0,65 – 1,10
Plicní sklípky	0,43 – 0,65

Při vdechování pevných částí emisí tvoří dýchací cesty přirozené překážky pro tuhé částice (chloupky, sliznice, řasinkový epitel), takže do hlubších struktur dýchacího ústrojí, průdušek, průdušnic a plic pronikají jen ty nejmenší částice [7]. Větší částice jsou zachyceny na sliznicích horních cest dýchacích a vykašlány, částice menší jak $5 \mu\text{m}$ se dostávají až do plicních sklípků, tam jsou zachycovány na stěnách a pohlcovány speciálními buňkami. Poté putují mizními cévami až do mizních uzlin, kde jsou navždy uloženy.



Obr. 8: Depozice aerosolových částic v dýchacím traktu [34].

1.5.4. Zdravotní účinky polyaromatických uhlovodíků

PAU jsou sloučeniny s velmi rozmanitými rizikovými vlastnostmi, od potenciálních karcinogenů a mutagenů až po látky vysoce toxické [21]. Metabolismus, mutagenita a případná karcinogenita závisí z větší části na jejich struktuře. Nesubstituované PAU s nižší molekulovou hmotností obsahující dva až tři kruhy (naftalen, anthracen, fenanthren) se vyznačují akutní toxicitou, sloučeniny s vyšší molekulovou hmotností tyto vlastnosti nevykazují. Obecně platí, že se vzrůstajícím počtem kondenzovaných jader se zvyšuje

mutagenita PAU. Nejvyšší mutagenitu vykazují PAU s pěti aromatickými kruhy, při vyšším počtu jader tato aktivita postupně klesá, což může být způsobeno velkým rozměrem molekuly a menší pravděpodobností vazby na akceptor v organismu. Polyaromáty vykazující karcinogenní aktivitu obsahují ve skeletu molekuly oblast s vyšší elektronovou hustotou, která je velmi reaktivní a snadno tak dochází k adici mnoha sloučenin. V organismu jsou PAU metabolizovány v játrech, vznikají tak epoxidy a dihydrodioly, dále fenoly a chinony. Dihydrodioly a epoxidy jsou na rozdíl od nesubstiovaných derivátů považovány za přímé karcinogeny - mohou totiž reagovat přímo s DNA v jádře buňky. PAU mohou být také metabolizovány na vícefunkční alkoholy (dioly, trioly, tetroyly), epoxidy, arenoxidy i volné radikály. Tyto látky jsou v organismu velmi reaktivní, mohou kovalentně vázat důležité makromolekuly (buněčné proteiny, DNA) a působit peroxidací membránových lipidů. Z jednoho zástupce PAU tedy může vznikat několik různých metabolitů [18].

Přes širokou distribuci v živočišném organismu bylo zjištěno, že PAU působí především na cílové orgány, hlavně lymfatický systém a orgány krvevrouby, nitro- PAU podporují vznik tumoru především v játrech, ledvinách, plicích a mléčných žlázách. Z nekarcinogenních účinků PAU jsou nejvýraznější dermální účinky [18].

Expozice PAU může vést k následujícím rizikům pro zdraví člověka [21]:

- ohrožení zdravého vývoje plodu – teratogenita, mutagenita
- riziko onemocnění rakovinou – karcinogenita
- podráždění až popálení kůže – akutní toxicita
- opakované expozice způsobují ztenčení a popraskání pokožky

Pro objektivní zhodnocení toxicity PAU je nezbytné znát i výsledek synergického nebo antagonistického působení jednotlivých polyaromátů, a výsledky jejich interakcí s ostatními sloučeninami. Některé experimenty ukazují, že směs PAU je méně účinná než účinek jednotlivých PAU. Některé nekarcinogenní PAU jako benzo[a]fluoranten, benzo[k]fluoranthen, chrysen, perylen nebo směs anthracenu, fenanthrenu a pyrenu snižují karcinogenní aktivitu benzo[a]pyrenu, benzo[a]anthracen může působit jako antikarcinogen pro benzo[a]pyren, anthracen naopak mutagenitu benzo[a]pyrenu zvyšuje. Také značná část PAU nasorbovaných na pevných částicích interaguje s materiálem částic jako je oxid železitý a oxid arsenitý, které mohou zvyšovat riziko tvorby nádorů v dýchacím ústrojí [18]. Výsledkem nejnovějších výzkumů zabývajících se rizikovými vlastnostmi jednotlivých PAU je zjištění, že se na celkové karcinogenní aktivitě jednoho vzorku podílí "pouze" z 9% benzo[a]pyren, zatímco z 10 - 15 % se podílí dalších 6 známých PAU, benzo[a]anthracen, benzo[b]fluoranten, benzo[j]fluoraten, chrysen, dibenzo[a,h]anthracen, indeno[1,2,3-cd]pyren. Za zbývající karcinogenní aktivitu PAU je odpovědno dalších 6 neznámých sloučenin [26].

Nitroderiváty PAU z ovzduší působí v organismu jako přímé karcinogeny, některé i jako mutageny (především dinitropyreny). Předpokládá se, že nitro- PAU se podílí na mutagenním účinku výfukových plynů až z 90 %. Při srovnání mutagenity emisí z diesellových a benzinových motorů a extraktů volně poléťavých tuhých částic vzduchu se zjistilo, že nejvyšší mutagenitu vykazují emise z diesellových motorů, a to zejména u PAU se čtyřmi a více kondenzovanými aromatickými kruhy a dále u frakce obsahující nitro- PAU [18].

1.6. Meteorologické podmínky a jejich vliv na kvalitu ovzduší

Téměř všechny látky znečišťující ovzduší jsou emitovány z povrchu nebo blízko nad povrchem země. Škodliviny z automobilů jsou emitovány blízko povrchu země, přenosy a přeměny látek v ovzduší probíhají převážně ve vrstvě od 2 – 3 km nad povrchem, kde probíhá většina meteorologických procesů. [35]. Meteorologické faktory přispívají zejména k šíření a zředování škodlivin, za špatných rozptylových podmínek se zhoršuje schopnost atmosféry přirozeně rozptýlovat znečišťující látky v ovzduší [36]. V hraniční vrstvě atmosféry se bezprostředně projevuje vliv zemského povrchu na meteorologické faktory; uskutečňují se zde procesy ovlivňující i škodliviny z výfukových plynů; po vstupu do atmosféry na ně začnou působit vnější atmosférické podmínky, zejména sluneční záření, tlak, teplota a vlhkost vzduchu, rychlost a směr proudění vzduchu [8, 35]. Meteorologické podmínky jsou časově i prostorově nestálé, velmi výrazně se ale promítají do kvality ovzduší fyzikálně - chemickými procesy probíhajícími v atmosféře, kam se dají zařadit teplota a teplotní inverze, vítr, déšť, procesy vedoucí k tvorbě sekundárních atmosférických aerosolů a další [37].

1.6.1. Teplota

Teplota má průkazný a výrazný vliv na koncentrace škodlivin v ovzduší. U několika sledovaných škodlivin dochází k výrazné korelaci teploty a naměřené koncentrace; se zvyšující se nebo snižující teplotou se může koncentrace škodlivin v ovzduší výrazně zvyšovat, nebo snižovat.

Z tohoto pohledu jsou sledovány především pevné částice, u kterých se snižující se teplotou roste hodnota celkového PM a roste i podíl jemnější frakce PM_{2.5} v PM₁₀. I u oxidů síry a dusíku byla zjištěna podobná korelace, tyto škodliviny se ale v poměru k pevným částicím vyskytují v nižších koncentracích, takže ani teplotní výkyvy nezpůsobí výraznou změnu koncentrace [37].

V případě městských a zejména dopravních oblastech již množství NO₂ s teplotou úplně nekoreluje, na jeho množství má v teplých dnech vliv množství přízemního ozónu.

Změny koncentrací v závislosti na teplotě lze pozorovat i u dalších škodlivin, jako např. benzo[a]pyren, O₃ aj. Na rozdíl od ostatních, koncentrace O₃ se zvyšující se teplotou roste, s klesající klesá, na čemž má podíl i vliv slunečního záření [37].

U polyaromatických uhlovodíků za vyšších teplot převládá oxidace atmosférickými plyny (NO_x, SO₂, O₃), a degradace PAU tak v létě probíhá rychleji než v zimě [18]. Okolní teplota má ale vliv na tenzi par, při změně teploty o 20 °C je například u benzo[a]pyrenu a coronenu změna v rámci několik řádů. Teplota ale také ovlivňuje míru chemických reakcí PAU. Při teplotách nad 7 °C se rozklad několika sledovaných PAU nasorbovaných na částicích výrazně zvyšuje, při nižších teplotách, zejména v zimním období je výskyt PAU v ovzduší sledován vyšší [30].

1.6.2. Vlhkost vzduchu

Vlhkost vzduchu je základní meteorologický prvek popisující množství vodní páry obsažené v atmosféře, která je soustředěna převážně v jejích spodních vrstvách. Relativní vlhkost vzduchu, udávaná v procentech, udává poměr množství vodní páry ve vzduchu skutečně obsažené k největšímu množství páry, které by se v něm mohlo vyskytnout za dané teploty. Vlhkost vzduchu je závislá na teplotě, teplejší vzduch pojme více vodních par než vzduch chladnější [38], neboli čím vyšší je teplota vzduchu, tím více páry je třeba k jeho nasycení [38, 39]. Vlhkost vzduchu má vliv zejména na vznik a dobu zdržení částic pevného aerosolu v ovzduší.

1.6.3. Vítr

Vítr patří k nejproměnlivějším meteorologickým prvkům. Směr, rychlost a mohutnost větru jsou závislé i na ročním období, o proudění vzduchu rozhoduje tlak vzduchu. V zimním období se vyskytují větší tlakové rozdíly, proto je četnost silných větrů větší než v létě, léto má více bezvětří [35].

Tab. 8: Beaufortova anemometrická stupnice [35]:

stupeň	rychlost větru		slovní označení	Rozpoznávací znaky
	m/s	km/h		
0	0–0,2	0 – 1	bezvětří	kouř stoupá svisle vzhůru
1	0,3–1,5	1 – 5	vánek	kouř už nestoupá úplně svisle, korouhev nereaguje
2	1,6–3,3	6 – 11	slabý vítr	vítr je cítit ve tváři, listí šelestí, korouhev se pohybuje
3	3,4–5,4	12 – 19	mírný vítr	listy a větvičky v pohybu, vítr napíná prapory
4	5,5–7,9	20 – 28	dosti čerstvý vítr	vítr zvedá prach a papíry, pohybuje větvičkami a slabšími větvemi
5	8,0–10,7	29 – 38	čerstvý vítr	hýbe listnatými keři, malé stromky se ohýbají
6	10,8–13,8	39 – 49	silný vítr	pohybuje silnějšími větvemi, telegrafní dráty sviští, nesnadné jest používat deštník
7	13,9–17,1	50 – 61	prudký vítr	pohybuje celými stromy, chůze proti větru obtížná
8	17,2–20,7	62 – 74	bouřlivý vítr	láme větve, vzpřímená chůze proti větru je již nemožná
9	20,8–24,4	75 – 88	vichřice	menší škody na stavbách
10	24,5–28,4	89 – 102	silná vichřice	na pevnině se vyskytuje zřídka, vyvrací stromy a ničí domy
11	28,5–32,6	103 – 117	mohutná vichřice	rozsáhlé zpusťování plochy
12	32,7 a více	118 – 133	orkán	ničivé účinky, odnáší domy, pohybuje těžkými hmotami

Pomocí vertikálního a horizontálního směru větru jsou plyny a aerosolové částice přenášeny a rozptylovány, dochází i k tzv. dálkovým přenosům přes několik stovek kilometrů. Za špatných rozptylových podmínek se kterými souvisí i povětrnostní podmínky se mohou škodliviny koncentrovat a docházet až ke smogovým situacím.

Rychlost a směr tzv. přízemního větru se měří ve výšce 10 m nad zemí. Není-li stanice vybavena přístrojem pro měření rychlosti větru, používá se pro stanovení této hodnoty odhad dle Beaufortovy anemometrické stupnice, kterou udává tabulka 8.

1.6.4. Atmosférická depozice

Depoziční procesy představují složitou posloupnost atmosférických jevů. Určení koncentračních toků spojených s jednotlivými procesy atmosférické depozice (mokrou a suchou) je velmi nejisté díky řadě fyzikálních a chemických proměnných, které je nutno brát v úvahu. Některé látky v plynné fázi se stávají součástí mokré atmosférické depozice, prostřednictvím mezifázové výměny plyn-kapalina, což se stává například u PAU [18].

Suchá atmosférická depozice je složena ze tří dílčích procesů, a to difuze, impaktu (úletu) a sedimentace [18]. Pro suchou depozici jsou důležitým prostředníkem aerosolové částice, které ovlivňují atmosférický přenos plynů. Protože rychlost suché depozice aerosolových částic je obvykle mnohem nižší než rychlost suché depozice plynů, jsou aerosoly přenášeny do velkých vzdáleností od zdroje.

Mokrou depozicí se rozumí procesy přestupu látek z atmosféry na zemský povrch, uskutečňované srážkovou činností, kde je spolu s vodou přenášena řada rozpuštěných i nerozpuštěných látek a aerosolových částic [35]. Na aerosolové částice se velmi často vážou látky obsažené v ovzduší a většina PAU, které se dostávají do ovzduší. Tyto pevné částice se stávají součástí srážek, které tvoří základ atmosférickém cyklu PAU. Tyto sloučeniny mají ve srážkách charakteristickou distribuci. Rozsah koncentrací je přímo závislý na meteorologických podmínkách. Sezónní variace vykazují maximum v zimním a minimum v letním období. Průměrný obsah PAU ve srážkách se pohybuje v jednotkách až stovkách $\text{ng}\cdot\text{dm}^{-3}$, podle rozpustnosti ve vodě - PAU s nízkou molekulovou hmotností jsou rozpustné v rozmezí $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$, vyšší PAU pak v rozmezí $\text{ng}\cdot\text{l}^{-1}$. Z toho vyplývá, že PAU s nižší molekulovou hmotností jsou více sorbovány na tuhých částicích a pouze malá část je v rozpustné frakci - např. pro benzo[a]pyren je suchá depozice 3 – 5 krát významnější děj než depozice mokrá [18].

1.7. Metody analýzy PAU s využitím GC/MS

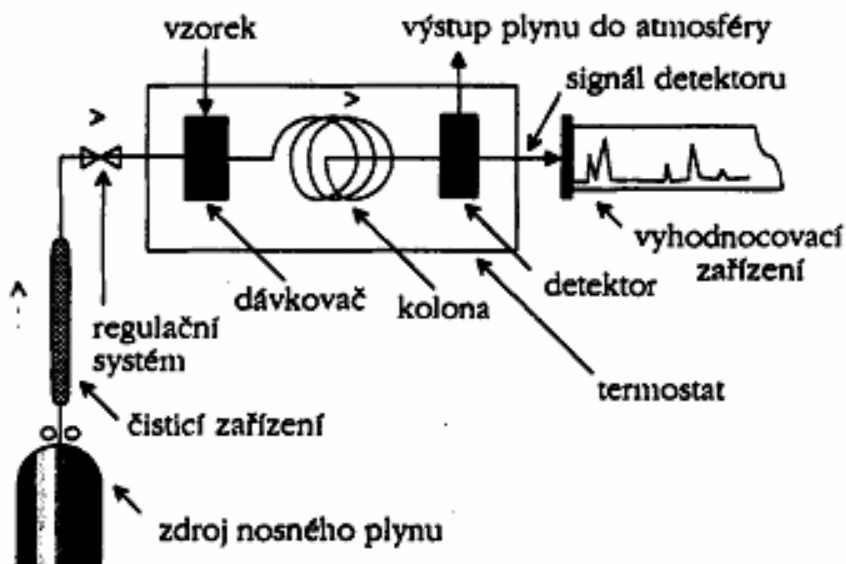
Ke kvalitativní a kvantitativní analýze PAU se využívají separační metody, především plynová chromatografie, často kombinovaná s hmotnostní spektrometrií. Toto spojení je výhodné tam, kde se provádějí identifikace neznámých složek směsí, kde pro každou složku lze získat hmotnostní spektrum a identifikovat ji porovnáním s knihovnou spekter.

1.7.1. Plynová chromatografie

Tato separační metoda je založena na rovnovážné separaci složky obsažené ve vzorku. Je to metoda vhodná pro kvalitativní i kvantitativní analýzu. Protože se vzorek dávkuje do proudu plynu, je potřeba všechny složky vzorku převést do plynné fáze. Proto je nutné, aby separované látky měly dostatečný tlak syté páry, byly tepelně stálé a měly relativní molekulovou hmotnost menší než $1000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. Metoda je vhodná pro separaci plynů i pevných organických molekul.

Součástí plynového chromatografu jsou:

- zdroj nosného plynu
- čistící zařízení
- regulační systém
- dávkovač
- kolona
- detektor



Obr. 9: Schéma plynového chromatografu

Zdrojem nosného plynu je tlaková láhev obsahující H_2 , N_2 , He nebo Ar. Druh plynu je volen s ohledem na účinnost při unášení vzorku kolonou a jeho inertního chování vůči vzorku, díky níž nemá vliv na vlastní separaci.

Čistící zařízení má za úkol zachycovat vlhkost a nečistoty v nosném plynu. Zbavuje nosný plyn nežádoucích stop ostatních plynů, zejména reaktivního kyslíku, který nevratně poškozuje stacionární fázi v koloně.

Regulační systém zajišťuje stálý nebo programově měněný průtok nosného plynu. Elektronickou regulací lze docílit stanoveného průtoku i při změnách teploty během separace.

Dávkovač slouží k zavedení vzorku do proudu nosného plynu. Při dávkování je nutné zajistit odpaření vzorku v co nejkratším čase. Vzorek je injekčně nastříknut přímo do kolony, nebo se využívá odpaření vzorku v injektoru a transportu kolonou s využitím děliče toku, nebo i bez děliče toku.

V koloně je umístěna stacionární fáze, která slouží k samotné separaci složek. Využívají se náplňové a kapilární, které jsou častější. Kapilární kolony mají stacionární fáze nanoseny na své vnitřní stěny. Vnitřní průměr kolon je v intervalu od 0,1 – 0,6 mm s tloušťkou filmu stacionární fáze 0,25 – 5 μm , dlouhé mohou být až 60 m. Kapilára je obalena polyimidovou vrstvou, která chrání kolonu před zlomením a také do teplot 350 °C. Obsažená stacionární kapalina by měla dobře rozpouštět separované látky, být teplotně stálá a málo těkává. Důležitý je výběr z hlediska polarit separovaných složek.

Nosný plyn s analytem protéká detektorem a vysílaný signál je zaznamenávám, v závislosti na čase. Nejpoužívanějšími detektory ionizační, které jsou založeny na principu vedení elektřiny v plynech. Spojení plynového chromatografu s hmotnostní spektrometrií má nezastupitelný význam, zejména se této kombinace využívá při analýze neznámých složek směsí. V takovém případě je možno získat hmotnostní spektrum pro každou složku směsi.

1.7.2. Hmotnostní spektrometrie

Hmotnostní spektrometrie je metoda založená na určování poměru hmotnosti a náboje iontu (M/z), která využívá působení magnetického, případně elektrického pole. Metoda umožňuje analýzu vzorků ovzduší, vod, půd, sedimentů i odpadů, přičemž největší počet měření využívá hmotnostního spektrometru jako selektivního detektoru metod plynové nebo kapalinové chromatografie [45].

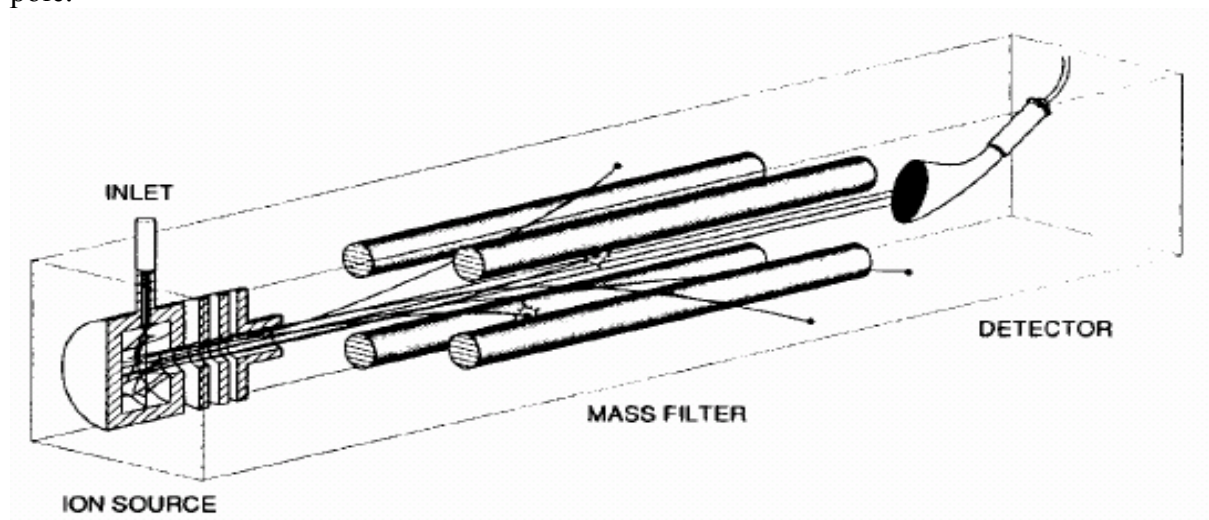
Hmotnostní spektrometr se skládá z těchto částí:

- iontový zdroj
- analyzátor
- detektor
- řídicí a vyhodnocovací systém

Pro ionizaci vzorku se využívají následující typy ionizace: ionizace elektronem (EI), chemická ionizace (CI), sprejové techniky (SPI) – termosprej (TS) a elektrosprej (ES), sekundární iontová hmotnostní spektrometrie (SIMS) nebo ionizace laserem za účasti matrice (MALDI).

Pro spojení s plynovou chromatografií byla využita metoda elektronové ionizace (EI), kde dochází k ionizaci nárazem elektronu za současné fragmentace molekul při vyšší energii elektronů. Doba setrvání v iontovém zdroji je v řádu milisekund.

Analyzátor slouží k rozdělení iontů podle poměru jejich hmotnosti a náboje, k čemuž je využívána řada fyzikálních principů. Analyzátozem může být kvadrupólový analyzátor (Q), kvadrupólová iontová past (QIT), nebo průletový analyzátor (TOF). Při analýze byl využit kvadrupólový analyzátor, který je vhodný pro spojení s plynovou chromatografií. Princip kvadrupólu je v poměru stejnosměrné a střídavé složky napětí při průchodu částice, jejíž dráha se v magnetickém poli kvadrupólu zakřivuje přímo úměrně intenzitě magnetického pole.



Obr. 10: *Princip kvadrupolu*

Detektor je zařízení, které slouží k převodu toku iontů na měřitelnou veličinu. Využit byl elektronásobič, jehož funkce spočívá v zesílení elektrického signálu, vzniklého dopadem měřeného iontu na měrnou plochu, na kterou je vložen elektrický potenciál. Tím dochází k vypuzení velkého počtu sekundárních elektronů, které jsou dále směřovány elektrickým polem k dalším elektrodám a znovu zesilovány, až je na výstupu detektoru získán měřitelný elektrický proud.

Výsledkem je hmotnostní spektrum, jehož intenzita je úměrná koncentraci příslušné látky ve vzorku a profil (daný M/z jednotlivých píků) charakterizuje identitu této látky. Každou látku je tedy možné identifikovat jednak na základě hmotnostního spektra, jednak na základě retenčního času, tj. doby, za kterou projde kolonou.

2. CÍL PRÁCE

Cílem práce bylo vyhodotit příspěvek automobilové dopravy na kvalitu ovzduší za přispění různých meteorologických dějů a podmínek. Pro lepší porovnání v rámci meteorologických faktorů nebyla srovnávána dvě zimní období ve dvou městech, bylo určeno období podzimní a typicky letní sledované ve třech lokalitách, představované obdobími listopadu a přelomu června/července. Ze zvolených lokalit jedna představuje ovzduší velmi zatížené dopravou (Brno – střed, ulice Kotelářská), dále lokalita představující pozadřovou oblast pro zatíženou lokalitu (Brno – Tuřany), a jedna oblast nezatížená, představující pozadřovou oblast České republiky (Košetice).

Z meteorologických podmínek byly sledovány a hodnoceny především teplota a vlhkost vzduchu. Sledovanými škodlivinami byly některé oxidy vznikající primárně nebo sekundárně vlivem automobilové dopravy, částice polétavého prachu frakce PM_{2.5} a na ně sorbované polyaromatické uhlovodíky, které byly voleny od fluoranthenu až po coronen.

3. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

3.1. Použité chemikálie a standardy

- n-hexane 95+ (Chromservis, s.r.o., ČR)
- toluen – Chromapur G (Chromservis, s.r.o., ČR)
- Silikonový tuk
- dichlormethan – o čistotě pro reziduální analýzu (Chromservis, s.r.o., ČR)
- D-PAH – Mix 31 (Dr. Ehrenstorfer GmbH, Německo)
- Vnitřní filtr aparatury IKA FF1 o pórovitosti 10-20 μm (Neotec)
- DCM o čistotě pro reziduální analýzu (Chromservis, s.r.o., ČR)
- Biocid pro vodní lázně Spectrum Clear Bath[®] - n-alkyl (50 % C14, 40 % C12, 10 % C10) dimethyl benzylamonium chlorid 50 %, ethanol 10%, voda 40 % (Chromservis, s.r.o., ČR)
- Dusík (SIAD, čistota 5.0)
- Silikagel pro organickou analýzu - Silica Gel 12 60/80 (Alltech, USA)
- Standardy PAU: PAH MIX 63 (US EPA 16), coronen, p-Terfenyl (40 $\mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$) jako vnitřní standard pro MS (Dr. Ehrenstorfer GmbH, Německo)
- Helium (SIAD, čistota 6.0)

3.2. Zařízení pro odběr a přípravu vzorků

- Vzorkovač vzduchu Leckel MVS6 (Sven Leckel Ingenierbüro, Německo)
- Mikrováhy METTLER Toledo MX5/A (Mettler-Toledo International Inc., Switzerland, USA)
- Extraktor IKA vario control (Neotec)
- Koncentrátor TURBOVAP II Evaporation System (Caliper Life Sciences, USA)



Obr. 8: Extraktor IKA, vpravo TurboVap



Obr. 9: Leckel MVS6

3.3. Přístrojové zařízení pro analýzu

Plynový chromatograf s hmotnostním spektrometrem GC/MS Shimadzu QP 2010 s autosamplermem pro 150 vialek

Plynový chromatograf:

- kapilární kolona (Rxi-5Sil MS, DB5, Equity 5), délka 30 m, ID 0,25 mm, tloušťka stacionární fáze 0,25 μm - Restek (USA) v roce 2008, Equity 5 Supelco – Sigma-Aldrich Corp. (USA) v roce 2005
- předkolona křemenná deaktivovaná, délka 0,5 m, ID 0,53 mm, tloušťka stacionární fáze 0,25 μm - Restek (USA)
- software GCMSSolution verze 2.5
- průtoková rychlost He lineární 50,0 $\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$

Teplotní program analýzy:

- Kolona: 100 °C po 2 min, 10 °C/min do 320°C, 320°C po 30 min
- On-column injektor: 100 °C po 0,1 min, 20 °C/min do 320°C

Hmotnostní spektrometr:

- Kvadrupólový analyzátor
- mód – SIM
- ionizace elektronová 70 eV
- solvent cut – 3,8 min
- pro všechny sloučeniny sledovány 1 hlavní + 2 konfirmační ionty
- nástřik na kolonu 10 μl

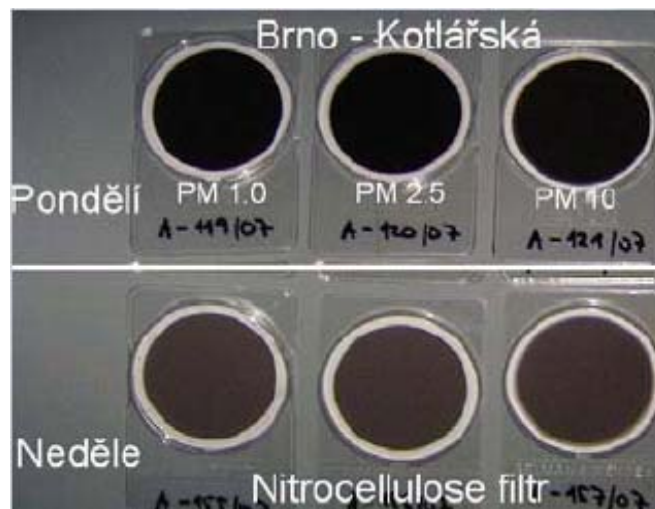


Obr. 10: GC/MS Shimadzu QP 2010

3.4. Pracovní postupy

3.4.1. Odběr vzorku

Pro odběr vzorku byl použit středně objemový vzorkovač ovzduší typu Leckel MVS6, který zachycuje pevné částice na různých typech filtrů pomocí odběrového čerpadla. Přístroje jsou konstruované pro užívání ve venkovním prostředí a mohou být provozovány bez ochrany proti dešti. Po každém provedeném odběru a před odběrem se provedlo čištění částí přístroje – trysky a impaktní desky. Po čištění byla na impaktní desku nanесena tenká vrstva tuku a součásti sestaveny zpět na vstupní komoru. Pro oddělení požadované frakce byly zasunuty do desky vstupní komory trysky požadované velikosti (PM2.5). Přístroj byl dopraven na lokalitu a vhodně umístěn. Trubice byla zasunuta se vstupní komorou do příslušného otvoru na pravé straně přístroje a vzorkovač připojen do sítě. Po zapnutí přístroje byl zkontrolován nastavený průtok a interval měření.



Obr. 11: Ukázka exponovaných filtrů na Kotlářské (13)

Pro měření frakce PM2.5 byly použity nitrocelulóзовé filtry, které byly přeneseny na lokalitu kde se prováděl odběr. Pro vkládání filtrů byla vždy použita pinzeta, protože nesmí dojít ke kontaktu filtru s prsty ani s okolním prostředím. Po expozici byl filtr ihned na lokalitě uložen do Petriho misek a do PE zip-locku, popsán číslem vzorku a přenesen v chladícím boxu do váhovny. Ve váhovně byly ponechány 48 hodin ekvilibrovat, potom byly zváženy a vloženy opět do ochranného obalu do doby následného zpracování. Takto připravené filtry byly označeny číslem vzorku a vloženy do PE sáčku. Před vlastní analýzou byly uchovány v mrazničce. Po ukončení měření byly do odběrového protokolu zapsány hodnoty odebraného objemu vzduchu v m^3 , v normovaných Nm^3 a doba vzorkování v hodinách a minutách.

Pro vyloučení vlivu kontaminace při manipulaci s mediem v průběhu balení a instalace do přístroje na lokalitě byl využit tzv. terénní blank. Filtr byl vybalen z ochranného obalu a ponechán po dobu, která se shoduje s dobou po kterou byl filtr instalován do přístroje volně ležet na vzduchu. Poté byl filtr navrácen do ochranného obalu a transportován v chladícím boxu do laboratoří.

3.4.2. Vázkové stanovení obsahu částic v ovzduší

Stanovení koncentrací pevných částic v ovzduší je založeno na určení rozdílů hmotností exponovaného a neexponovaného filtru za definovaných podmínek, k čemuž byly využity mikrováhy METTLER Toledo MX5/A. Veškerá manipulace s filtry byla prováděna bez dotyku tj. pouze pinzetou.

Ve váhově je nutné udržovat stálou teplotu (21°C) a relativní vlhkost vzduchu (55%). Váhy musí být usazeny na speciálním váhovém stole na stabilním vodorovném místě bez vibrací. Po zapnutí vah bylo nutné zapnout antistatický depolarizátor, kterým byl filtr protáhnut a následně vložen do vážící drátěné misky. Po ustálení číselné hodnoty na displeji byla aktuální hodnota vážení zapsána současně s hodnotami ze zařízení „Logger“ (teplota okolí, relativní vlhkost a rosný bod), datum a čas vážení.

Pro korekci na nepatrné výkyvy od konstantní teploty a vlhkosti bylo provedeno pravidelné vážení trojice filtrů ze stejného materiálu, z jakého je stanovované medium, tzv. váhový blank. Tyto tři filtry byly dlouhodobě uloženy volně na miskách ve váhově. S každou sérií vzorků bylo postupováno stejným způsobem, vážilo se před a po sérii vážených vzorků a při výpočtu obsahu částic byla provedena korekce na váhový blank.

3.4.3. Extrakce odběrového média

Pro extrakci byl využit extraktor IKA, který je vhodný pro extrakci exponovaných polyuretanových, quartzových, nitrocelulóзовých a skelných filtrů před organickou analýzou.

Dle nastavených parametrů bylo odměřeno a přelito do extrakční nádoby s magnetickým míchadlem příslušné množství rozpouštědla.

Tab. 9: Program pro extrakci

Název metody	Určeno pro	Množství DCM	Počet cyklů varu	Tv (°C)	Tch (°C)
dcm_metodika_qF.con	Leckel	70 ml	6x20min	60	30

Do plastového nádoby byl umístěn pomocí pinzety vnitřní filtr extraktoru o příslušné pórovitosti. Filtr byl před tím upevněn na opěrnou podložku. Na připravené exponované filtry bylo nanášeno 10 µl roztoku D-PAH pro kontrolu výtěžnosti postupu zpracování vzorku. Do spodní části skleněné patrony byl opatrně umístěn přeložený exponovaný filtr hřbetem nahoru. Patrona s filtrem byla opatrně našroubována na plastovou nádobku, který byl již sešroubován s extrakční nádobkou. Všechny tři sešroubované kusy byly nasazeny na chladič tak, aby se dno nádoby pokud možno po celé ploše dotýkalo ohřevné plochy. Po kontrole zadaných parametrů byl spuštěn extraktor, ovládaný počítačem. Byla puštěna tlaková, chladící voda a odtah digestoře. Vyextrahovaný exponovaný filtr byl vyjmut z patrony, umístěn do alobalu s číslem vzorku a umístěn do mrazáku.

Před extrakcí a po ukončení každé extrakce byla vyjmuta nádobka s plastovou nádobkou a patronou, extrakční nádobka byla vypláchnuta 3 x 5 ml příslušného rozpouštědla, které bylo přidáno k extraktu.

Tab. 10: Program čištění přístroje

Název metody	Čištění po extrakci	Množství DCM	Počet cyklů varu	Tv (°C)	Tch (°C)
dcm_cistení.con	NC (Leckel)	70 ml	2x20 min	60	30

Pro eliminaci vlivu kontaminace způsobené extrakcí přes zkoncentrování až po čištění extraktu a zjištění čistoty použitých činidel, chemikálií se využívá tzv. laboratorní blank. Čisté, neexponované medium bylo vyndáno z ochranného obalu a bylo na něj naneseno 10 µl D-PAH. Další postup byl shodný jako při extrakci exponovaného filtru.

3.4.4. Zkoncentrování pomocí koncentrátoru Turbovap

Do komory zařízení byla nalita destilovaná voda tak, aby její hladina byla aspoň v úrovni hladiny odpařovaného vzorku. Bylo přidáno malé množství biocidu.

Proud dusíku byl nastaven tak, aby na výstupu z redukčního ventilu na tlakové nádobě byl tlak maximálně 5,5 bar. Příslušný extrakt získaný při extrakci byl převeden do turbopapových patron a umístěn do vodní lázně. Po nastavení řídicích parametrů a teploty vodní lázně bylo zahájeno odpařování. Získaný extrakt byl převeden do označené turbopapové patrony, propláchnut 3 x 5 ml DCM a přidán ke vzorku ve vodní lázni Turbovapu. Konečný objem extraktu byl 1 ml, po ukončení extrakce k němu bylo přidáno 10 µl D-PAH.

Parametry pro Turbovap:

- teplota lázně = 40 °C
- tlak dusíku = 10 – 20 psi tj. 50 - 150 MPa

3.4.5. Příprava zahuštěných extraktů na chemickou analýzu

Příprava spočívá v odstranění interferujících látek sloupcovou chromatografií na silikagelu a v konečném zkoncentrování na Turbovapu.

Silikagel byl žíhán v peci při 400 °C asi 72 hodin. Vyžíhaný silikagel byl uchován v láhvi se zábrusem. Vždy před použitím na čištění extraktu byl vyžíhaný silikagel aktivován na Petriho misce tři hodiny při 160°C. Po aktivaci byl silikagel přesypán do prachovnice, aby zpět nenasorboval vzdušnou vlhkost. Připravený silikagel je takto určen pro aktuální den.

Na dno kolonky byl umístěn smotek skelné vaty, výstupní kohout kolonky byl uzavřen a nad vatu bylo napipetováno 10 ml hexanu, do něj vnesena asi 10ti centimetrová vrstva vyžíhaného aktivovaného silikagelu. Část hexanu byla odpuštěna do odpadu tak, aby nad silikagelem zůstala asi 0,5 cm vrstva. Do kádinek byl nasypán sušený silikagel v množství asi 2 g, na něj byl pipetou přenesen vzorek z turbopapové patrony a třepáním vysušen do sypkého stavu.

Vysušený silikagel se vzorkem byl nanesen na vrch sloupce do kolonky, poté bylo přidáno 10 ml hexanu, kterým byla vypláchnuta kádinka po vzorku, byl otevřen kohout kolonky, první hexanová frakce nebyla jímána. Další eluce byla prováděna 4 x 5 ml DCM, sběr frakce byl zahájen po odtečení prvních 15 kapek. Po ukončení eluce bylo k eluátu přidáno 500 μ l toluenu a v koncentrátoru zahuštěno na objem 0,5 ml. Vzorek byl obohacen 10 μ l terfenylu a promíchán. Nakonec byl vzorek doplněn do 1 ml toluenem a převeden do vialky pro automatický dávkovač systému GC/MS..

3.4.6. Analýza na GC/MS

Vzorky byly v množství 1 ml analyzovány plynovou chromatografií na křemenné kapilární koloně s vnitřním průměrem 0,25 mm, se zakotvenou fází o složení 5 % difenylpolysiloxan (polární fáze) a 95 % dimethylpolysiloxanu (nepolární fáze) o tloušťce vrstvy 0,25 μ m takovým způsobem, že se jednotlivé látky rozdělily podle své afinity k zakotvené fázi. Postupně vycházely z kolony do detektoru, kterým byl kvadrupólový MS.

Měřeno bylo metodou vnitřního standardu na p-terfenyl ($c = \text{cca } 400 \text{ ng.ml}^{-1}$). Kalibrace byla provedena v rozsahu 0,05 – 2 $\mu\text{g.l}^{-1}$ s nástřikem 8 μ l a do 1000 $\mu\text{g.l}^{-1}$ s nástřikem 1 μ l, každá minimálně pětibodová.

Vyhodnocení bylo prováděno po exportu výsledků z kvantitativní tabulky skriptem v AutoHotKey a jejich úpravou doplňkem ExportGCMS.xla nainstalovaným v MS Excel.

4. VÝSLEDKY A DISKUSE

4.1. Charakteristika vybraných lokalit

4.1.1. Brno – střed, ulice Kotlářská

Brno představuje dopravní centrum Moravy. V posledních letech se zde rozvíjí elektrotechnický průmysl. Rozvoj nové průmyslové výstavby probíhá v okrajových částech města, především jižním směrem. Významný vliv na kvalitu ovzduší v Brně má provoz mobilních zdrojů. Město je druhým nejvýznamnějším dopravním uzlem ČR. Nachází se na křižovatce dálnic D1 (Praha - Brno) a D2 (Brno - Bratislava). Obě tyto dálnice jsou součástí transevropských magistrál.



Obrázek 12: Lokalita měření Kotlářská



Obr. 13: Umístění vzorkovače na lokalitě Kotlářská

Ulice Kotlářská reprezentuje vnitřní část městské zástavby, oblast je vymezena kolmými ulicemi Kounicovou, Lidickou a Veverí, v místech křížení se nachází světelné křižovatky. Ulice Kotlářská je součástí městského dopravního okruhu s vysokou hustotou provozu osobních vozidel a vozidel hromadné dopravy DPMB města Brna.

4.1.2. Brno – Tuřany

Stanice se nachází v areálu letiště Tuřany, jihozápadně od Brna. Od roku 1994 je na ní umístěno zařízení automatického imisního monitoringu AIM. Okolní krajina je téměř bez zástavby s trvalým travním porostem. Stanice reprezentuje předměstskou pozad'ovou oblast pro Brno – město.



Obr. 14: Lokalita měření Tuřany



Obr 15: Lokalita měření Košetice

4.1.3. Košetice

Obec Košetice se nachází v kraji Vysočina, okres Pelhřimov. Stanice ČHMÚ je vzdálena obci cca 1,5 km severozápadním směrem. Terén je svažitý, převládá zemědělská orná půda, v okolí jsou i lesy. Měřicí stanice byla založena v roce 1985, dnes je na stanici měřeno manuálně i pomocí automatizovaného měřicího programu AIM. Stanice představuje oblast přirozeného pozadí České republiky.

Tab. 11: Kategorizace lokalit dle ČHMÚ

Lokalita	Brno střed, ul. Kotlářská	Brno - Tuřany	Košetice
Typ stanice	Dopravní	Pozad'ová	Pozad'ová
Typ zóny	Městská, obytná/přírodní	Předměstská, obytná	Venkovská zemědělská/přírodní
n.v. (m)	248	241	535
Terén	Horní nebo střední část svahu s náklonem do 8 %	Vrcholová poloha, trvalý travní porost, téměř bez zástavby	vrcholová poloha ve svažitém terénu (nad 10%)
Umístění	Arboretum MZLU, v zeleni	Areál letiště Brno - Tuřany	areál ČHMÚ, kraj Vysočina

4.2. Hodnocené období

Období a časy odběrů zobrazuje tabulka 12. Veškerá reálná data z lokalit v Košeticích a Tuřanech byla podřízena době měření v roce 2005 a 2008 v lokalitě Kotlářské. V roce 2005 probíhalo měření na Kotlářské v jednodenních intervalech, v roce 2008 v intervalech dvoudenních. Proto bylo pro možnost porovnání obou období nutné všechny hodnoty přepočítat na dvoudenní průměry. Každé dvoudenní období bylo pro přehlednost označeno číslem měření.

Tab. 12: *Hodnocené období*

Dny v týdnu	Rok 2005		Rok 2008	
	Počátek odběru datum hodina:minuta	Konec odběru datum hodina:minuta	Počátek odběru datum hodina:minuta	Konec odběru datum hodina:minuta
PO	27.6.2005 8:25	28.6.2005 8:23	10.11.2008 8:57	
ÚT	28.6.2005 8:30	29.6.2005 8:20		
ST	29.6.2005 8:30	30.6.2005 8:34	12.11.2008 10:00	12.11.2008 9:02
ČT	30.6.2005 8:49	1.7.2005 8:34		
PÁ	1.7.2005 8:40	2.7.2005 8:25	14.11.2008 10:08	14.11.2008 10:05
SO	2.7.2005 8:35	3.7.2005 8:20		
NE	3.7.2005 8:30	4.7.2005 8:33	16.11.2008 10:10	16.11.2008 10:03
PO	4.7.2005 9:33	5.7.2005 8:33		
ÚT				18.11.2008 10:05
Číslo měření				
1	27.6.2005 8:25	29.6.2005 8:20	10.11.2008 8:57	12.11.2008 9:02
2	29.6.2005 8:30	1.7.2005 8:34	12.11.2008 10:00	14.11.2008 10:05
3	1.7.2005 8:34	3.7.2005 8:20	14.11.2008 10:08	16.11.2008 10:03
4	3.7.2005 8:20	5.7.2005 8:33	16.11.2008 10:10	18.11.2008 10:05

4.3. Meteorologická data

Meteorologická data byla získána z měření ČHMÚ v daných lokalitách, byly získány čtvrt hodinové průměry teplot a vlhkosti ze kterých byly vypočítány průměrné hodnoty odpovídající době vzorkování v obou obdobích. Posuzován byl zejména vliv teploty a relativní vlhkosti ovzduší na daných lokalitách. Získána byla i data síly a směru větru z roku 2005 na lokalitě Kotlářská, vytvořené větrné růžice ale neměly dostatečnou výpovědní hodnotu, proto nebyly do výsledků práce zahrnuty. Údaje o srážkách nebyly hodnoceny, v termínech odběrů nebyly zjištěny vydatnější srážky.

Tab. 13: Meteorologická data

Rok	2005			2008		
Lokalita	Označení měření	T	RH	Označení měření	T	RH
		°C	%		°C	%
Kotlářská	1/2005	25,3	45,0	1/2008	8,2	87,3
	2/2005	22,8	63,2	2/2008	7,5	93,6
	3/2005	19,6	78,8	3/2008	5,5	90,3
	4/2005	22,3	60,0	4/2008	3,5	85,1
Košetice	1/2005	20,4	56,0	1/2008	6,3	91,0
	2/2005	19,0	73,3	2/2008	4,3	97,5
	3/2005	17,1	82,5	3/2008	5,4	88,1
	4/2005	18,4	70,4	4/2008	1,7	86,7
Tuřany	1/2005	20,5	56,2	1/2008	7,5	86,0
	2/2005	18,5	74,4	2/2008	7,4	90,1
	3/2005	16,7	84,1	3/2008	5,5	86,3
	4/2005	18,2	70,6	4/2008	3,8	79,8

V letním období roku 2005 byla nižší relativní vlhkost a teploty výrazně vyšší než v období zimním v roce 2008. Průměrné letní teploty na sledovaných lokalitách se v roce 2005 pohybovaly okolo 19,9 °C, v podzimním období roku 2008 okolo 5,5 °C průměrná hodnota relativní vlhkosti v roce 2005 byla 67,9 %, v roce 2008 88,5 %. Hodnoty teplot a relativních vlhkostí při porovnání sledovaných lokalit se ukázaly bez výraznějších rozdílů, jak ukazuje následující tabulka 14, pouze u teploty se ukazuje určitý trend vyšších hodnot v městských oblastech Kotlářské a Tuřan a to především v zimním období.

Tab. 14: Průměrné hodnoty meteorologických dat

Lokalita	RH (%)		T (°C)	
	2005	2008	2005	2008
Kotlářská	61,8	89,1	22,5	6,2
Tuřany	71,3	85,5	18,5	6,0
Košetice	70,6	90,8	18,7	4,4
Průměr	67,9	88,5	19,9	5,5

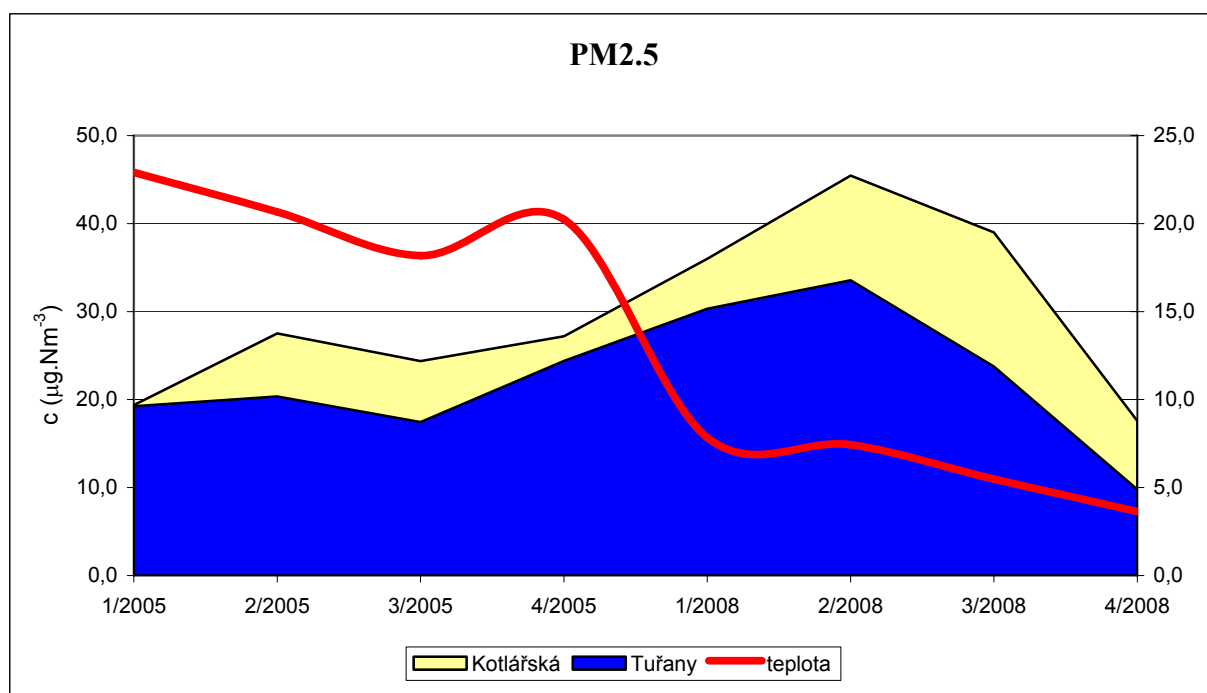
4.4. Stanovení podílu pevné frakce

V určených obdobích byla sledována frakce prašného aerosolu PM2.5. Naměřené hodnoty v obou brněnských lokalitách ukazuje tabulka 15, na lokalitě Košetice tato velikostní frakce měřena není.

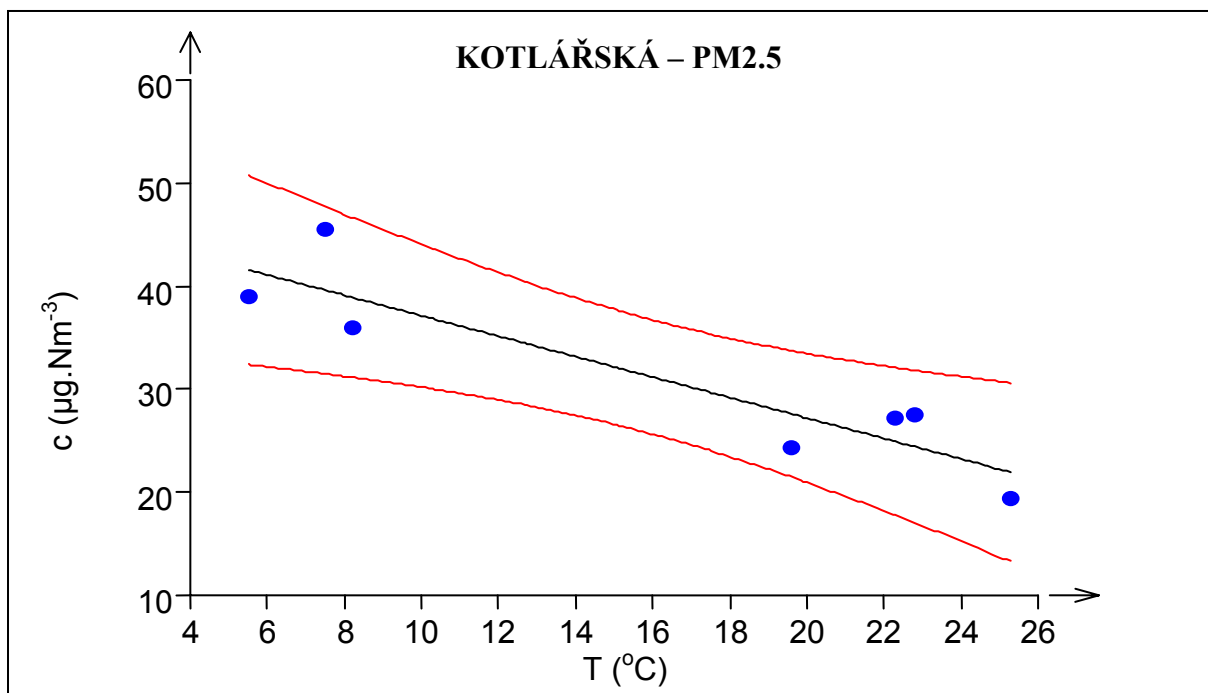
Tab. 15: *Koncentrace PM2.5*

Označení měření	Koncentrace PM2.5 ($\mu\text{g.Nm}^{-3}$)	
	Kotlářská	Tuřany
1/2005	19,4	19,3
2/2005	27,5	20,4
3/2005	24,4	17,4
4/2005	27,2	24,4
1/2008	36,0	30,3
2/2008	45,5	33,6
3/2008	39,0	23,8
4/2008	17,6	9,8

U této velikostní frakce se dá předpokládat souvislost vzniku částic v závislosti na intenzitě dopravy. Tento trend ukazuje následující graf 1, porovnávající hodnoty ve dvou městských lokalitách, z nichž jedna je zatížená dopravou (Kotlářská) a druhá představuje pozadřovou městskou oblast pro Brno (Tuřany). Hodnoty pevné frakce jsou vyšší v celém sledovaném období na lokalitě Kotlářská. Je zajímavé, že koncentrace obou porovnávaných městských lokalit stoupají a klesají velmi podobně, což může být způsobeno korelací s dalším faktorem, kterým se zdá být teplota, jak vyplývá z grafu 2, kde byla zjištěna korelace výskytu PM2.5 s teplotou. Korelace PM2.5 mezi oběma lokalitami ukazuje graf 3. Teploty v oblasti Brno – střed a okraj Brna jsou velmi podobných hodnot, při sestavení grafu 1 byly tyto hodnoty zprůměrovány. Nejvyšší koncentrace PM2.5 byly zjištěny při nízkých teplotách, tedy v roce 2008, v letním období při nejvyšších teplotách se ukazují hodnoty koncentrací nejnižší.



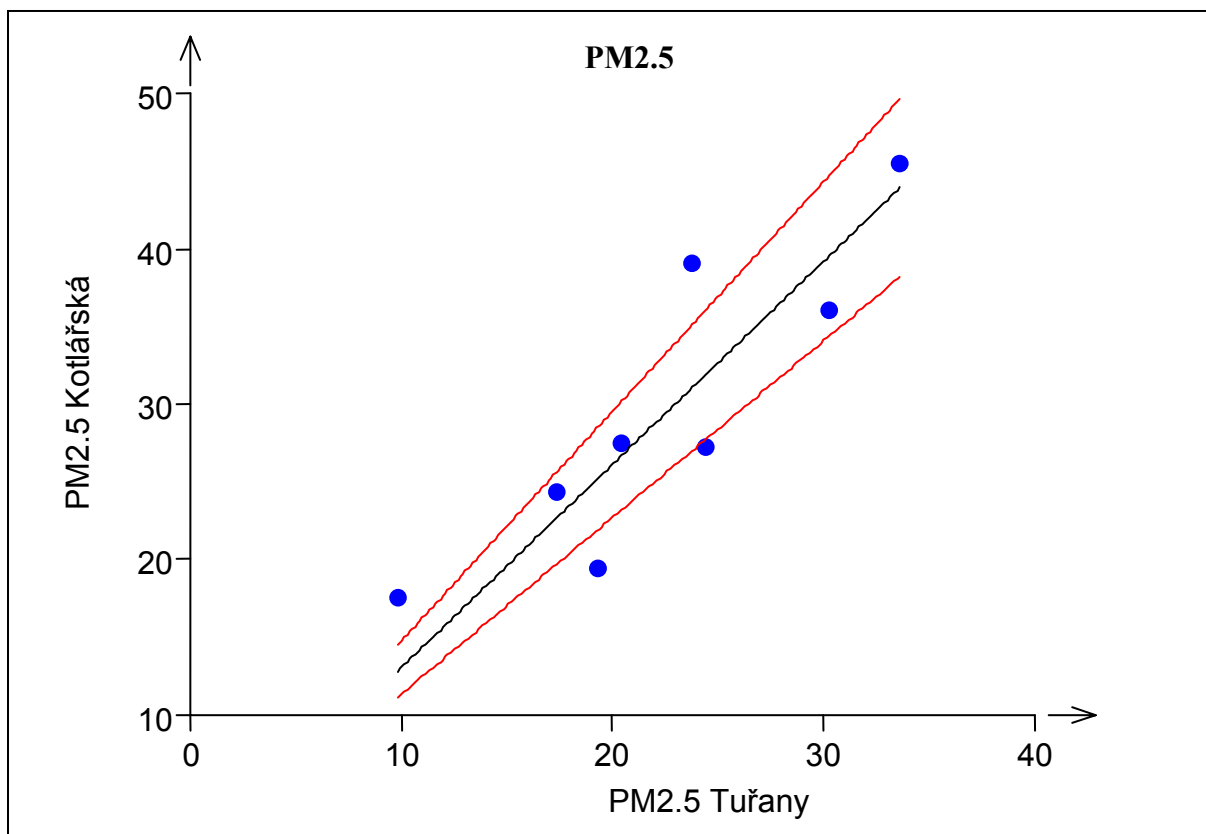
Graf 1: *PM2.5 v závislosti na teplotě v lokalitě Kotlářská a Tuřany*



Graf 2: Korelace PM2.5 s teplotou na lokalitě Kotlářská

Absolutní člen :	Ano	
Počet platných řádků :	7	
Počet parametrů :	2	
Metoda :	Nejmenší čtverce	
Sloupce pro výpočet :	PM2.5	
	T	
Transformace :	Uživatelská	
1. proměnná :	[PM2.5]	
2. proměnná :	Abs	
3. proměnná :	[T]+273.15	
Charakteristiky proměnných		
Proměnná	Průměr	
[T]+273.15	289,0357143	
Směrodatná odchylka		
8,452105965	Kor.vs.Y	Významnost
	-0,91572185	0,003783085
Pravděpodobnost :		
	0,003783085	
Závěr :		
	Model je významný	

Proměnná	Odhad	Směrodatná odchylka	Závěr	Pravděpodobnost	Spodní mez	Horní mez
Abs	318,1452798	56,31234094	Významný	0,002412388	173,3897991	462,9007605
[T]+273.15	-0,992471004	0,194756953	Významný	0,003783085	-1,493109689	-0,491832319



Graf 3: Korelace PM2.5 mezi ulicí Kotlářskou a Tuřany

Absolutní člen :	Ne	
Počet platných řádků :	8	
Počet parametrů :	1	
Metoda :	Nejmenší čtverce	
Sloupce pro výpočet :	PM2.5 Kotlářská	
	PM2.5 Tuřany	
Transformace :	Bez transformace	
Charakteristiky proměnných		
Proměnná	Průměr	
PM2,5Tuřany	22,375	
Směr.Odch.	Kor.vs.Y	Významnost
7,475435964	0,880757758	0,003868646
Pravděpodobnost :	0,002185864	
Závěr :	Model je významný	

Proměnná	Odhad	Směr.Odch.	Závěr	Pravděpodobnost	Spodní mez	Horní mez
PM2.5 Tuřany	1,30653959	0,07213573	Významný	3,86756E-07	1,135965692	1,477113488

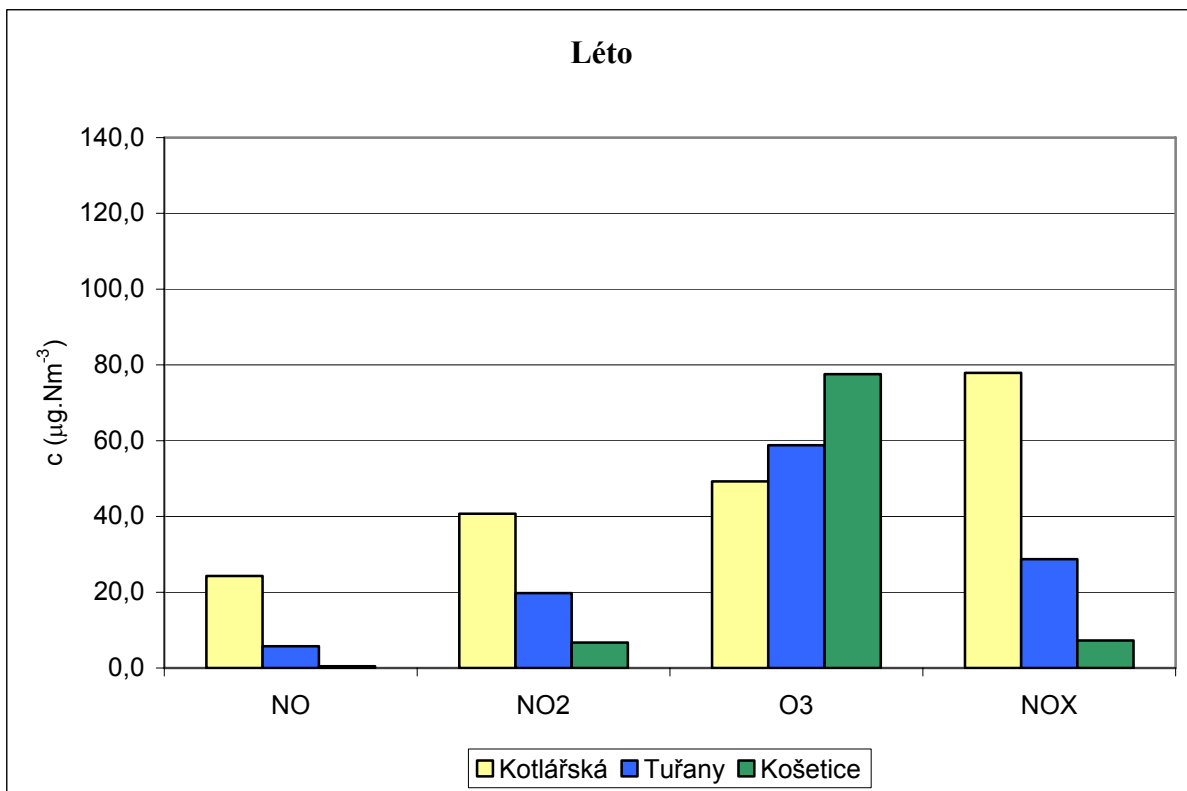
4.5. Stanovení oxidů

Vybrané oxidy a jejich hodinové koncentrace byly získány z databáze ČHMÚ, data ze všech lokalit byla přepočítána na průměrné hodnoty odpovídající stanovené době odběru. Na lokalitě Tuřany nejsou proměřovány hodnoty oxidu uhelnatého.

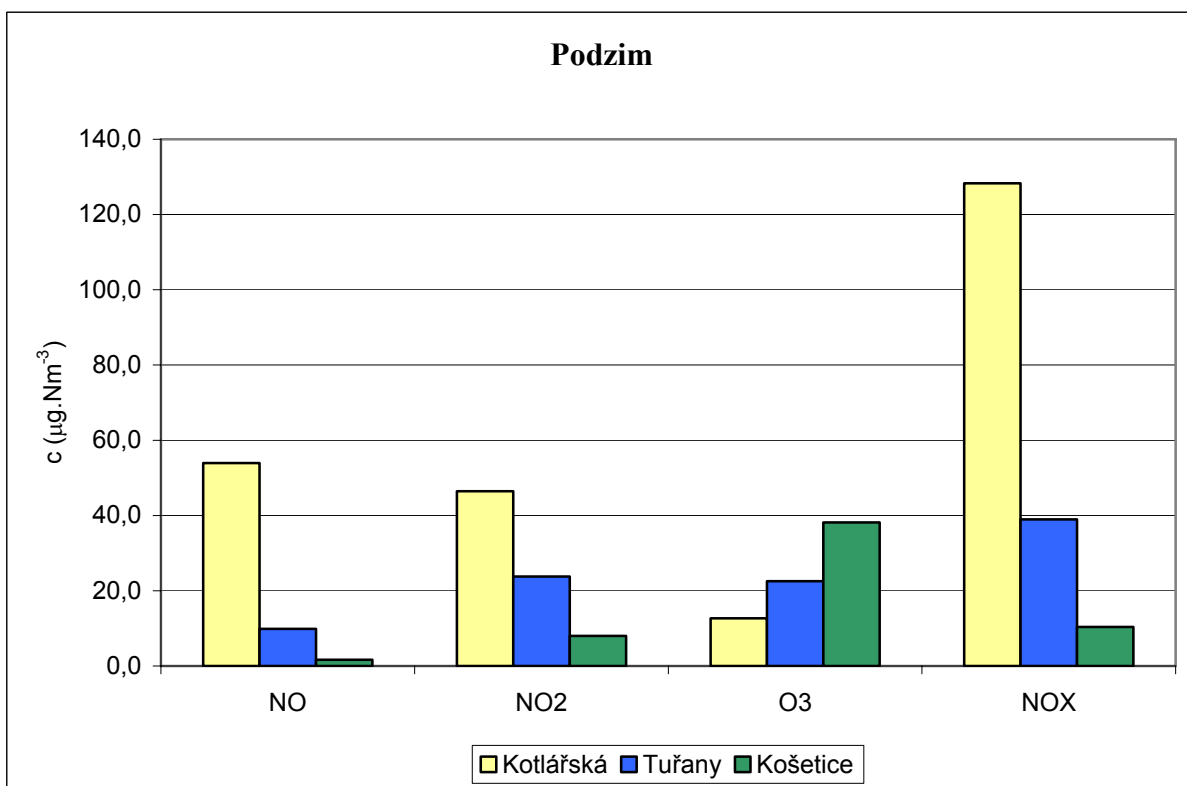
Tab. 16: Koncentrace plyných polutantů

Lokalita	Označení měření	CO	NO	NO ₂	O ₃	NO _x
		μg.Nm ⁻³				
Kotlářská	1/2005	826,2	27,1	48,5	60,1	90,1
	2/2005	1018,9	33,0	51,8	43,4	102,5
	3/2005	778,6	20,6	32,3	47,8	63,8
	4/2005	662,8	16,4	30,2	45,7	55,3
	1/2008	551,1	28,8	51,2	18,0	94,0
	2/2008	983,4	80,2	56,6	5,1	179,0
	3/2008	951,6	70,8	43,8	5,1	151,7
	4/2008	591,0	36,0	34,3	22,5	88,6
Košetice	1/2005	159,7	0,5	7,4	93,3	8,0
	2/2005	163,6	0,5	7,0	77,6	7,5
	3/2005	164,2	0,5	6,3	63,9	6,8
	4/2005	155,5	0,5	6,3	75,6	6,9
	1/2008	317,4	1,0	7,3	35,9	8,6
	2/2008	282,2	2,1	11,2	28,3	14,2
	3/2008	207,7	1,6	7,5	43,8	9,8
	4/2008	161,3	2,0	6,1	44,7	9,0
Tuřany	1/2005	-	3,7	20,5	69,5	26,3
	2/2005	-	6,4	22,5	55,2	32,4
	3/2005	-	1,4	14,5	63,0	16,8
	4/2005	-	11,6	21,6	47,5	39,4
	1/2008	-	0,8	13,2	40,1	14,5
	2/2008	-	16,0	36,5	12,7	61,1
	3/2008	-	12,7	26,8	10,8	46,3
	4/2008	-	9,8	18,7	26,6	34,0

Z grafů 4 a 5 je dobře patrné, jak se liší množství škodlivin v závislosti na lokalitě. U hodnocených škodlivin, kromě ozónu, jsou v letním i zimním období nejvyšší hodnoty vždy na lokalitě Kotlářská, nižší hodnoty na lokalitě Tuřany a nejmenší hodnoty byly zjištěny v Košeticích. Tento model odpovídá kategorizaci lokalit od zatížené oblasti k pozadové oblasti nezatížené dopravou. U ozónu je trend opačný, hodnoty stoupají v řadě Kotlářská – Tuřany - Košetice, a to opět v obou sledovaných obdobích. To může být způsobeno vyššími koncentracemi oxidů dusíku v lokalitách zatížených, kde dochází po reakci s ozónem k jeho úbytku. V letním období je celkové množství ozónu na všech lokalitách vyšší, důsledkem větší míry slunečního záření, který je iniciátorem jeho vzniku. U sledovaných oxidů dusíku byly zjištěny vyšší hodnoty v zimním období, zejména na lokalitě Kotlářská.

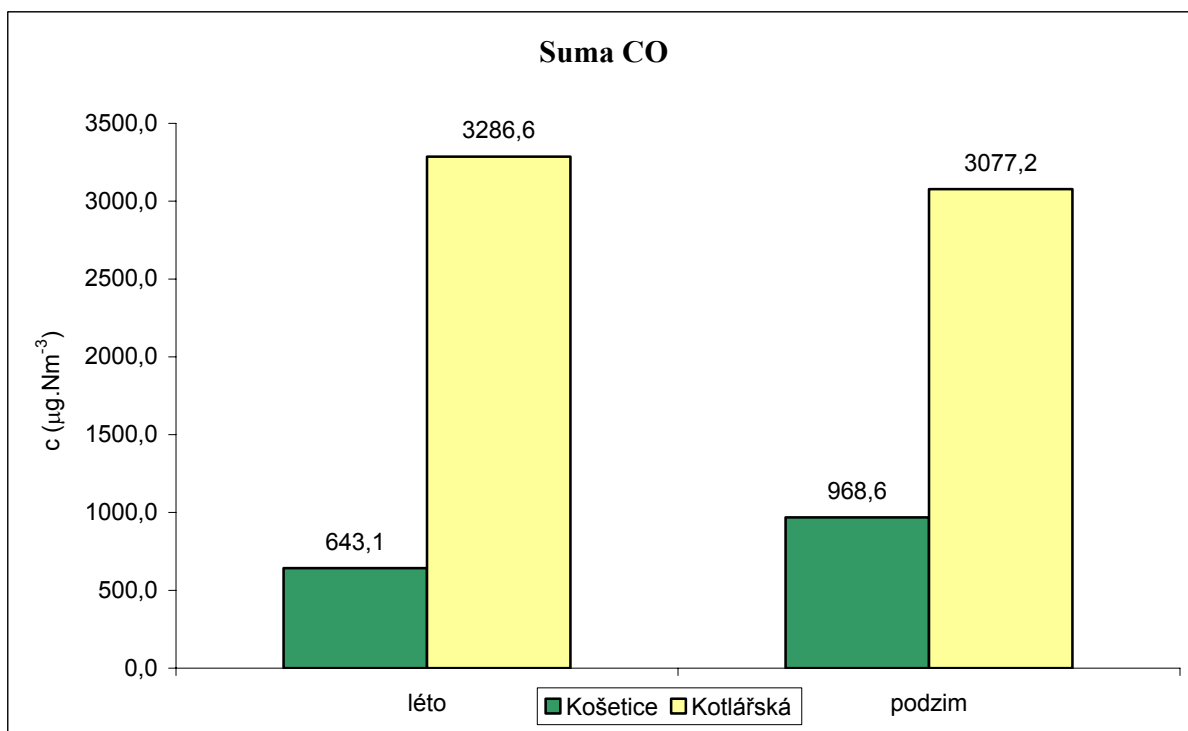


Graf 4: *Koncentrace škodlivin na lokalitách v letním období*



Graf 5: *Koncentrace škodlivin na lokalitách v podzimním období*

Množství oxidu uhelnatého bylo srovnáváno v lokalitě Kotlářská a Košetice. Pozad'ová oblast Košetic se vyznačuje téměř nulovým podílem automobilové dopravy na znečištění ovzduší. Proto se zjištěné hodnoty na této lokalitě dají považovat za koncentrace přirozeného pozadí, zvláště u oxidu uhelnatého, na jehož vznik má automobilová doprava výrazný podíl. Rozdíl koncentrací mezi těmito lokalitami je 2643,5 $\mu\text{g.Nm}^{-3}$ v létě, 2108,6 $\mu\text{g.Nm}^{-3}$ na podzim.

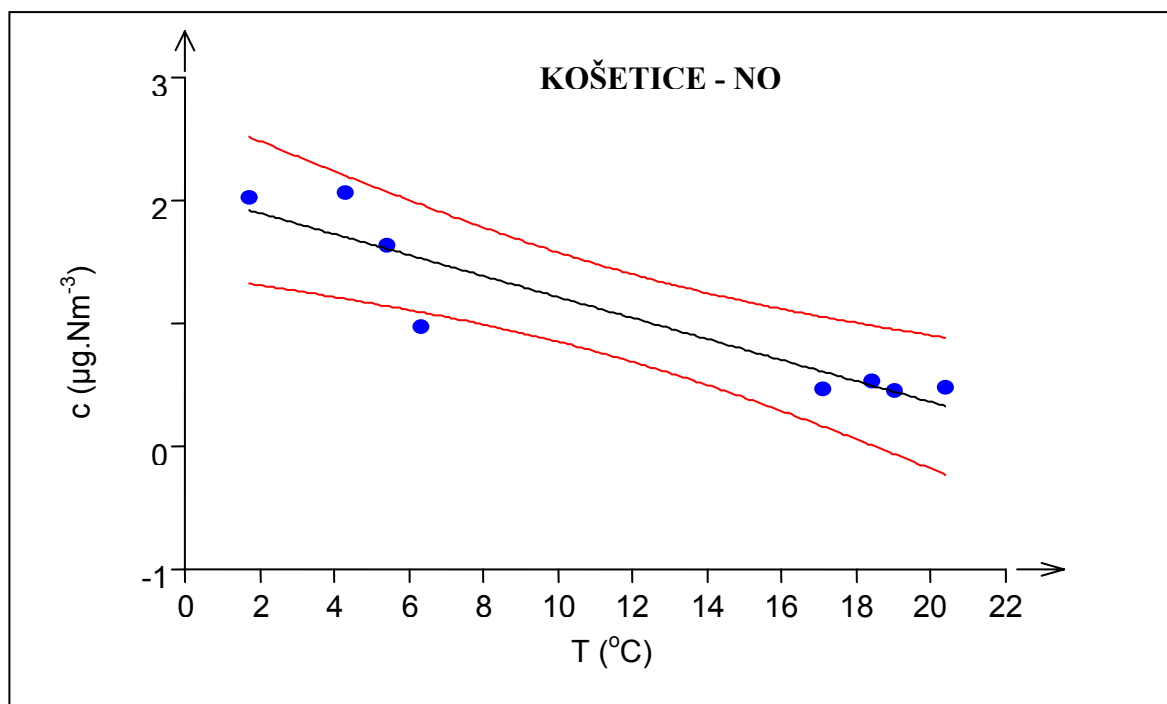


Graf 6: Celkové množství oxidu uhelnatého

Pro zjištění některých korelací s meteorologickými faktory bylo využito programu QC.Expert 3.0, závislosti jsou znázorněny následujícími grafy (7, 8, 9 a 10) s příloženými charakteristikami v tabulkách. Porovnávaná data byla vždy volena pro jednu lokalitu a obě měřená období – letní, podzimní. Tyto oblasti dat jdou v grafu dobře rozeznat, zejména při korelacích s teplotou. Závislosti, které se ukázaly jako nevýznamné, byly především korelace jednotlivých polutantů s relativní vlhkostí. Přehled významnosti korelací jsou uvedeny v následující tabulce.

Tab. 17: Zjištěné korelace vybraných oxidů s teplotou a relativní vlhkostí

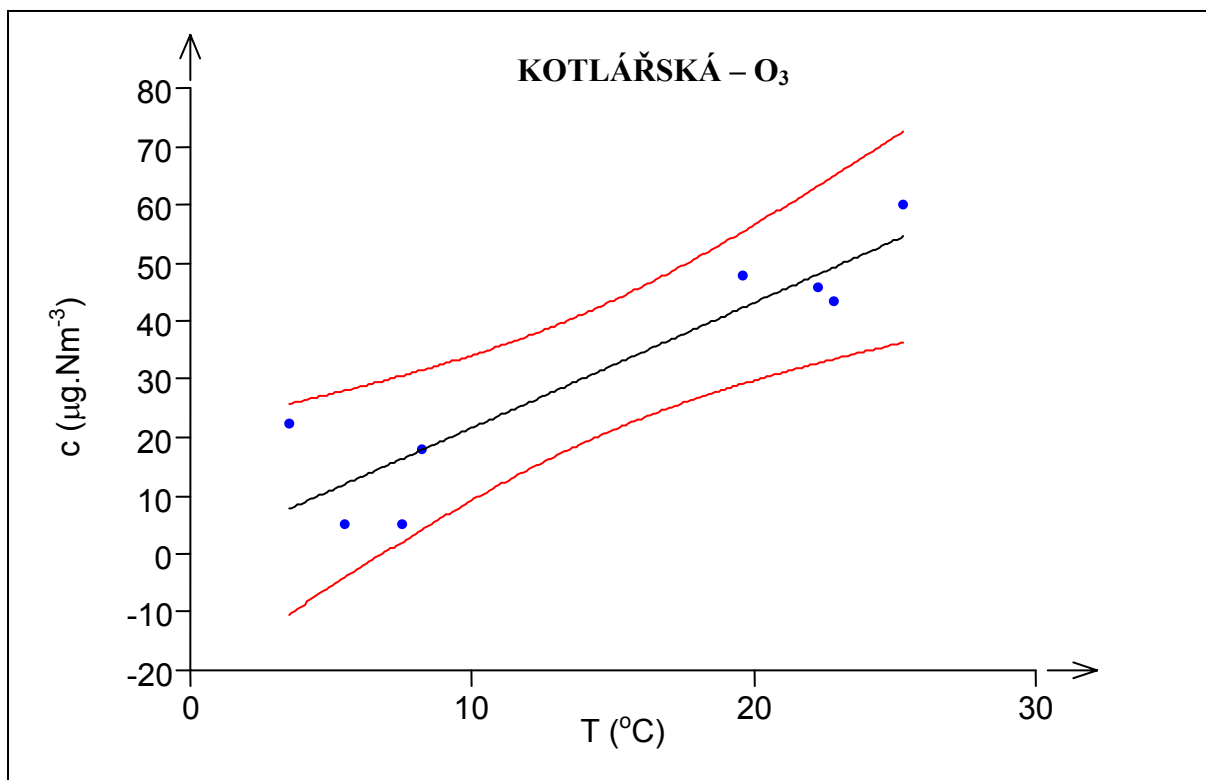
Lokalita	Veličina	CO	NO	NO ₂	O ₃	NO _x
		Významnost korelace				
Kotlářská	T (°C)	NE	NE	-	ANO	-
	RH (%)	NE	NE	-	NE	-
Tuřany	T (°C)	NE	NE	-	ANO	-
	RH (%)	NE	NE	-	NE	-
Košetice	T (°C)	NE	ANO	-	ANO	-
	RH (%)	NE	NE	-	ANO	-



Graf 7: Korelace oxidu dusnatého s teplotou v lokalitě Košetice

Absolutní člen :	Ano	
Počet platných řádků :	8	
Počet parametrů :	2	
Metoda :	Nejmenší čtverce	
Sloupce pro výpočet :	NO	
	Abs	
	T	
Transformace :	Uživatelská	
1. proměnná :	[NO]	
2. proměnná :	Abs	
3. proměnná :	[T]+273.15	
Charakteristiky proměnných		
Proměnná	Průměr	
T	11,575	
Směr.Odch.	Kor.vs.Y	Významnost
7,805812852	-0,927407096	0,00090505
Pravděpodobnost :	0,00090505	
Závěr :	Model je významný	

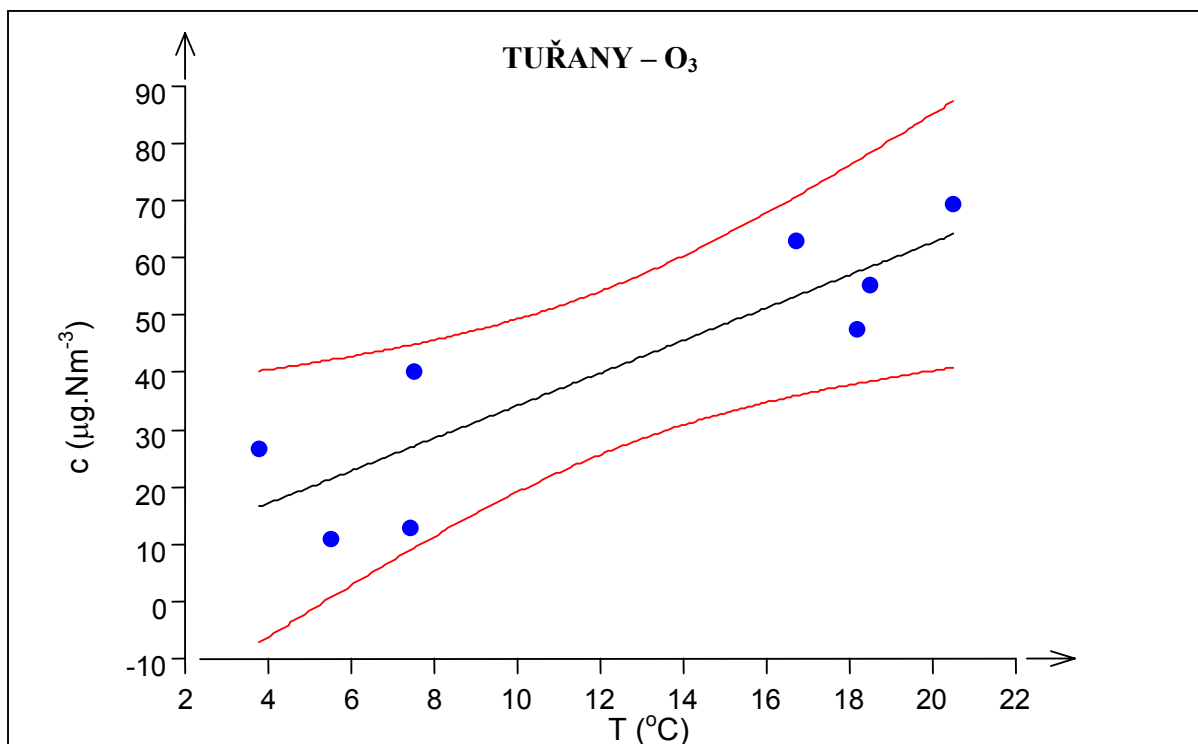
Proměnná	Odhad	Směrodatná odchylka	Závěr	Pravděpodobnost	Spodní mez	Horní mez
Abs	2,068440383	0,192433352	Významný	3,83155E-05	1,597572933	2,539307833
T	-0,085394418	0,014061034	Významný	0,00090505	-0,119800528	-0,050988307



Graf 8: Korelace ozónu s teplotou v lokalitě Kotlářská

Absolutní člen :	Ano	
Počet platných řádků :	8	
Počet parametrů :	2	
Metoda :	Nejmenší čtverce	
Sloupce pro výpočet :	O ₃	
	T	
Transformace :	Uživatelská	
1. proměnná :	[O ₃]	
2. proměnná :	Abs	
3. proměnná :	[T]+273.15	
Absolutní člen :	Ano	
Charakteristiky proměnných		
Proměnná	Průměr	
[T]+273.15	287,4875	
Směr.Odch.	Kor.vs.Y	Významnost
8,967072703	0,916922287	0,001345652
Pravděpodobnost :	0,001345652	
Závěr :	Model je významný	

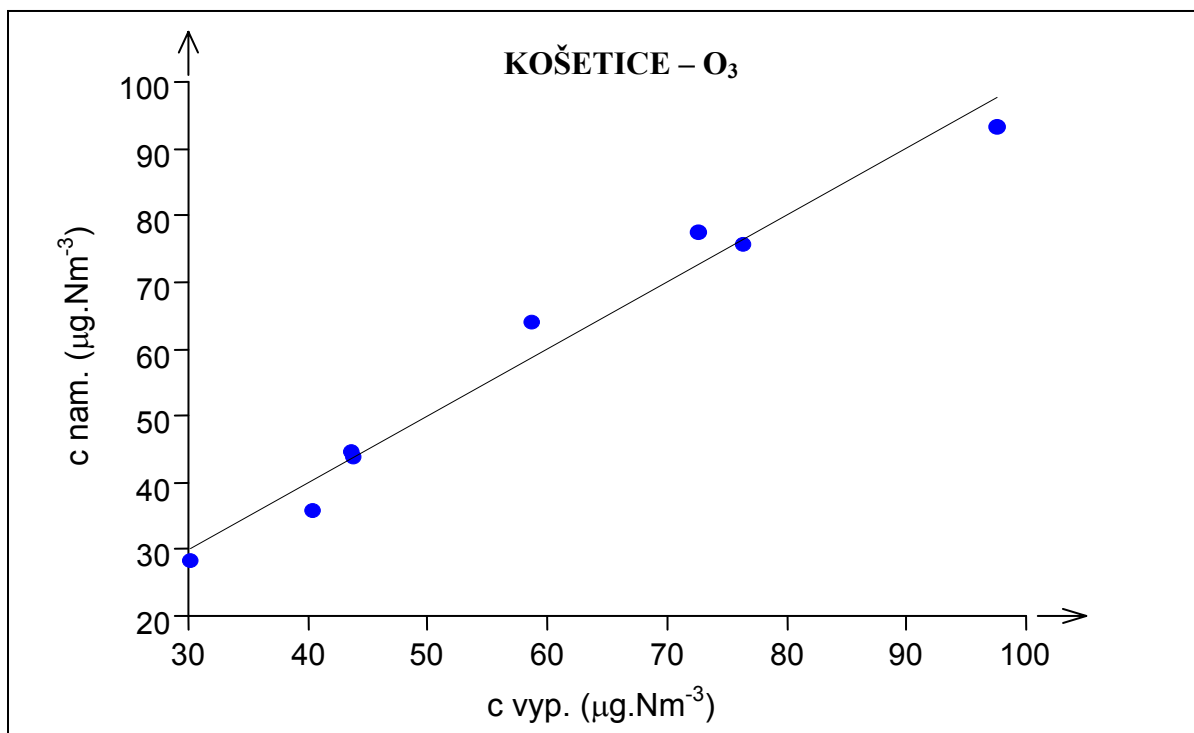
Proměnná	Odhad	Směrodatná odchylka	Závěr	Pravděpodobnost	Spodní mez	Horní mez
Abs	-586,0015744	109,6667205	Významný	0,001755467	-854,3463725	-317,6567763
[T]+273.15	2,146024869	0,381303785	Významný	0,001345652	1,213008118	3,079041619



Graf 9: Korelace ozónu s teplotou v lokalitě Tuřany

Absolutní člen :	Ano	
Počet platných řádků :	8	
Počet parametrů :	2	
Metoda :	Nejmenší čtverce	
Sloupce pro výpočet :	O ₃	
	T	
Transformace :	Uživatelská	
1. proměnná :	[O ₃]	
2. proměnná :	Abs	
3. proměnná :	[T]+273.15	
Charakteristiky proměnných		
Proměnná	Průměr	
[T]+273.15	285,4125	
Směr.Odch.	Kor.vs.Y	Významnost
6,817820661	0,874282181	0,004510823
Pravděpodobnost :	0,004510823	Pravděpodobnost :
Závěr :	Model je významný	Závěr :

Proměnná	Odhad	Směr.Odch.	Závěr	Pravděpodobnost	Spodní mez	Horní mez
Abs	-773,0621191	184,4932614	Významný	0,005748031	-1224,500867	-321,6233712
[T]+273.15	2,851087002	0,646247872	Významný	0,004510823	1,269775425	4,43239858



Graf 10: Korelace mezi naměřenými a vypočtenými koncentracemi ozónu s teplotou a relativní vlhkostí

Absolutní člen :	Ne	
Počet platných řádků :	8	
Počet parametrů :	2	
Metoda :	Nejmenší čtverce	
Sloupce pro výpočet :	O ₃	
	T	
	RH	
Transformace :	Uživatelská	
1. proměnná :	[O ₃]	
2. proměnná :	[T]+273.15	
3. proměnná :	[RH]	
Charakteristiky proměnných		
Proměnná	Průměr	
[T]+273.15	284,725	
[RH]	80,68875	
Směr.Odch.	Kor.vs.Y	Významnost
7,805812852	0,921765135	0,001127985
13,38247088	-0,971643201	5,57993E-05
Pravděpodobnost :	5,23156E-06	
Závěr :	Model je významný	

Proměnná	Odhad	Směrodatná odchylka	Závěr	Pravděpodobnost	Spodní mez	Horní mez
[T]+273.15	0,598002127	0,028196263	Významný	7,16354E-07	0,529008357	0,666995897
[RH]	-1,392468374	0,098351809	Významný	7,75622E-06	-1,633126582	-1,151810166

4.6. Stanovení polyaromatických uhlovodíků

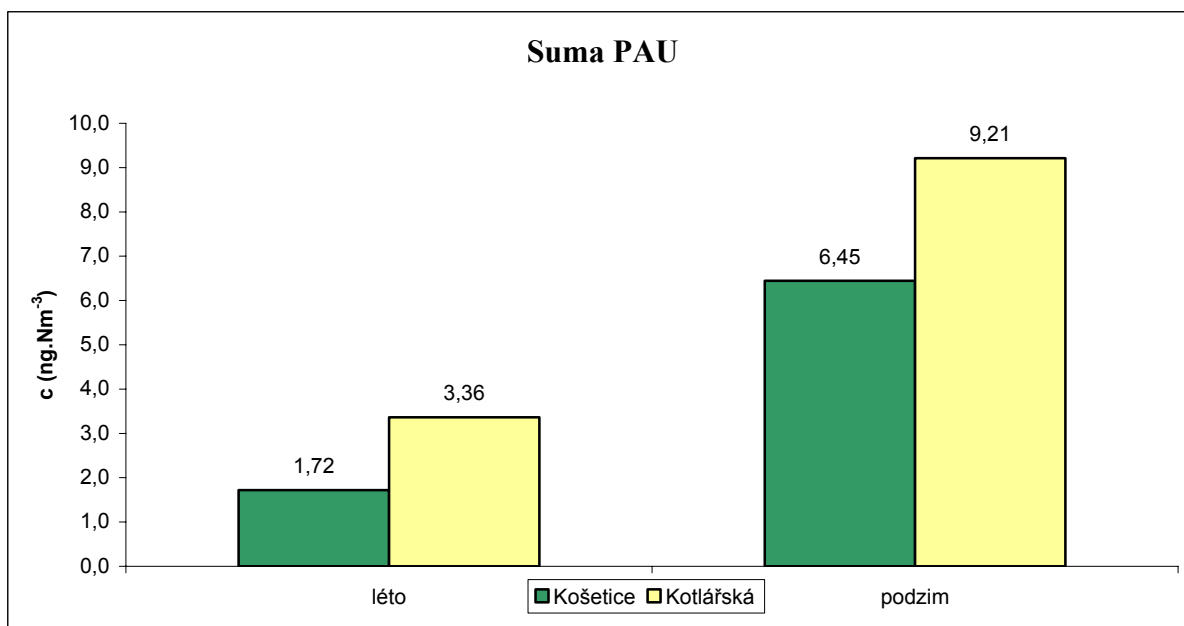
V lokalitě Kotlářská byly polyaromatické uhlovodíky stanovovány z podílu prašného aerosolu velikostní frakce PM_{2.5}. Posuzovány byly některé PAU od fluoranthenu po coronen, tedy ty, které se vyskytují převážně sorbované na pevných částicích. Nižší PAU jsou více těkavé a vyskytují se převážně ve volném ovzduší a na částice jsou zachycovány minimálně.

Pro lokalitu Košetice byly převzaty výsledné koncentrace PAU z údajů ČHMÚ. Protože se ale na této lokalitě neměří polyaromatické uhlovodíky průběžně, ale pouze několik dní v měsíci, je pracováno s průměrnými hodnotami ze 3 dnů pro každé sledované období, jak ukazuje tabulka 18. Na lokalitě Tuřany PAU měřeny nejsou.

Tab. 18: Koncentrace sledovaných PAU na Kotlářské a v Košetících

Kotlářská	Fla	Py	BaA	Chry	BbF	BkF	BaP	IPy	DBahA	BghiPe	Cor
Číslo měření / datum	ng.Nm ⁻³										
1/2005	1,15	1,30	0,03	0,02	0,01	0,06	0,18	1,75	0,01	0,42	0,24
2/2005	0,91	1,14	0,16	0,36	0,01	0,08	0,04	0,01	0,01	0,04	0,34
3/2005	0,87	1,18	0,11	0,22	0,08	0,09	0,11	0,06	0,01	0,15	0,22
4/2005	0,64	0,78	0,01	0,08	0,09	0,01	0,01	0,01	0,01	0,04	0,42
1/2008	0,82	1,19	0,37	0,59	1,06	0,29	0,39	0,42	0,02	0,66	0,57
2/2008	1,30	1,57	1,27	1,79	2,30	0,79	1,30	1,35	0,21	1,62	0,88
3/2008	1,02	0,01	0,08	2,47	3,28	0,59	0,05	0,54	0,06	0,09	0,83
4/2008	1,15	0,04	0,26	1,68	2,31	0,69	0,09	0,13	0,07	0,08	0,57
Košetice											
28.6.2005	0,64	0,81	0,08	0,14	-	-	0,05	0,04	0,10	0,10	-
29.6.2005	1,52	0,16	0,04	0,04	-	-	0,05	0,04	0,10	0,10	-
4.7.2005	0,42	0,30	0,04	0,10	-	-	0,05	0,04	0,10	0,10	-
12.11.2008	2,69	2,84	0,74	1,24	1,05	-	0,54	0,43	0,06	0,47	-
15.11.2008	1,58	1,41	0,26	0,44	0,38	-	0,16	0,17	0,06	0,17	-
18.11.2008	1,58	1,41	0,26	0,44	0,38	-	0,16	0,17	0,06	0,17	-

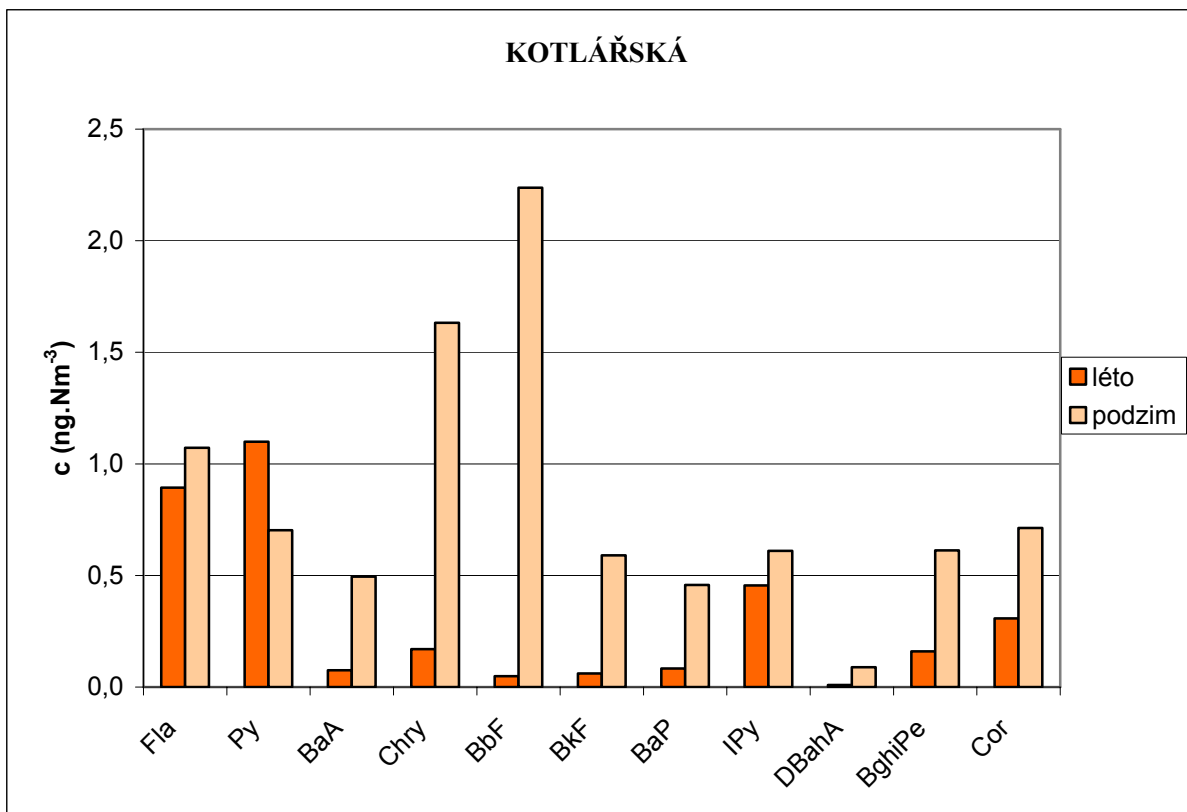
Z grafu 11 je patrný velký rozdíl celkového množství zjištěných PAU na obou sledovaných lokalitách. Na ulici Kotlářské, tedy v místě velmi zatíženém dopravou byly zjištěny celkové koncentrace za podzimní období 9,21 ng.Nm⁻³, v Košetících pouze 3,36 ng.Nm⁻³, tedy s rozdílem 5,85 ng.Nm⁻³. V letním období je rozdíl celkových naměřených koncentrací 4,73 ng.Nm⁻³.



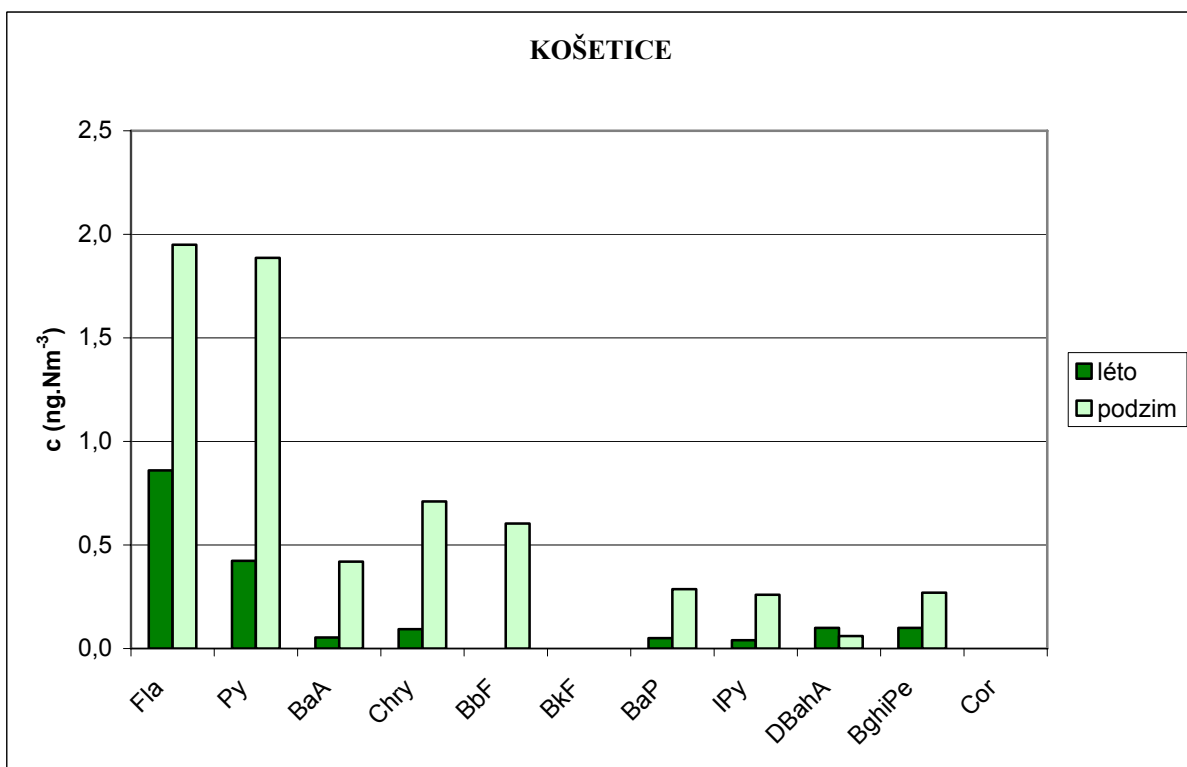
Graf 11: Celkové množství PAU

Jak ukazují grafy 12 a 13, letní koncentrace PAU byly zjištěny na obou lokalitách až o 1 ng.Nm^{-3} nižší než na podzim, což je způsobeno pravděpodobně rychlejší degradací PAU při vyšších teplotách. Nejvyšší koncentrace byly zjištěny u chrysenu a benzo[b]fluorantenu v podzimním období, v letním období byly naměřeny koncentrace výrazně nižší. V Košeticích lze pozorovat podobný trend u těchto dvou PAU, v letním období nebyl benzo[b]fluoranten měřen. Koncentrace benzo[a]pyrenu byly zjištěny v obou lokalitách a obdobích vždy pod $0,5 \text{ ng.Nm}^{-3}$.

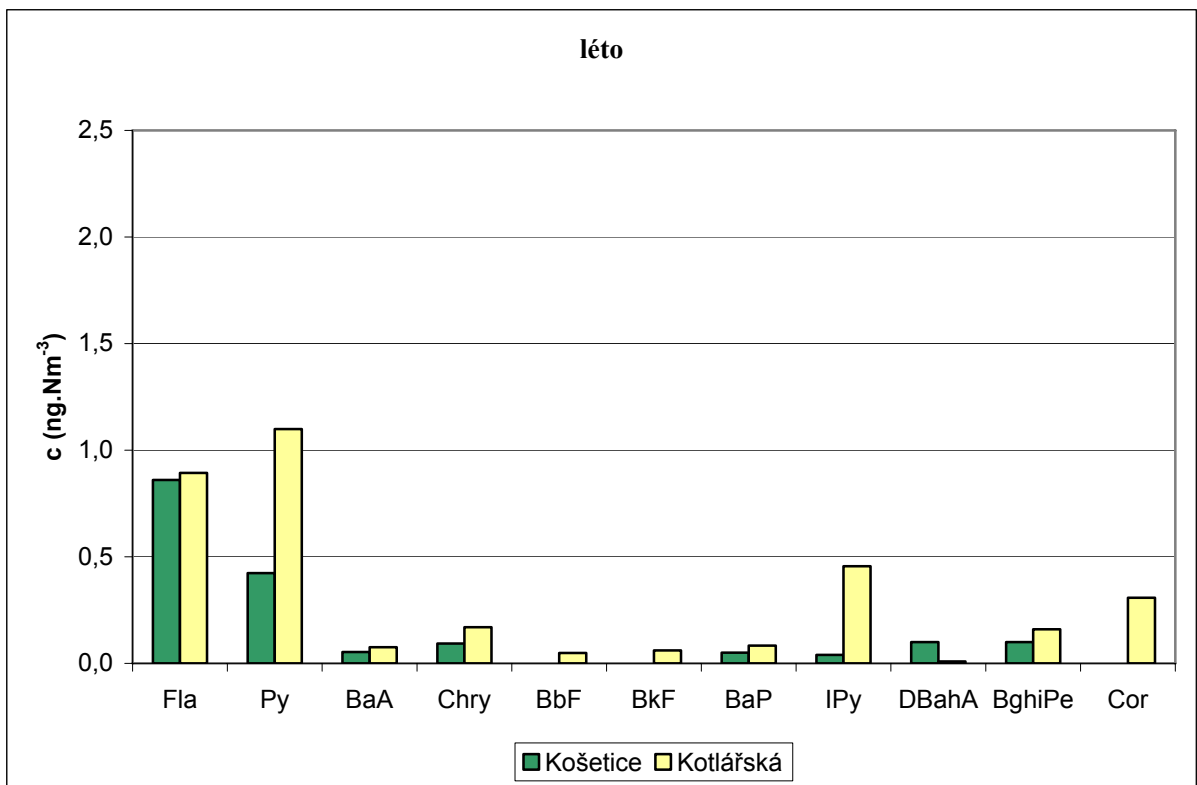
Z grafu 14 a 15 vyplývá, že byly v podzimním období naměřeny vyšší koncentracem fluoranthenu a pyrenu v lokalitě Košetice oproti Kotlářské. Tato skutečnost je pro nezatíženou lokalitu překvapivá, tyto hodnoty jsou pravděpodobně výsledkem způsobu měření v Košeticích, kde jsou získávána data koncentrací veškerých polyaromatických uhlovodíků jak z pevných částic, tak i z volného ovzduší; PAU jsou zachycovány na polyurethanovou pěnu. Tyto dvě sloučeniny jsou ale ještě dosti těžké, nachází se částečně v plynné fázi, proto lze očekávat na Košeticích celkově vyšší hodnoty. Hodnoty koncentrací z Košetic ostatních PAU již nejsou tolik zkresleny, vyšší PAU se vyskytují převážně vázané na pevné částice.



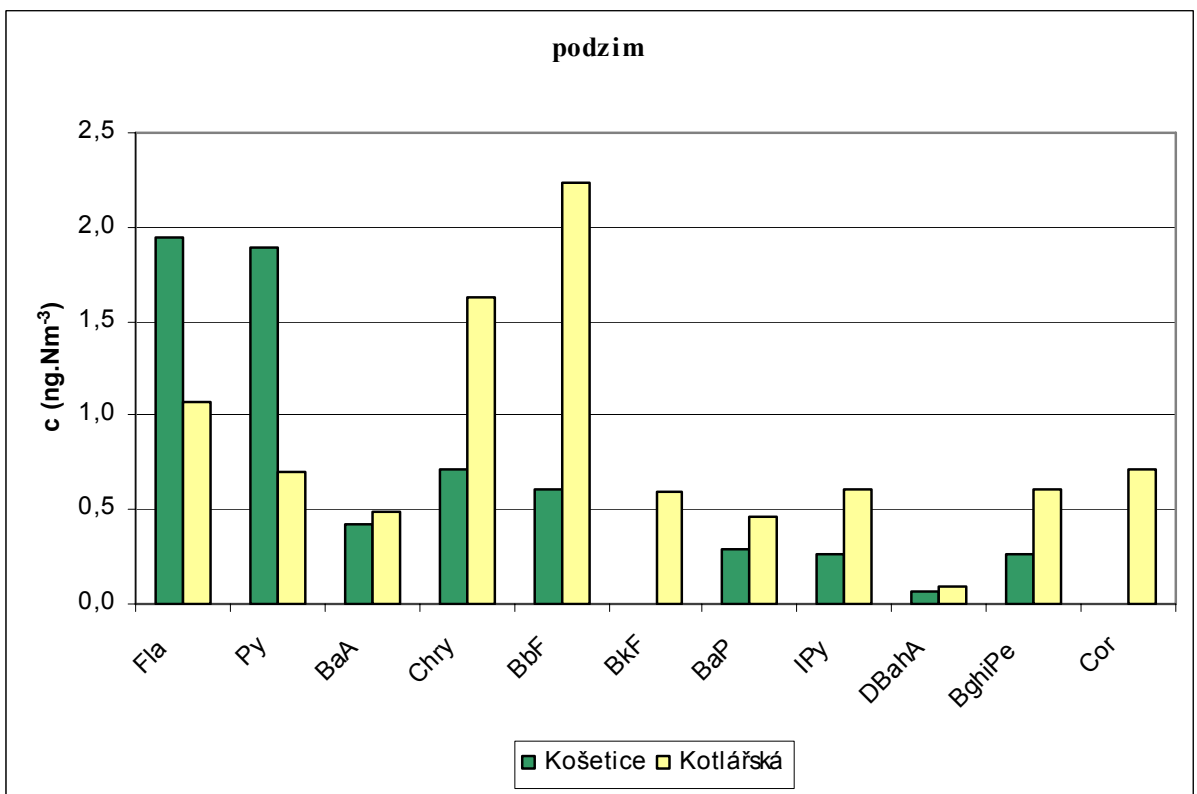
Graf 12: Průměrné koncentrace sledovaných PAU na Kotlářské



Graf 13: Průměrné koncentrace sledovaných PAU v Košetících



Graf 14: Průměrné koncentrace sledovaných PAU v letním období



Graf 15: Průměrné koncentrace sledovaných PAU v podzimním období

5. ZÁVĚR

Předkládaná diplomová práce se zabývá posouzením vlivu automobilové dopravy na znečištění ovzduší s přihlédnutím na meteorologické podmínky. V odebraných vzorcích ovzduší byly sledovány pevné částice PM_{2.5} a na nich vázané polyaromatické uhlovodíky. Dále byly posouzeny koncentrace některých oxidů vznikající ve větším množství vlivem automobilové dopravy, oxidu uhelnatého a oxidů dusíku. Kvalitativní a kvantitativní analýza PAU byla prováděna pomocí plynové chromatografie s hmotnostní spektrometrií. Při hmotnostní analýze bylo měřeno v módu SIM, pro upřesnění výsledků byly přidány vnitřní standardy, kterými byli deuterované PAU.

Analýzou ovzduší se po zpracování dat dospělo k těmto závěrům:

- V lokalitě města a jeho okolí byly zjištěny vyšší teploty a nižší relativní vlhkost než v oblasti nezatížené, přírodní.
- Vliv relativní vlhkosti na výskyt sledovaných škodlivin v ovzduší nebyl jasně prokázán.
- Koncentrace PM_{2.5} v ovzduší koreluje s teplotou, při vyšších teplotách se jejich množství snižuje.
- Největší množství PM_{2.5} v ovzduší bylo zjištěno v lokalitě zatížené dopravou a klesá postupně se snižováním intenzity dopravy.
- Množství oxidů dusíku a oxidu uhelnatého v ovzduší postupně klesá se klesající intenzitou dopravy.
- Hodnoty koncentrací oxidu uhelnatého převyšují oxidy dusíku až o 1 řád.
- Koncentrace ozónu korelují s teplotou nezávisle na intenzitě dopravy.
- Výskyt přízemního ozónu je závislý nejen na intenzitě slunečního záření, jeho koncentrace závisí i na výskytu oxidů dusíku, které reagují s ozónem. V nočních hodinách tak dochází k výraznému snižování jeho koncentrací, k čemuž dochází právě v oblastech dopravou zatížených. V oblasti nezatížené byly zjištěny koncentrace ozónu vyšší než ve městě.
- Množství PAU sorbovaných na PM_{2.5} klesá s klesající intenzitou dopravy. Vyšší koncentrace byly zjištěny v lokalitě zatížené dopravou.
- V podzimním období byly zjištěny zvýšené koncentrace PAU v zatížené i pozadřové oblasti.

Z těchto závěrů je patrné, že automobilová doprava má na znečištění ovzduší značný vliv. Všechny sledované škodliviny (kromě ozónu) dosahují v zatížených oblastech vyšších koncentrací než v lokalitě nezatížené. Přesto že je doprava jedním z pilířů dnešní ekonomiky, protipólem zůstávají její negativní dopady na zdraví člověka a stav životního prostředí. Úkolem do budoucna bude najít rovnováhu mezi nezbytným rozvojem, společenskými přínosy a ochranou zdraví a životního prostředí.

6. SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ

- [1] ADAMEC, Vladimír a kol. *Doprava, zdraví a životní prostředí*. 1. vyd. Praha : CDV, 2008. 176 s.
- [2] LAURENT, Jiří. *Vliv automobilové dopravy na životní prostředí ve městech : perspektivní možnosti snížení emisí z výfukových plynů*. Praha : Ústředí vědeckých, technických a ekonomických informací, 1989. 61 s.
- [3] TÖLGYESSY, Juraj . *Chémia, biológia a toxikológia vody a ovzdušia : vysokoškolská príručka pre chemicko-technologické a prírodovedecké fakulty vysokých škôl*. Bratislava : Veda, 1989. 531 s.
- [4] ŠIMKOVÁ, Jana, KNOZOVÁ, Gražyna. *Vliv intenzity dopravy a meteorologických podmínek na znečištění ovzduší ve vybraných městech ČR*. Brno : Český hydrometeorologický ústav, 2008. 4 s.
- [5] TAKÁTS, Michal. *Měření emisí spalovacích motorů*. Praha : Vydavatelství ČVUT, 1997. 111 s.
- [6] ADAMEC, Vladimír, HUZLÍK, Jiří, LIČBINSKÝ, Roman, DUFEK Jiří, JEDLIČKA, Jiří, PROVALILOVÁ, Iva, ADAMCOVÁ, Magda, JÍCHA, Miroslav, KATOLICKÝ, Jaroslav, POSPÍŠIL, Jiří. BENCKO, Vladimír, PETANOVÁ, Jitka, NOVOTNÝ, Ladislav. *Prašnost dopravy a její vliv na imisní zatížení ovzduší suspendovanými částicemi : (Výroční zpráva projektu VaV 1F54H/098/520 za rok 2007)*. Brno : CDV, 2008. 110 s.
- [7] ADAMEC, Vladimír, et al. Dominantní příčiny znečišťování ovzduší : Znečištění ovzduší z dopravy. In KURFURST, Jiří. *Kompendium ochrany kvality ovzduší*. 1. vyd. Chrudim : Vodní zdroje Ekomonitor spol. s r.o., 2008. s. 9-49.
- [8] HOLOUBEK, Ivan. *Chemie a společnost : chemie životního prostředí*. 1. vyd. Praha : Státní pedagogické nakladatelství, 1990. 154 s.
- [9] *Zpráva o životním prostředí České republiky v roce 2006 : (plné znění)* [online]. 1 Praha : Ministerstvo životního prostředí, 2007 [cit. 2009-01-05]. Dostupný z WWW: <[http://www.cenia.cz/web/www/web-pub2.nsf/\\$pid/CENMSFNAAL0W/\\$FILE/Zprava%20o%20%C5%BEivotn%C3%ADm%20prost%C5%99ed%C3%AD%20%C4%8CR%202006%20-%20cel%C3%BD%20text.pdf](http://www.cenia.cz/web/www/web-pub2.nsf/$pid/CENMSFNAAL0W/$FILE/Zprava%20o%20%C5%BEivotn%C3%ADm%20prost%C5%99ed%C3%AD%20%C4%8CR%202006%20-%20cel%C3%BD%20text.pdf)>.
- [10] VÍDEN, Ivan. *Chemie ovzduší*. Praha : VŠCHT, 2005. 98 s.
- [11] POSPÍŠIL, Jiří. *Řešení rozptylu emisí produkovaných automobily v městské zástavbě : zkrácená verze Ph.D. thesis*. Brno : VUT, 2003. 26 s.
- [12] MACEK, Jan, SUK, Bohuslav. *Spalovací motory I*. Praha : Vydavatelství ČVUT, 1996. 242 s.
- [13] BLAŽEJ, Anton, et al. *Chemické aspekty životného prostedia : vysokoškolská príručka*. vyd. Bratislava : Alfa, 1981. 595 s.
- [14] GROHE, Heinz. *Benzínové a naftové motory*. 1. vyd. Bratislava : Alfa, 1985. 190 s. Edícia dopravnej literatúry.
- [15] Evropská regionální úřadovna Světové zdravotnické organizace . *Air Quality Guidelines for Europe : (Regionální publikace WHO, Evropská řada č. 23)* [online]. 1987. Praha : Ministerstvo životního prostředí ČR, 2004 , 08.10.2004 14:26 [cit. 2009-02-21]. Dostupný z WWW: <http://www.ecmost.cz/ver_cz/ovzdusi/smernice/smernice1.htm>.

- [16] FÄHNRIICH, Jan, POPL, Milan. *Analytická chemie životního prostředí*. 4. přeprac. vyd. Praha : Vysoká škola chemicko-technologická, 1999. 218 s.
- [17] Evropská regionální úřadovna Světové zdravotnické organizace . *Air Quality Guidelines for Europe : Regionální publikace WHO, Evropská řada č. 23* [online]. 1987. Praha : Ministerstvo životního prostředí České republiky, 1996 , 08.10.2004 14:26 [cit. 2009-01-26].
Dostupný z WWW: <http://www.ecmost.cz/ver_cz/ovzdusi/smernice/smernice4.htm>.
- [18] HOLOUBEK, Ivan. *Polycyklické aromatické uhlovodíky (PAHs) v prostředí*. Praha : Český ekologický ústav, 1996. 134 s.
- [19] ADAMEC, Vladimír, HUZLÍK, Jiří, LIČBINSKÝ, Roman. *Pevné částice produkované dopravou : (Závěrečná zpráva projektu COST IP04OC633.003)*. Brno : CDV, 2008. 38 s.
- [20] BUREŠ, Vladimír. *Měření emisí frakcí tuhých znečišťujících látek PM 2,5 a PM 10* [online]. 2004. Praha : TESO Praha a.s., [2004] [cit. 2009-02-02]. Dostupný z WWW: <<http://www.teso.cz/article.asp?nDepartmentID=136&nArticleID=212&nLanguageID=1>>.
- [21] *Látka: Polycyklické aromatické uhlovodíky (PAU)* [online]. Praha : Ministerstvo životního prostředí České republiky, [2008] [cit. 2009-02-28]. Dostupný z WWW: <http://www.irz.cz/latky/polycyklicke_aromati>.
- [22] HOLOUBEK, Ivan, HOLOUBKOVÁ, Irena. *Troposférická chemie*. Brno : Vydavatelství MU, 2005. 159 s.
- [23] ADAMEC, Vladimír, POKORNÝ B., HUZLÍK, Jiří, LIČBINSKÝ, Roman, *Hodnocení zdravotních rizik PAH z dopravy. II. Konference „Doprava, zdraví a životní prostředí“ : sborník přednášek. Lázně Bohdaneč, 3. - 4. 10. 2006*. Brno: Centrum dopravního výzkumu, 2006, s. 91-94.
- [24] *Nitrované polycyklické aromatické uhlovodíky* [online]. Praha : Univerzita Karlova v Praze, Přírodovědecká fakulta, 2002 , 24. února 2009 [cit. 2009-01-22]. Dostupný z WWW: <<http://web.natur.cuni.cz/analchem/lab113/npah.html>>. [41] HOLOUBEK, Ivan. Organické látky v ovzduší. In KURFURST, Jiří. *Kompendium ochrany kvality ovzduší*. 1. vyd. Chrudim : Vodní zdroje Ekomonitor spol. s r.o., 2008. s. 311-369.
- [25] SALAVA, Petr, et al. *Výzkum a pilotní ověřování nových sanačních technologií a : Dílčí zpráva za 3. kvartál r. 2004* [online]. Praha : Ekosystem spol. s r.o., 2004 [cit. 2009-01-17]. Dostupný z WWW: <<http://www.ekosystem.eu/vav/x/2.htm>>.
- [26] JÄGER, J. *Znečištění životního prostředí polyaromatickými uhlovodíky (PAU)*. Praha : Institut hygieny a epidemiologie, 1979. 23 s.
- [27] US EPA 1993: Provisional Guidance for quantitative risk assessment of PAHs. EPA/600R-93/089. US EPA, Environmental criteria and assessment office, Office of health and environmental assessment Cincinnati.
- [28] ČÁSLAVSKÝ, Josef. *Moderní metody v analytice životního prostředí*. Brno : VUT, 2008. 29 s.
- [29] NAGPAL, N.K.. *Ambient Water Quality Criteria For Polycyclic Aromatic* [online]. Ministry of Environment, Lands and Parks , 1993 [cit. 2009-02-16]. Anglicky. Dostupný z WWW: <<http://www.env.gov.bc.ca/wat/wq/BCguidelines/pahs/>>.
- [30] FINLAYSON-PITTS, Barbara J., PITTS JR., James N. *Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere : Theory, Experiments, and Applications*. USA : Academic Press, 2000. 546 s.

- [31] ADAMEC, Vladimír, et al. Zdravotní rizika vyplývající z expozice PM₁₀ v Jihomoravském kraji. In ROŽNOVSKÝ, J., LITSCHMANN, T. *Bioklimatologické aspekty hodnocení procesů v krajině : Mikulov 9.-11.9.2008*. Mikulov : [s.n.], 2008. s. 20-25.
- [32] KAZMAROVÁ, Helena. Zdravotní aspekty znečištěného ovzduší. In ČÍŽEK, Zdeněk. *Aktuální ekologické otázky E '97 : Měření a hodnocení znečištění vzduší*. Praha : BIJO TC, a.s., 1997. s. 45-59.
- [33] H. Burtscher, *Physical characterization of particulate emissions from diesel engines: a review* Journal of Aerosol Science. Volume 36. Issue 7. July 2005. Pages 896-932
- [34] JEDLIČKA, Jiří. *Vliv dopravy na kvalitu ovzduší ve městě Brně : Dopravní symposium Vídeň-Brno* [online]. Brno : CDV, 19.5.2009 [cit. 2009-02-01]. Dostupný z WWW: <http://events.bohmann.at/downloads/download_3671.pdf>.
- [35] ZAPLETAL, Miloš. *Atmosférická depozice acidifikačních činitelů na území České republiky*. 1. vyd. Opava : Slezská univerzita, 1997. 161 s.
- [36] VŘEŠŤÁL, Jan, et al. *Hmotnostní spektrometrie*. 2. dopl. vyd. Brno : Masarykova univerzita, 2000. 114 s.

7. SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK

AIM	automatizovaný imisní monitoring
BaA	benzo[a]anthracen
BaP	benzo[a]pyren
BbF	benzo[b]fluoranten
BghiPe	benzo[ghi]perylen
BkF	benzo[k]fluoranten
CNS	centrální nervový systém
COHb	karboxyhemoglobin
Cor	coronen
ČHMÚ	Český hydrometeorologický ústav
DBahA	dibenzo[a,h]anthracen
DCM	dichlormethan
DNA	deoxyribonukleonová kyselina
D-PAH	deuterované polyaromatické uhlovodíky
EI	elektronová ionizace
EU	Evropská Unie
EURO	emisní norma v rámci členských států Evropské Unie
Fla	fluoranthen
GC	plynová chromatografie
GC/MS	plynová chromatografie s hmotnostní spektrometrií
Chry	chrysen
IARC	International Agency for Research on Cancer (Mezinárodní agentura pro výzkum rakoviny)
IČ	infračervená složka spektra
ID	vnitřní průměr
Ipy	indeno[1,2,3-cd] pyren
M/z	podíl relativní hmotnosti a náboje
MTBE	Methyl terc.-butyl ether
n.v.	nadmořská výška
Nm	normovaný metr
OC	on column (nástrík přímo na kolonu)
PAU	polyaromatické uhlovodíky
PCB	polychlorované bifenyly
PE	polyethylen
PM	pevné aerosolové částice
PM10	pevné aerosolové částice průměru do 10 μm
PM2.5	pevné aerosolové částice průměru do 2,5 μm
Py	pyren
RH	relativní vlhkost
SIM	mód pro výběr selektivního iontu
SPM	suspendované pevné aerosolové částice
T	teplota

TBV	Turbovap
Tch	teplota chlazení
Tv	teplota varu
US EPA	Environmental Protection Agency (Agentura pro ochranu životního prostředí)
UV	ultra fialová složka spektra
VOC	těkavé organické látky

8. SEZNAM PŘÍLOH

Příloha 1: *Chromatografy a hmotnostní spektra sledovaných PAU, číslo měření 1/2008*

Příloha 2: *Chromatografy a hmotnostní spektra sledovaných PAU, číslo měření 2/2008*

Příloha 3: *Chromatografy a hmotnostní spektra sledovaných PAU, číslo měření 3/2008*

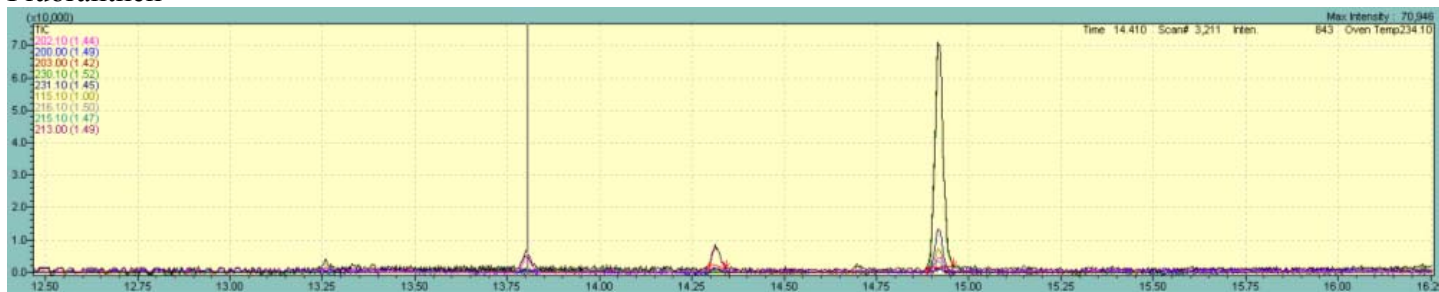
Příloha 4: *Chromatografy a hmotnostní spektra sledovaných PAU, číslo měření 4/2008*

Příloha 5: *Chromatogram PAU Mix 63, rok 2008*

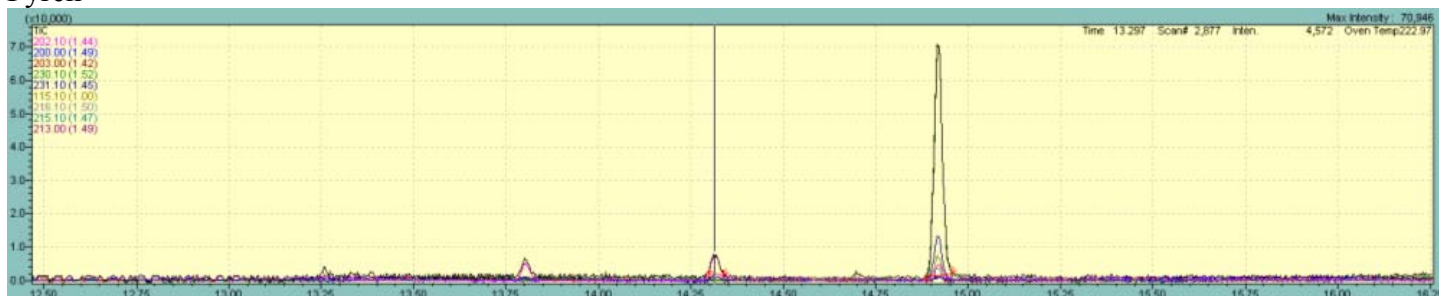
9. PŘÍLOHY

Příloha 1: Chromatografy a hmotnostní spektra sledovaných PAU, číslo měření 2/2008

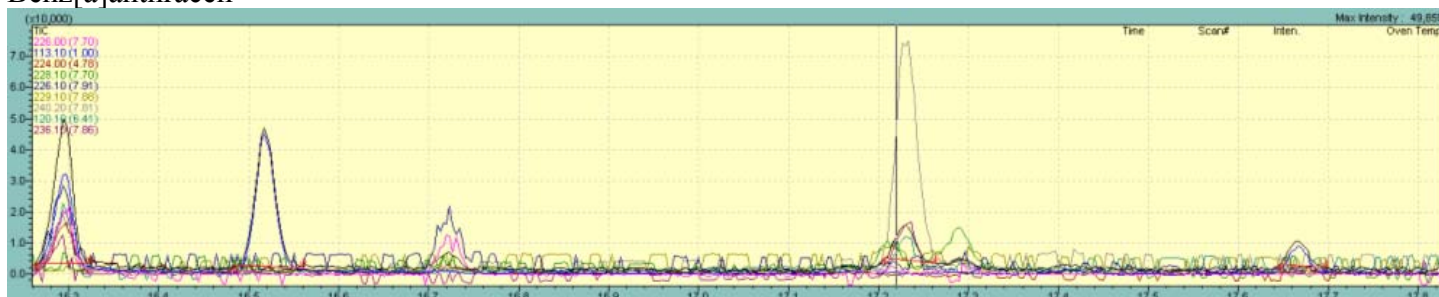
Fluoranthen

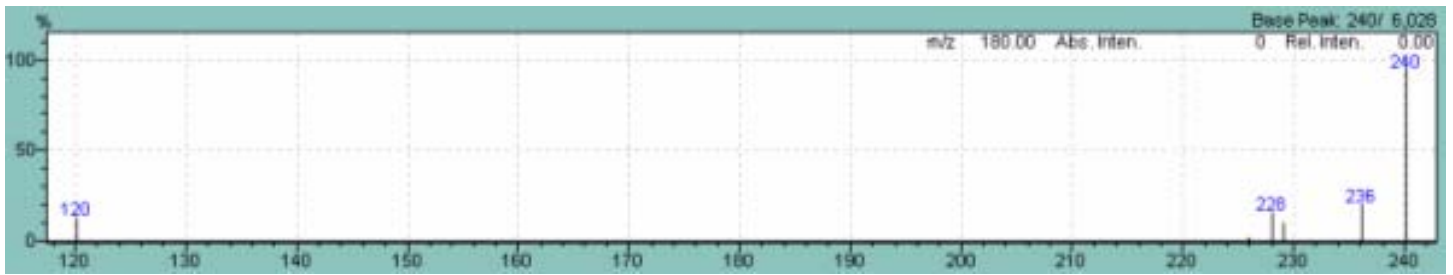


Pyren

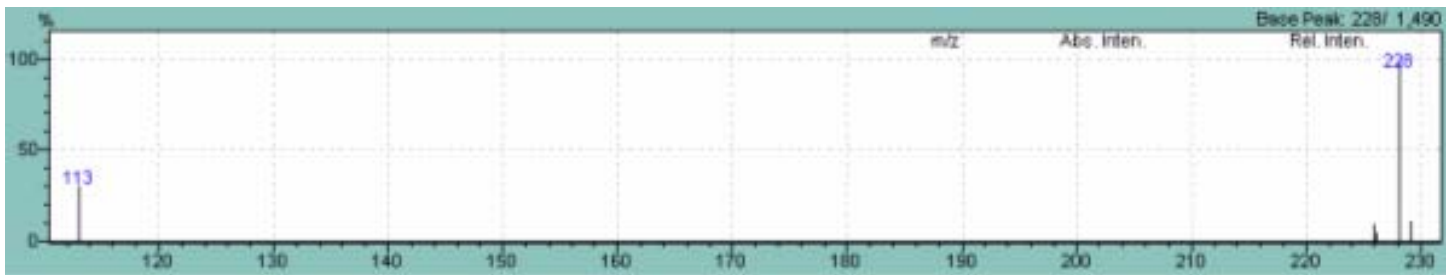
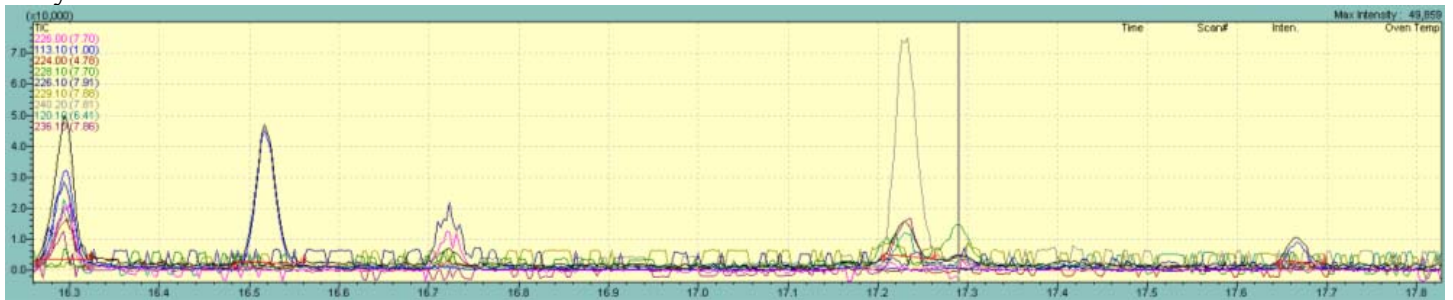


Benz[a]anthracen

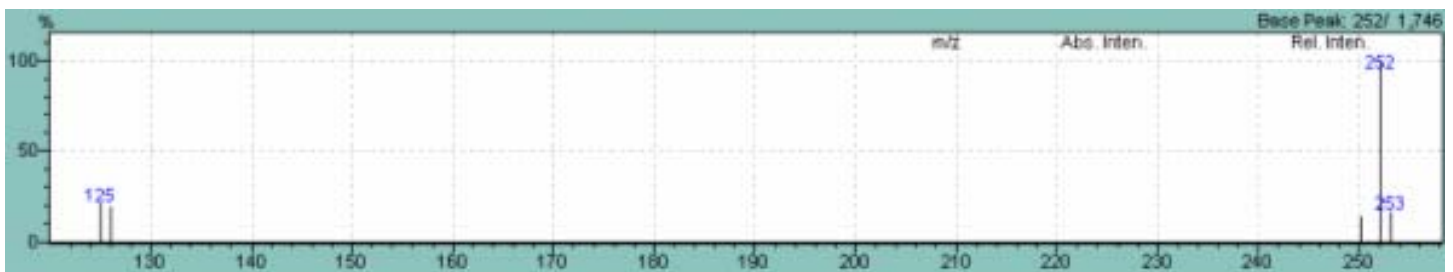
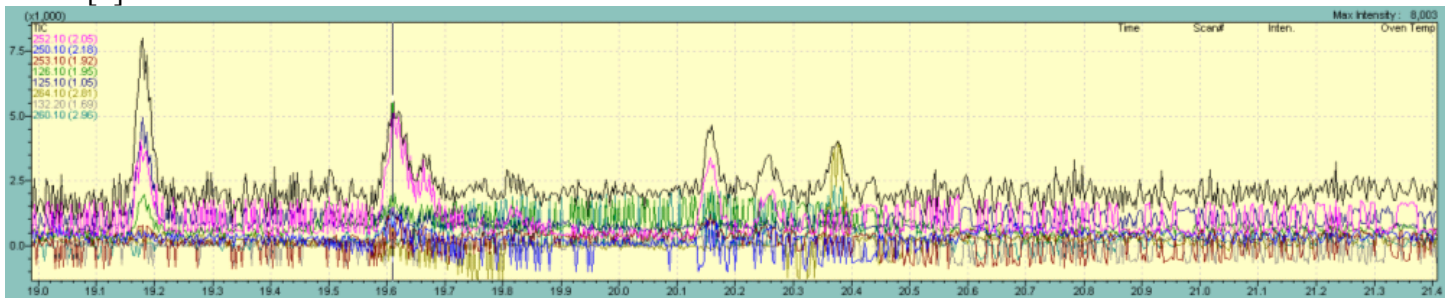




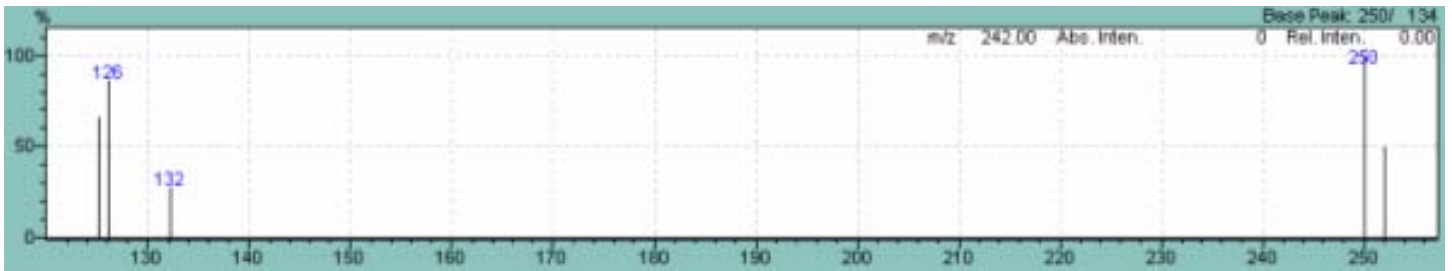
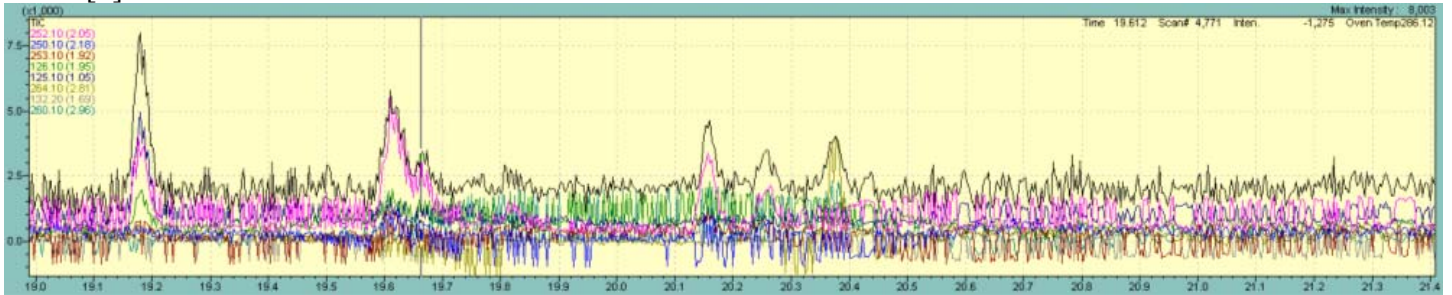
Chrysen



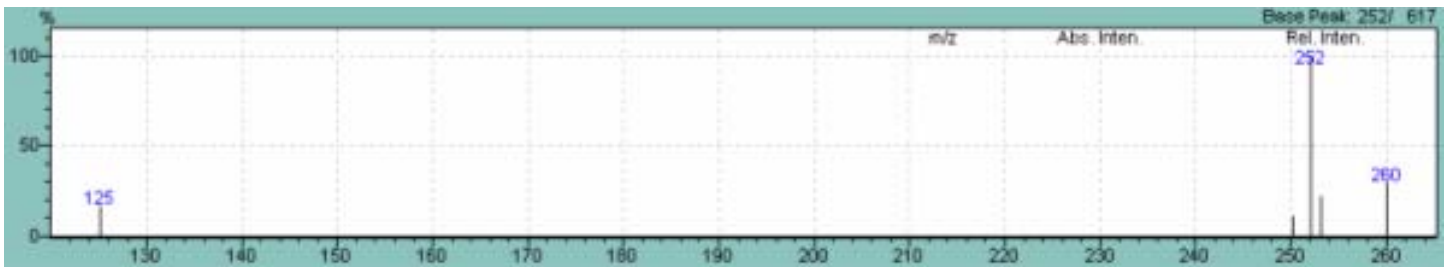
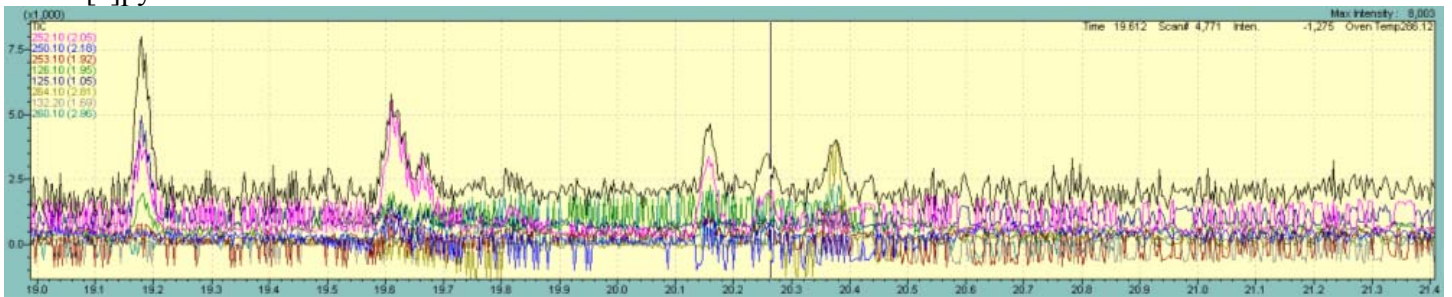
Benzo[b]fluoranthene



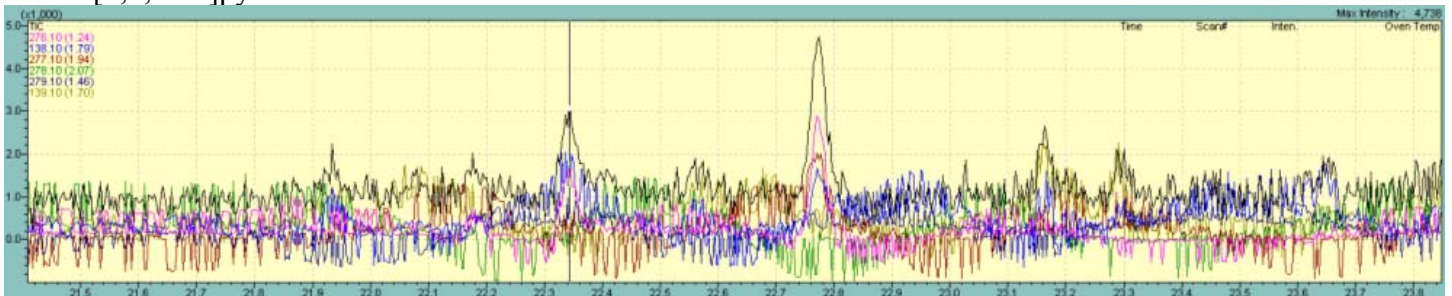
Benzo[k]fluoranthen

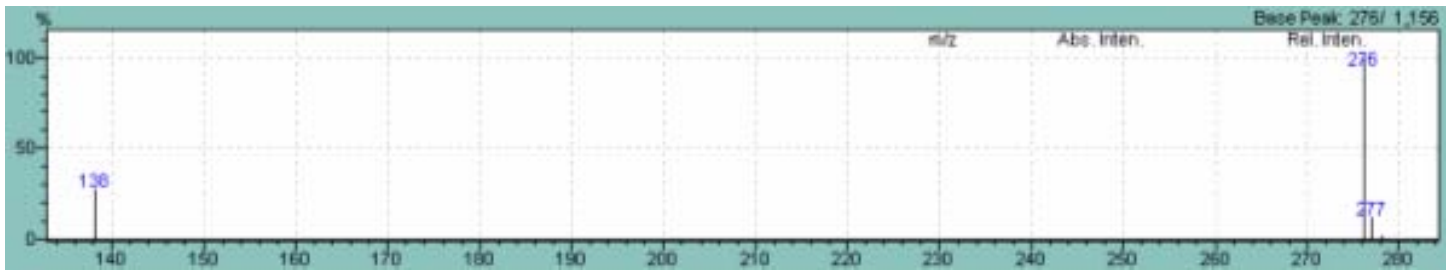


Benzo[a]pyren



Indeno[1,2,3-cd]pyren

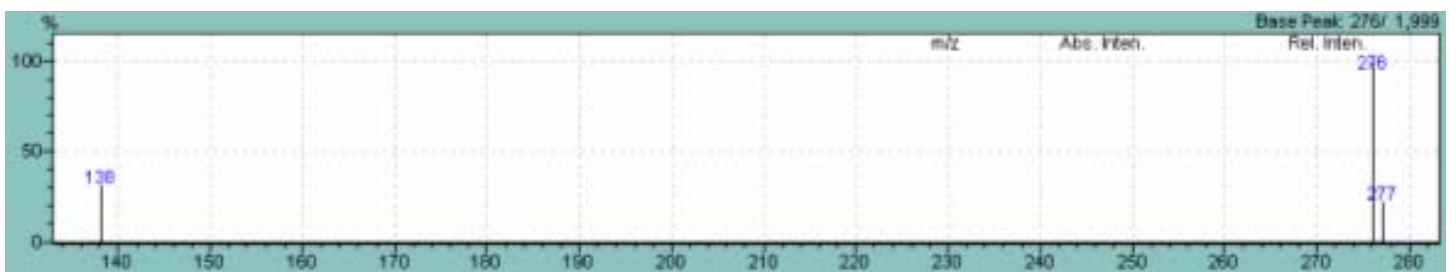
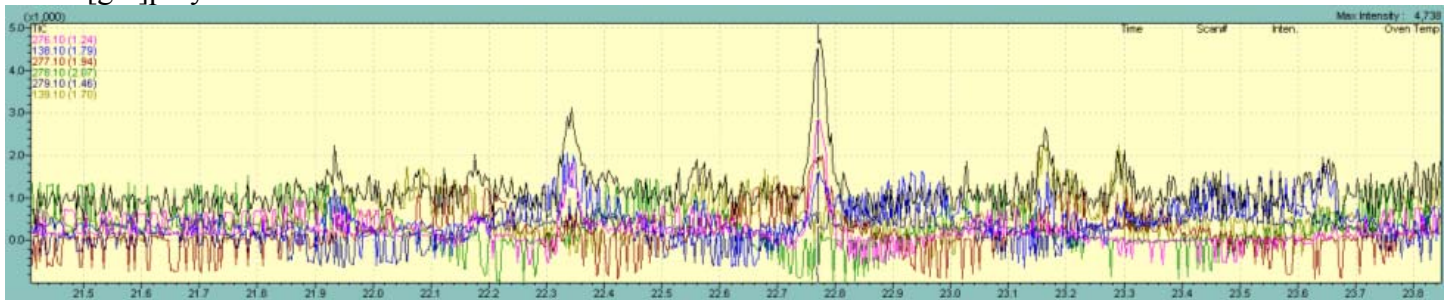




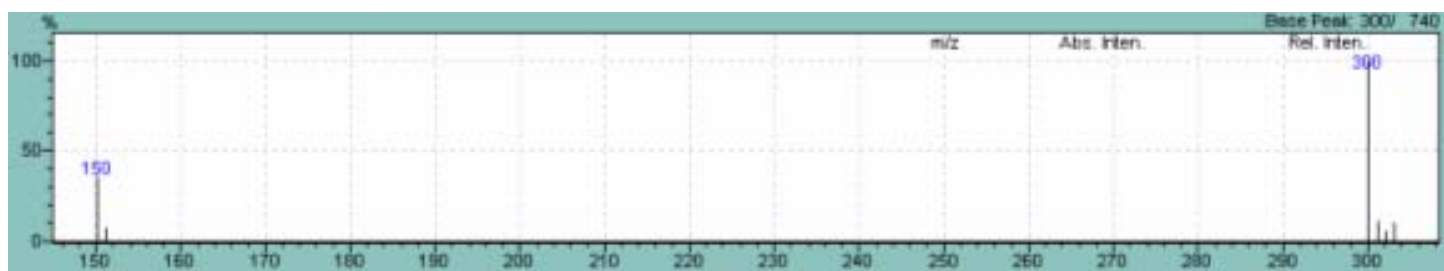
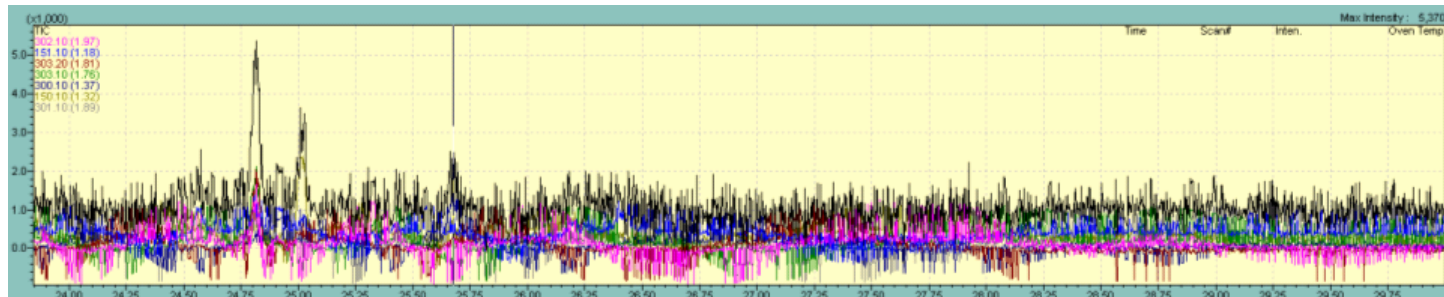
Dibenzo[a,h]anthracen



Benzo[ghi]perylene

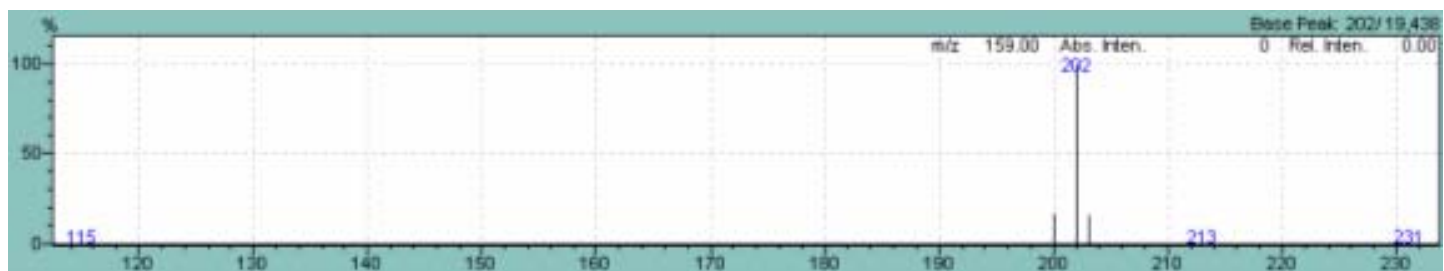
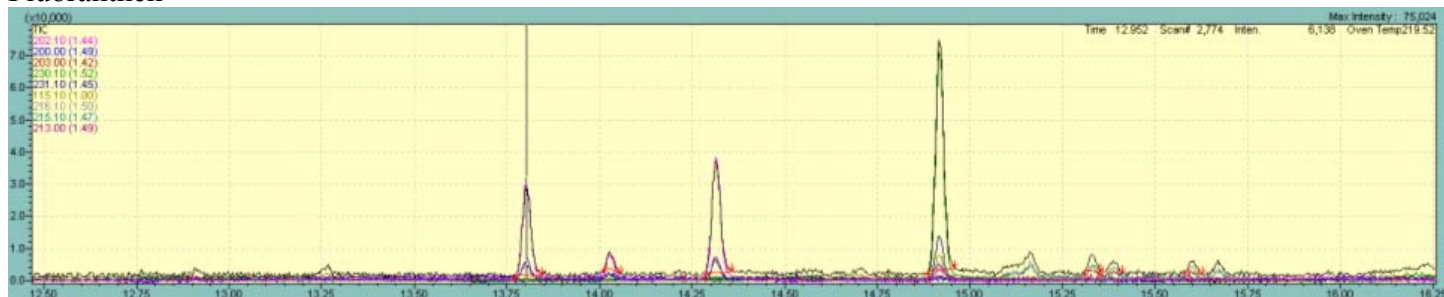


Coronen

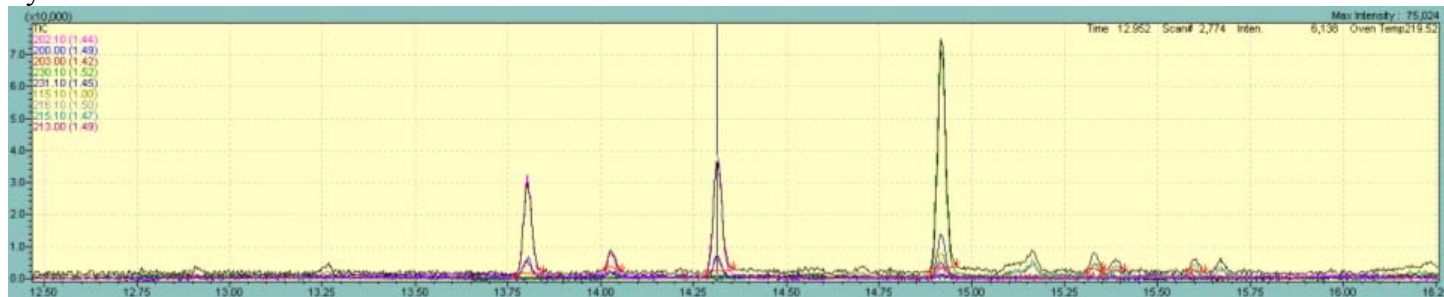


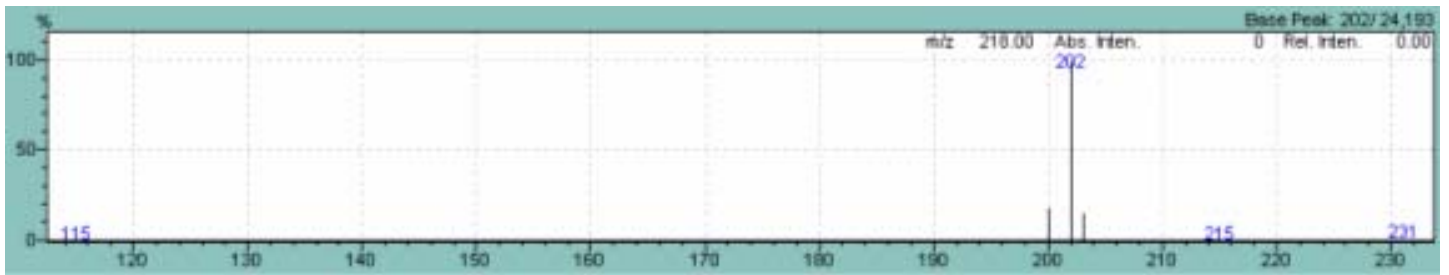
Příloha 2: Chromatografy a hmotnostní spektra sledovaných PAU, číslo měření 2/2008

Fluoranthen

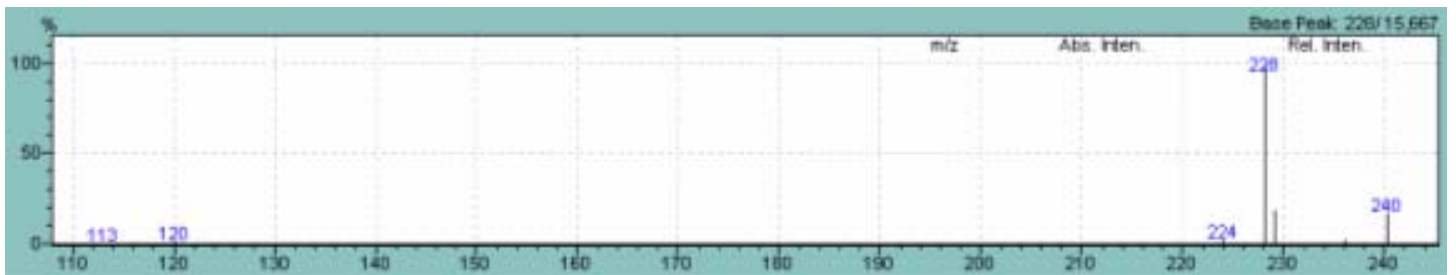
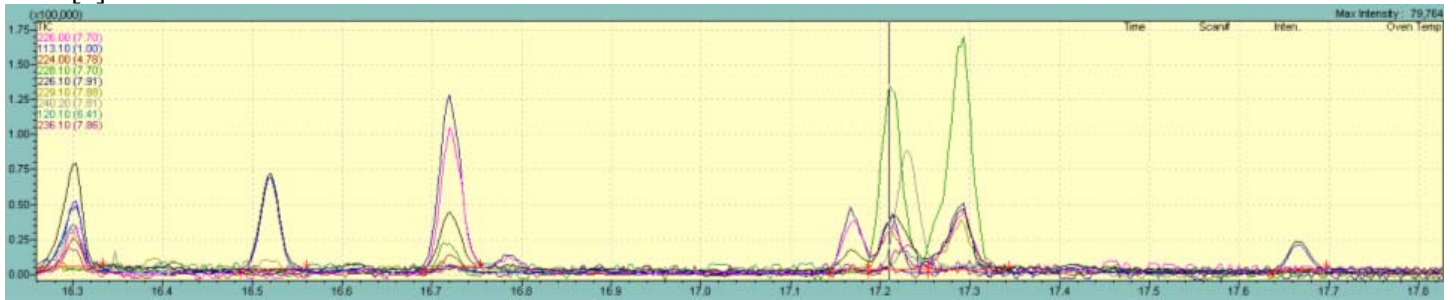


Pyren

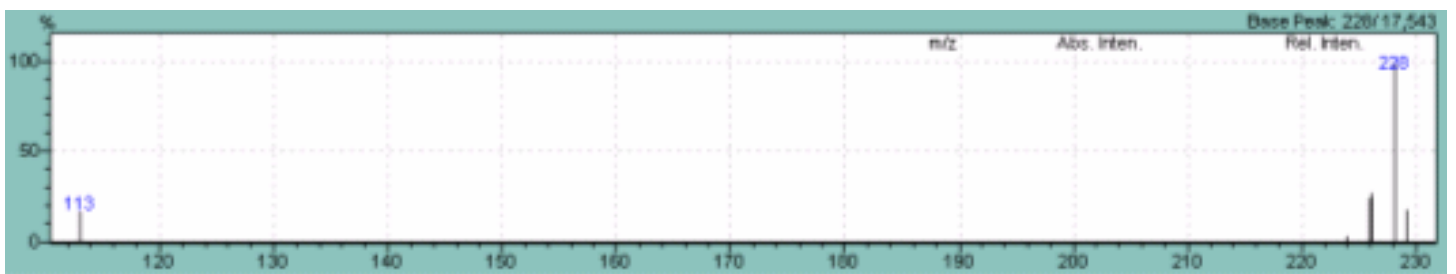
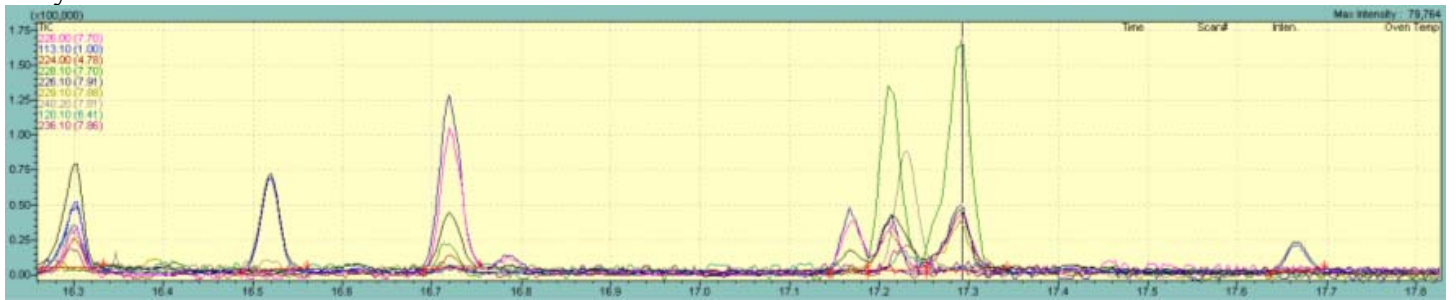




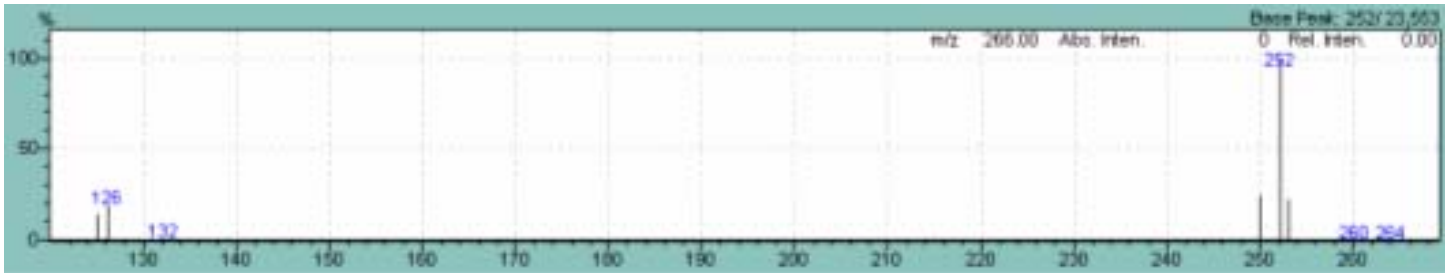
Benz[a]anthracen



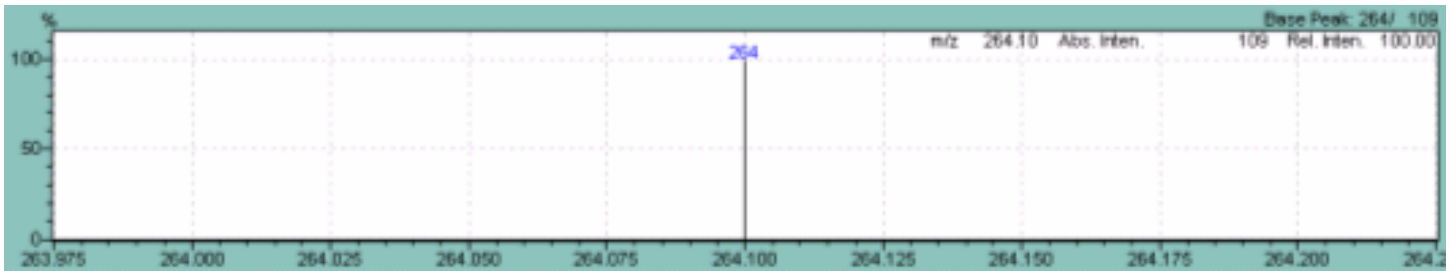
Chrysen



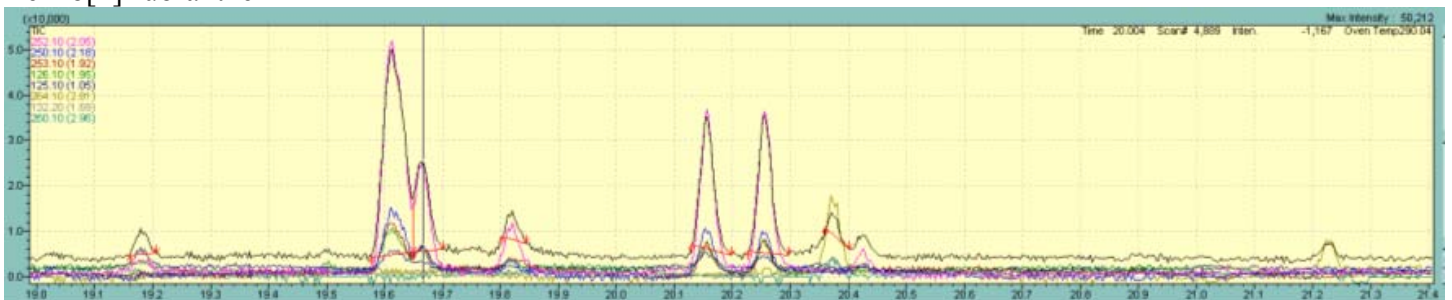
Benzo[b]fluoranthen 12.11.2008

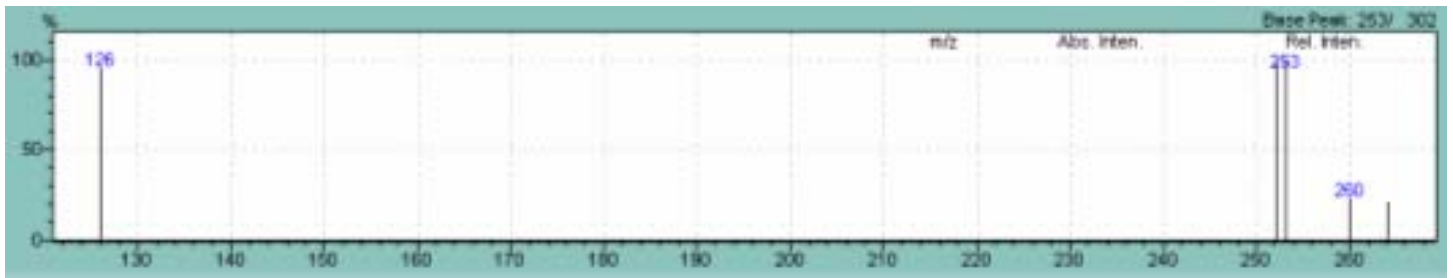


Benzo[j]fluoranthen

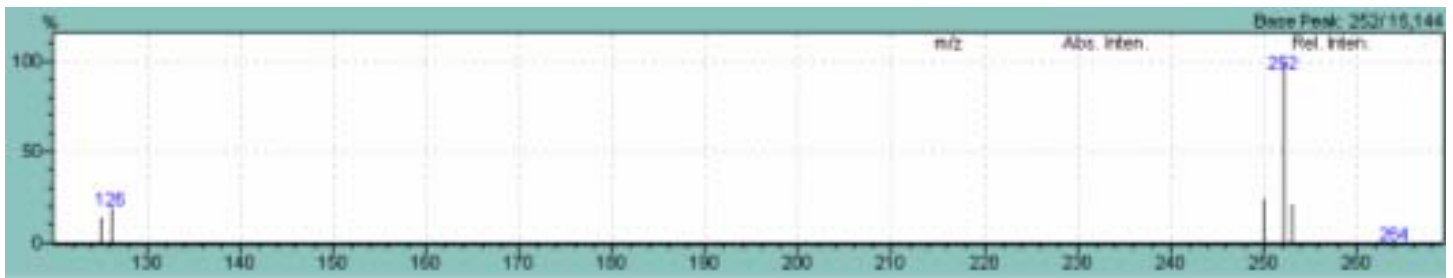


Benzo[k]fluoranthen

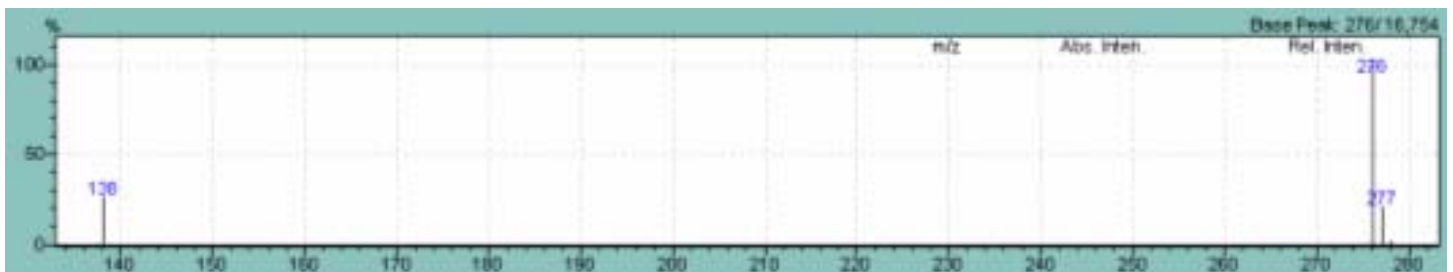
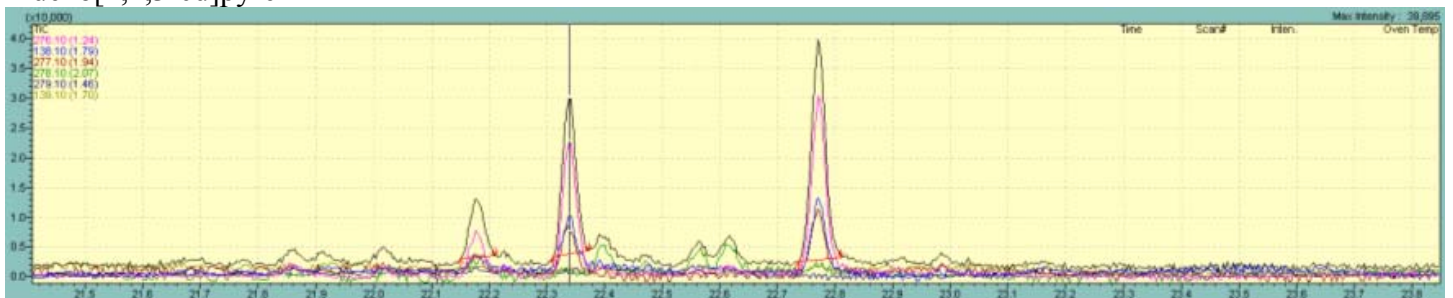




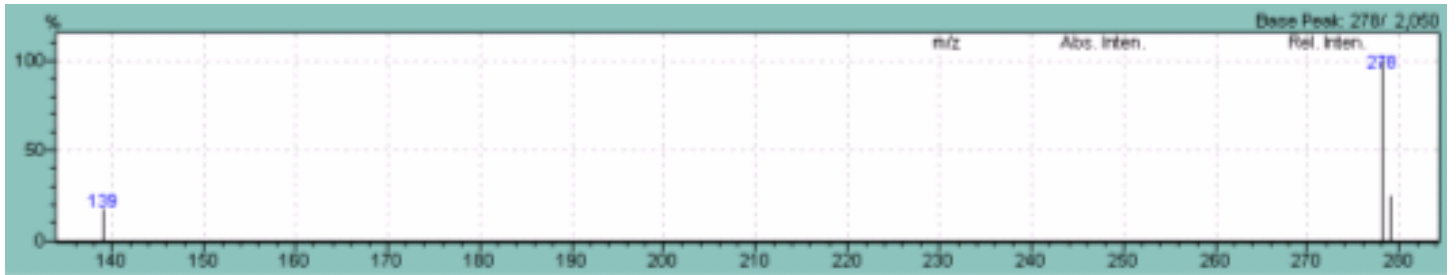
Benzo[a]pyrene



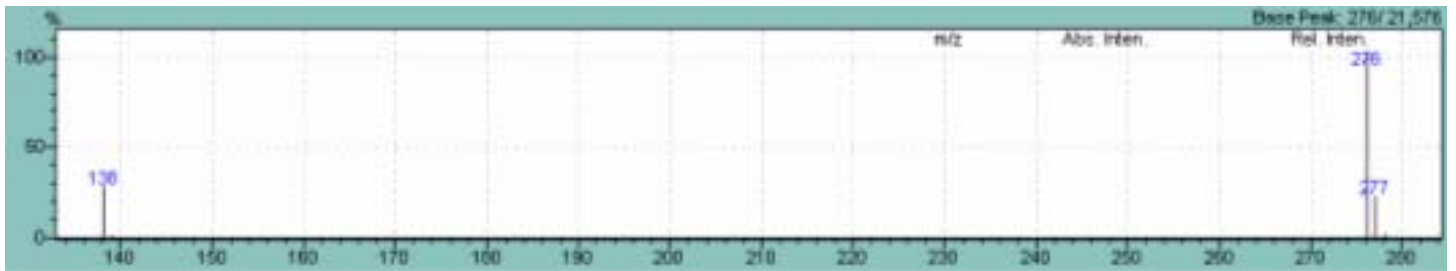
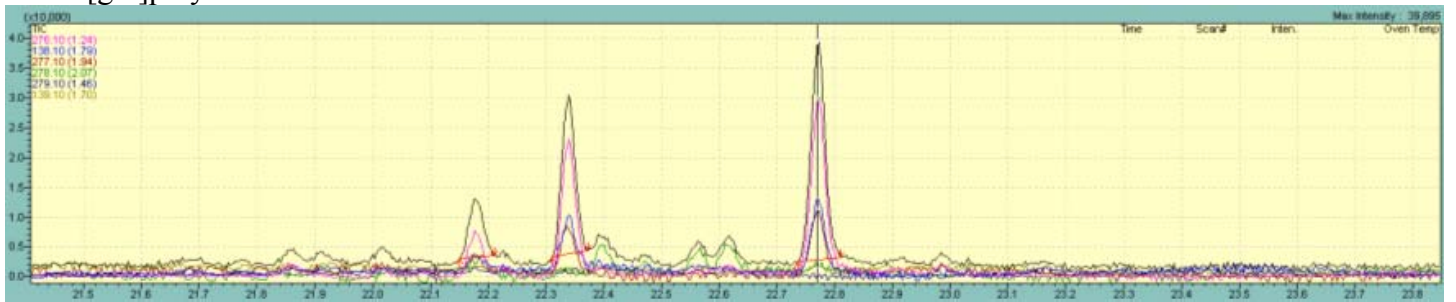
Indeno[1,2,3-cd]pyrene



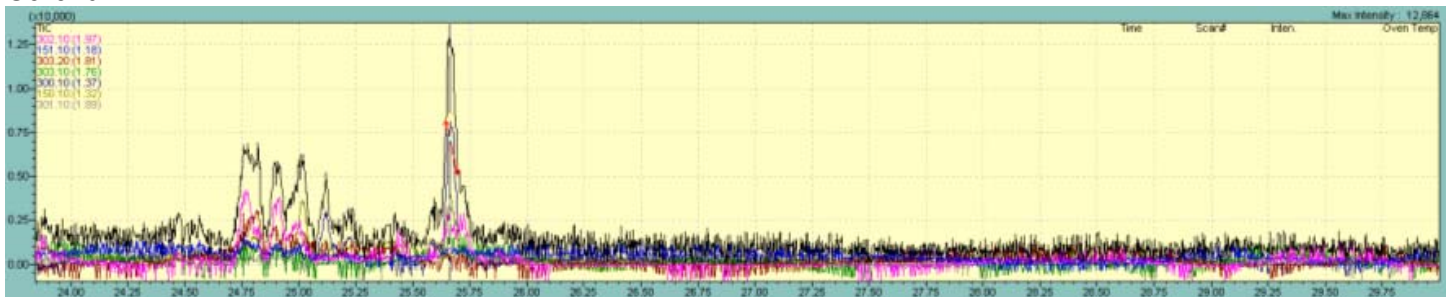
Dibenz[a,h]anthracen

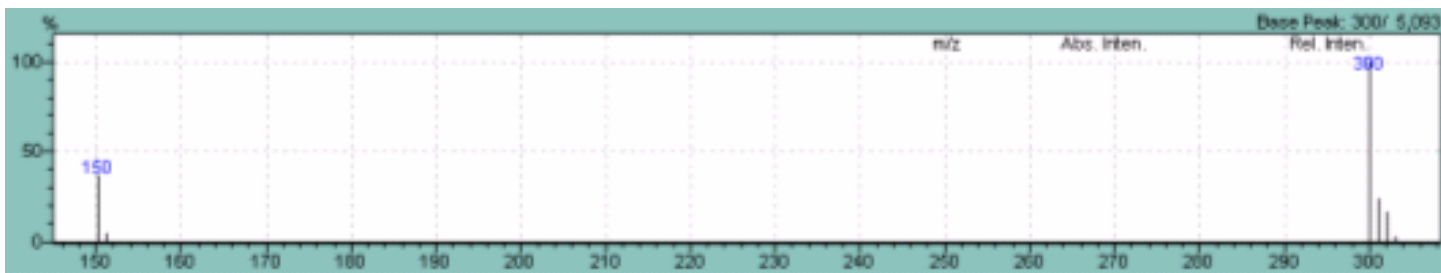


Benzo[ghi]perylene



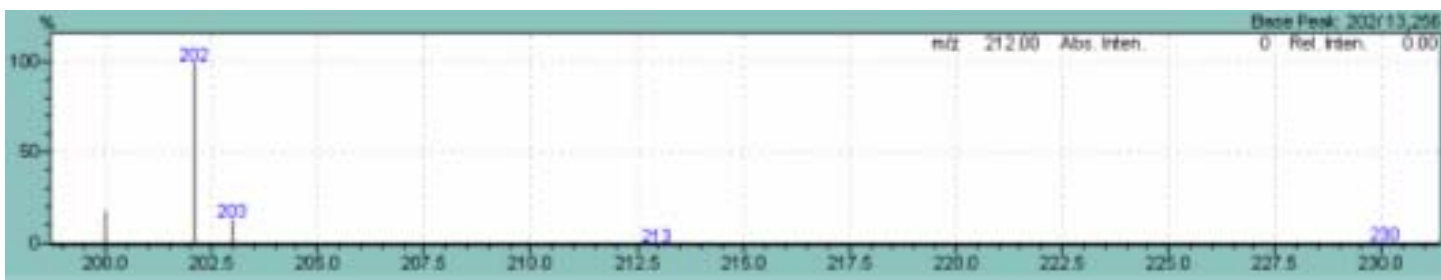
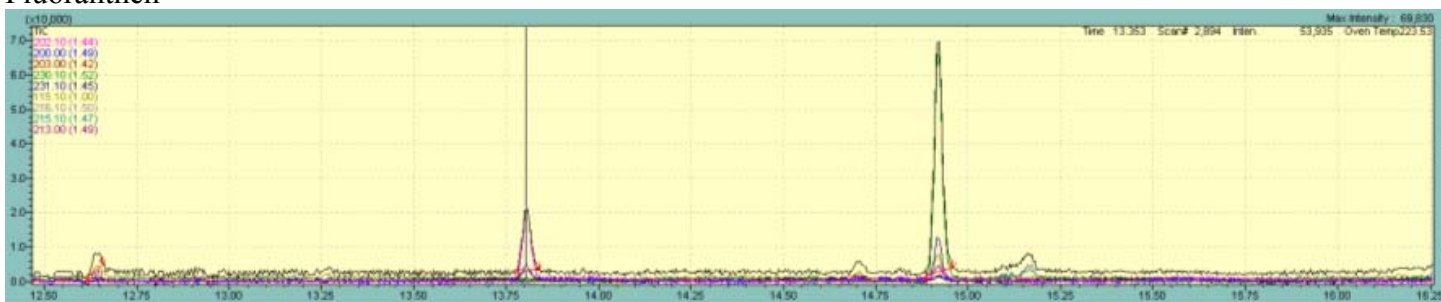
Coronen



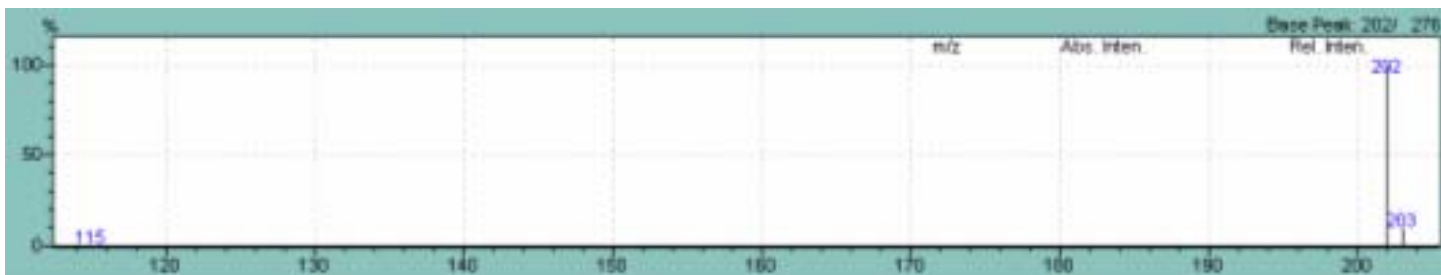
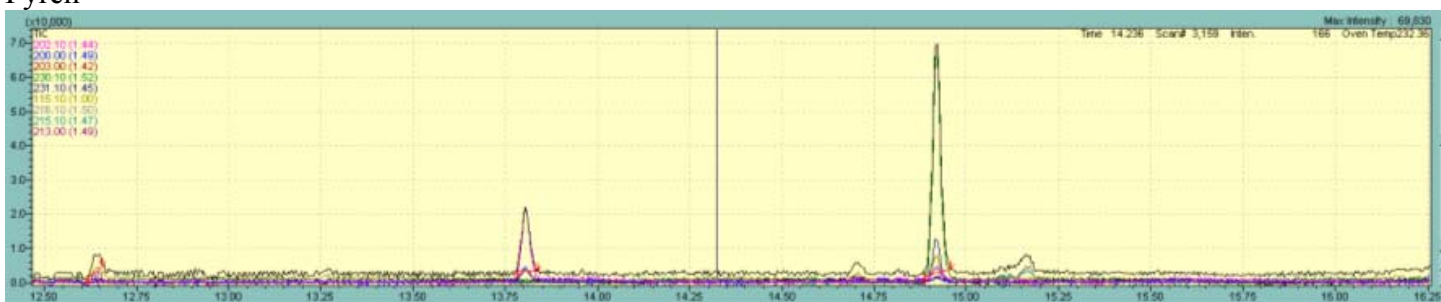


Příloha 3: Chromatografy a hmotnostní spektra sledovaných PAU, číslo měření 3/2008

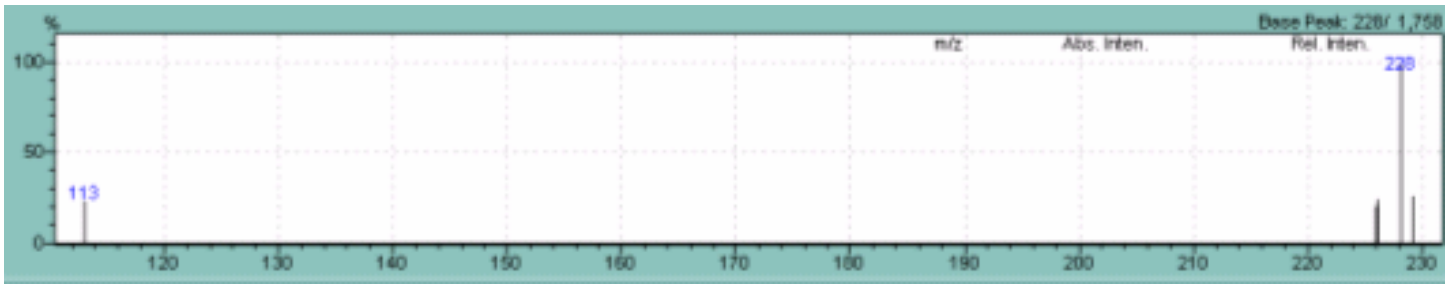
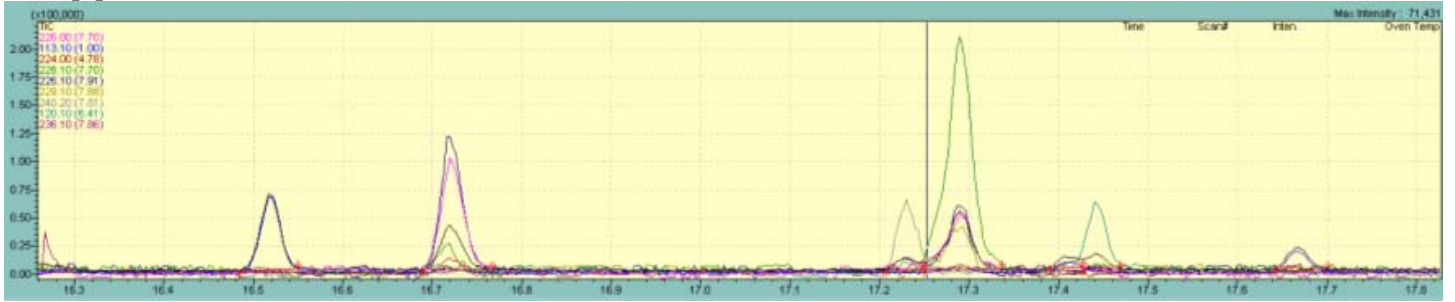
Fluoranthen



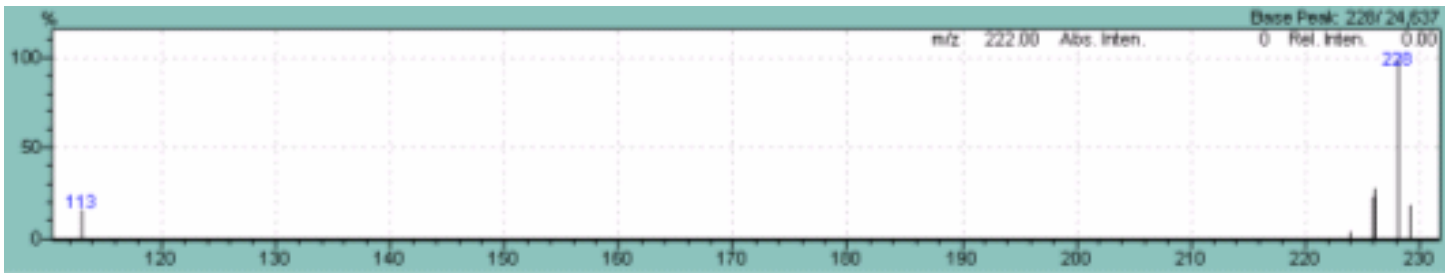
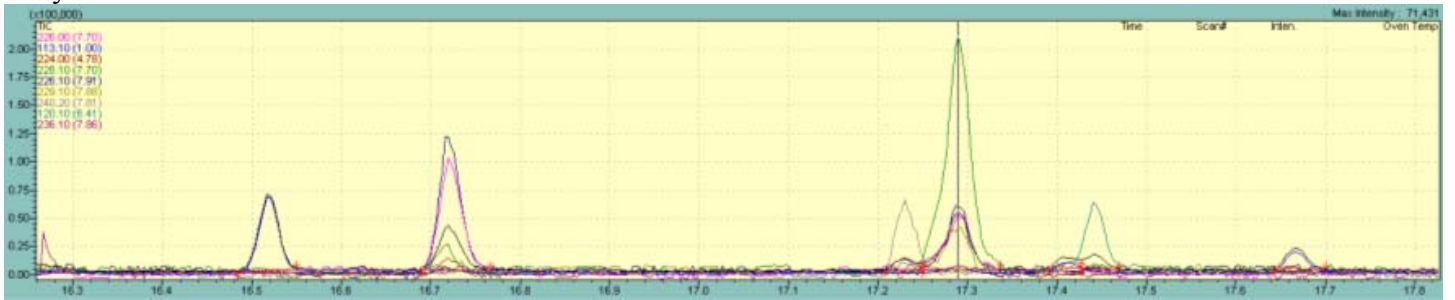
Pyren



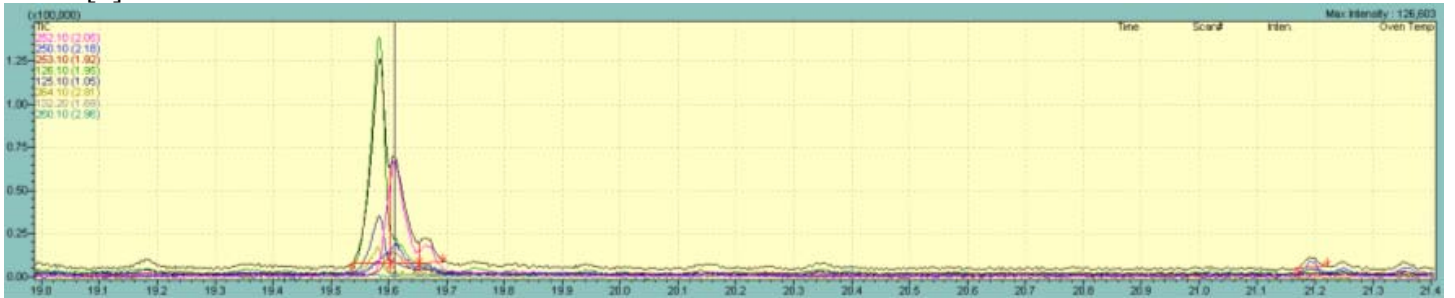
Benz[a]anthracen

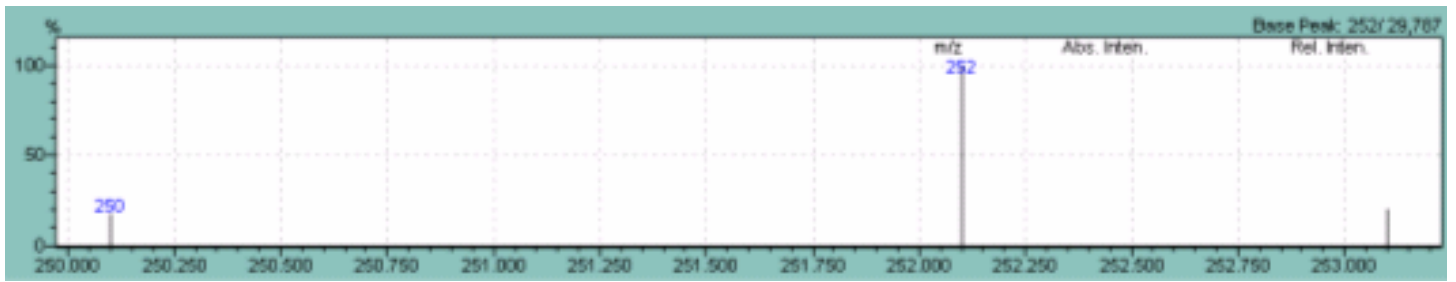


Chrysen

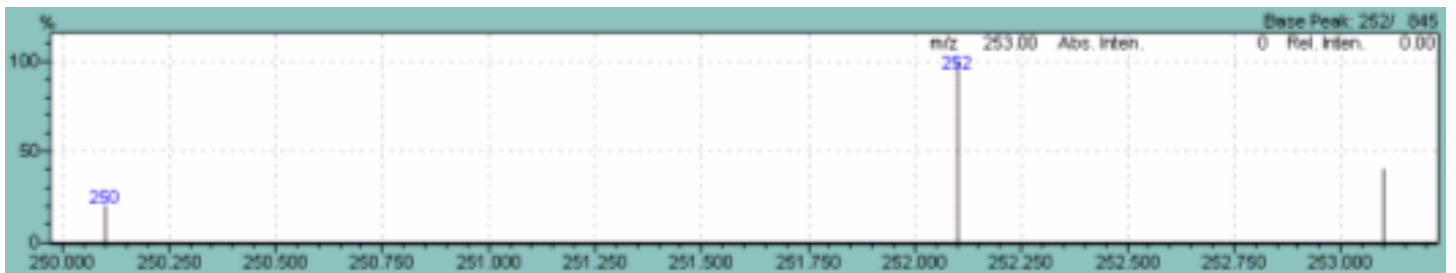
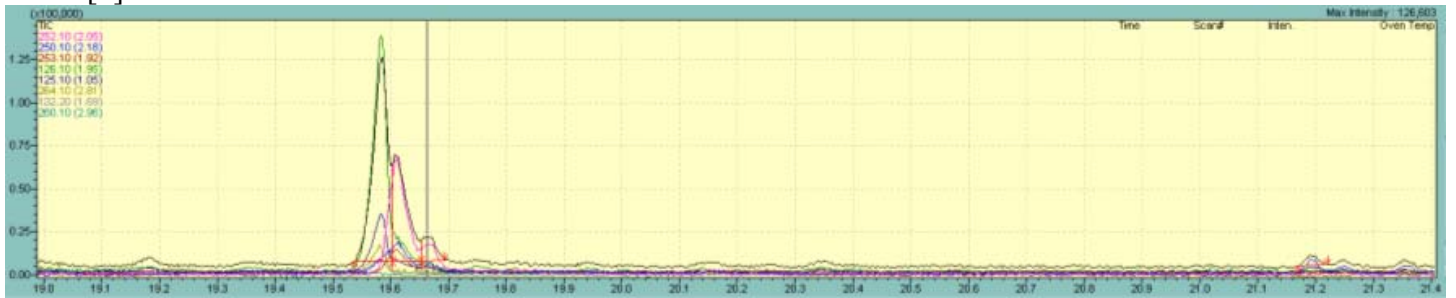


Benzo[b]fluoranthen

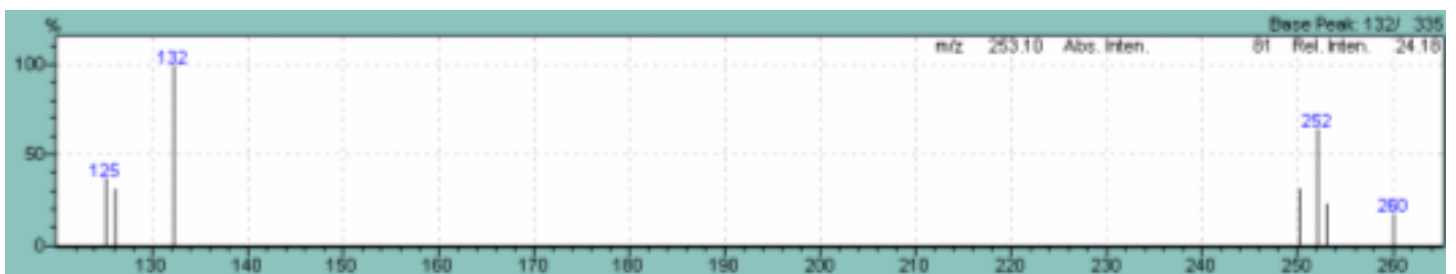
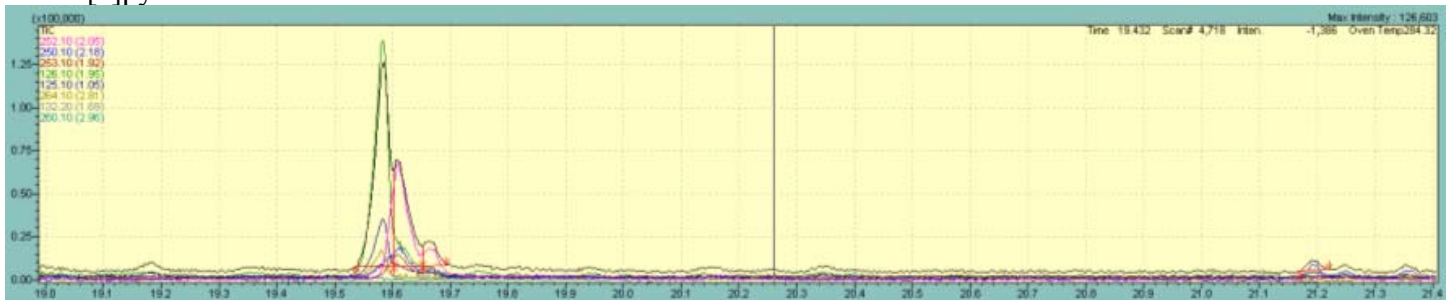




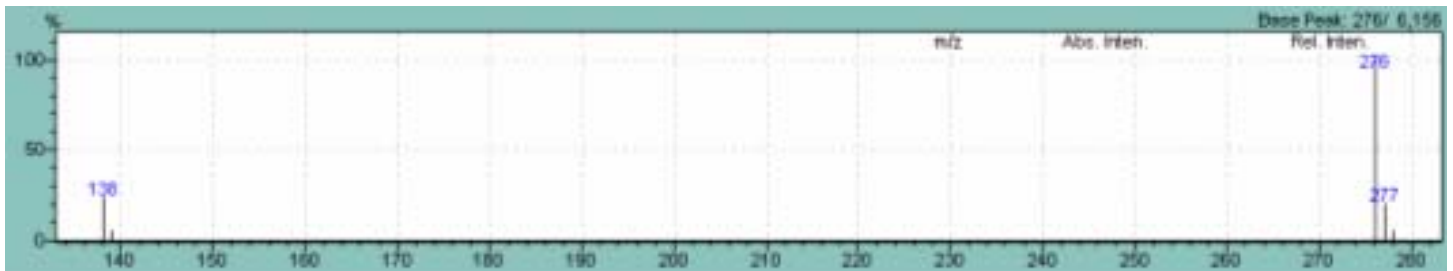
Benzo[k]fluoranthen



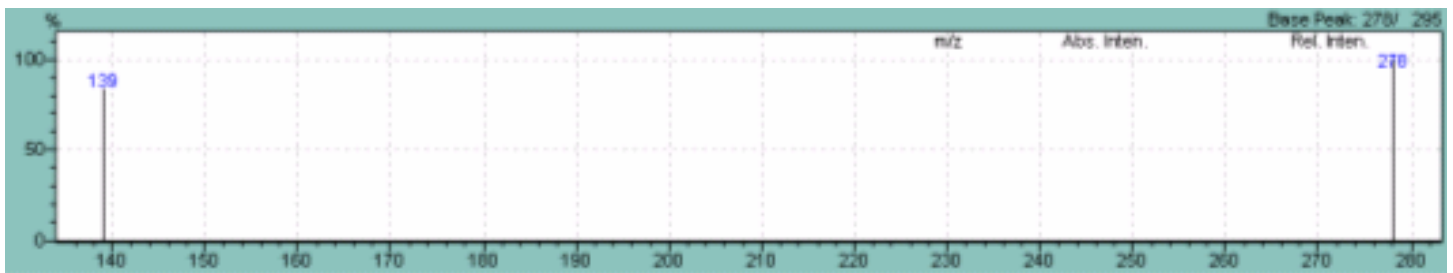
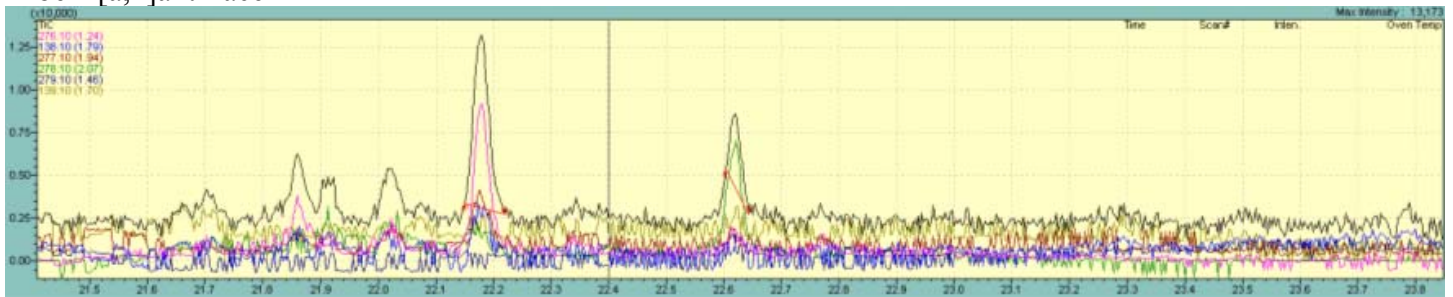
Benzo[a]pyren



Indeno[1,2,3-cd]pyren

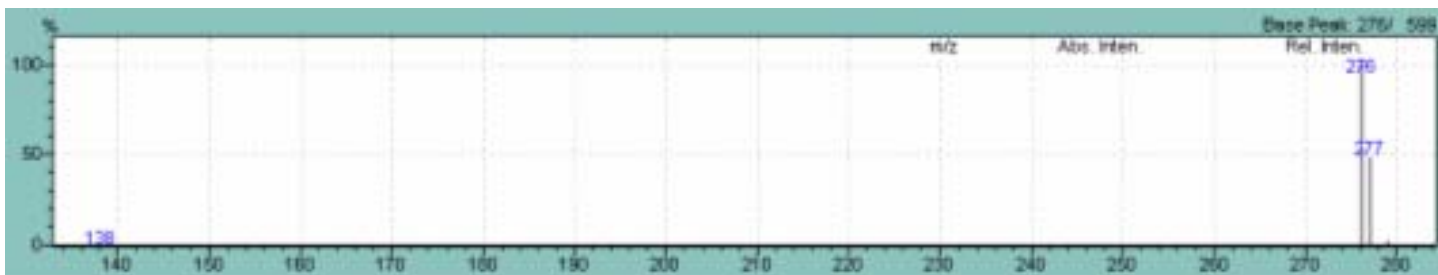


Dibenz[a,h]anthracen

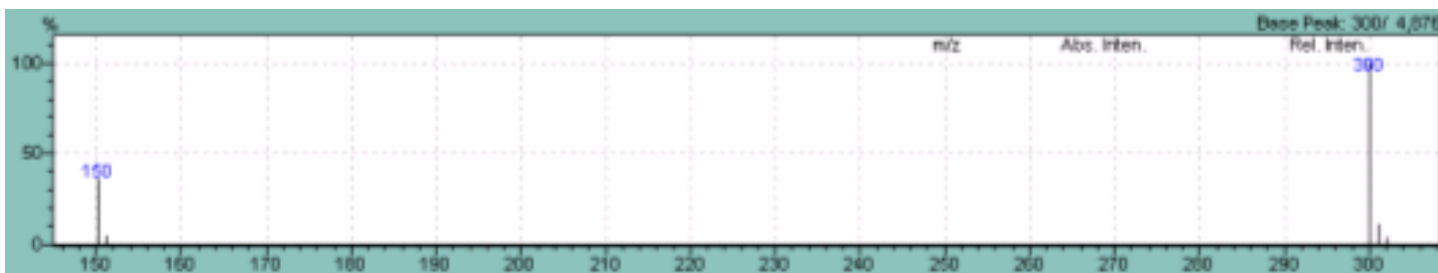
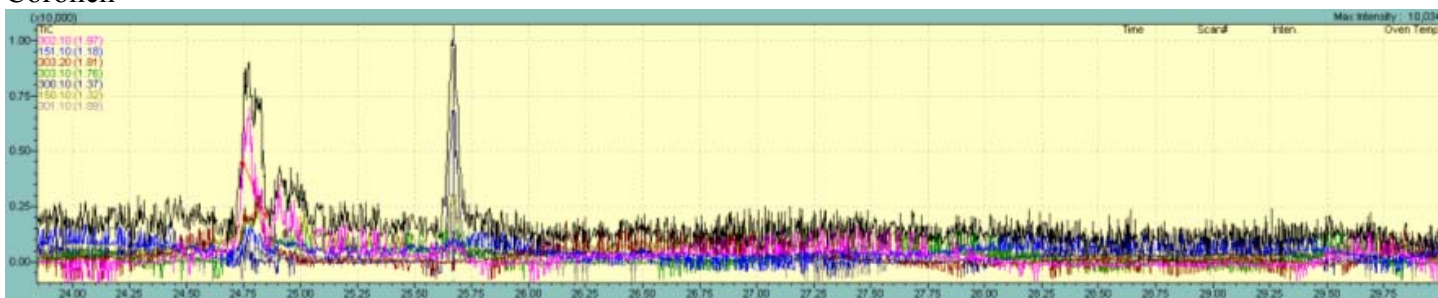


Benzo[ghi]perylene



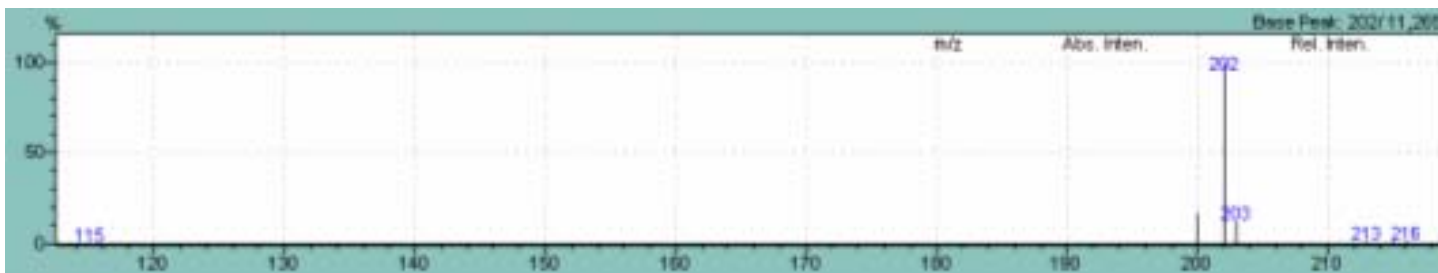
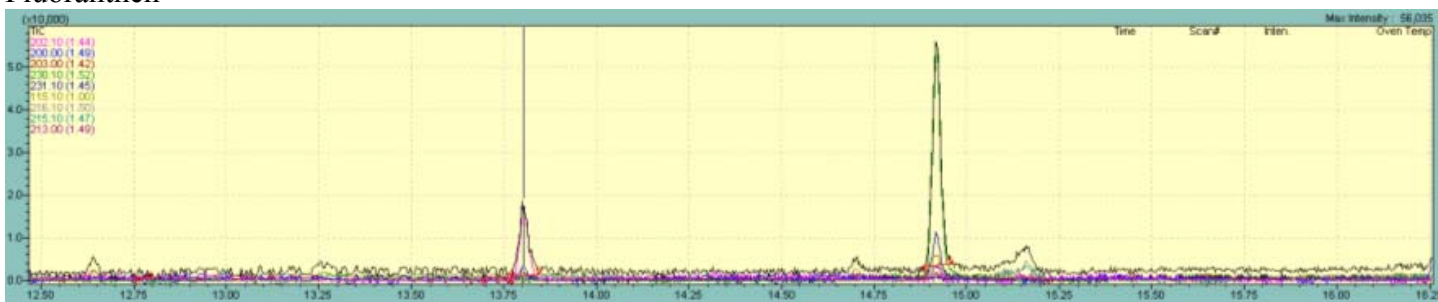


Coronen

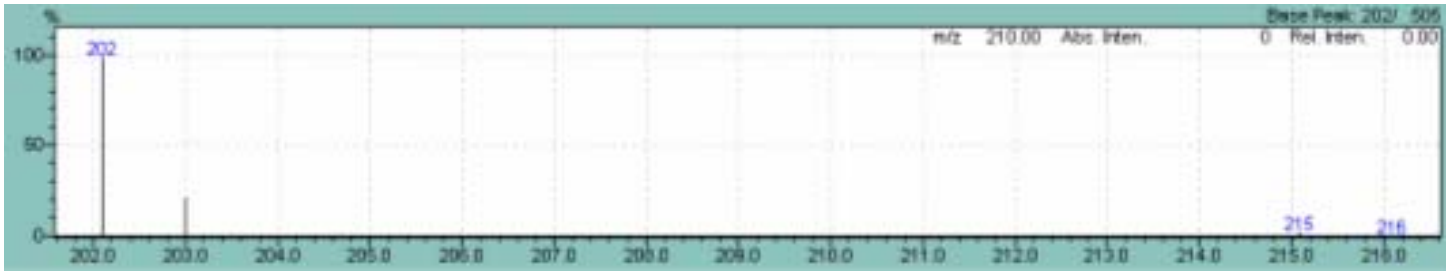


Příloha 4: Chromatografy a hmotnostní spektra sledovaných PAU, číslo měření 4/2008

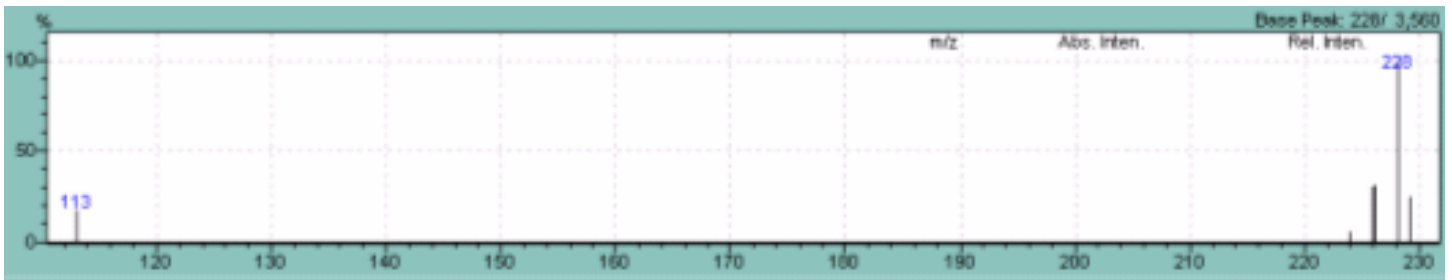
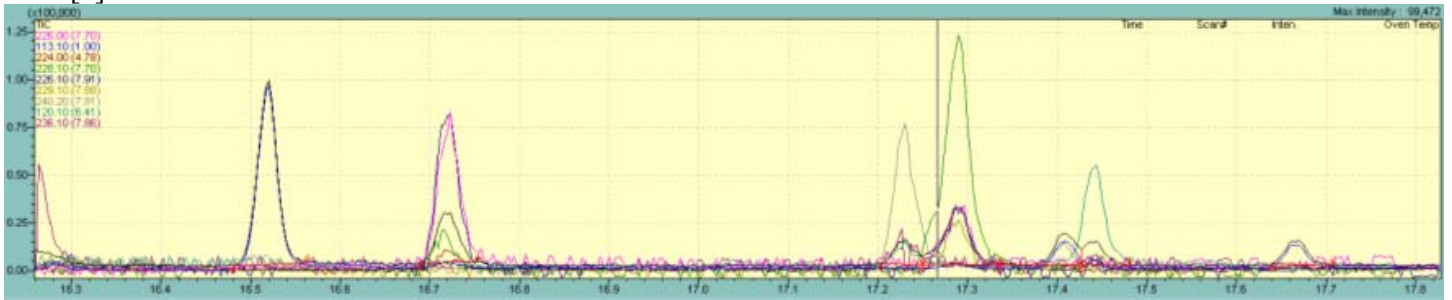
Fluoranthen



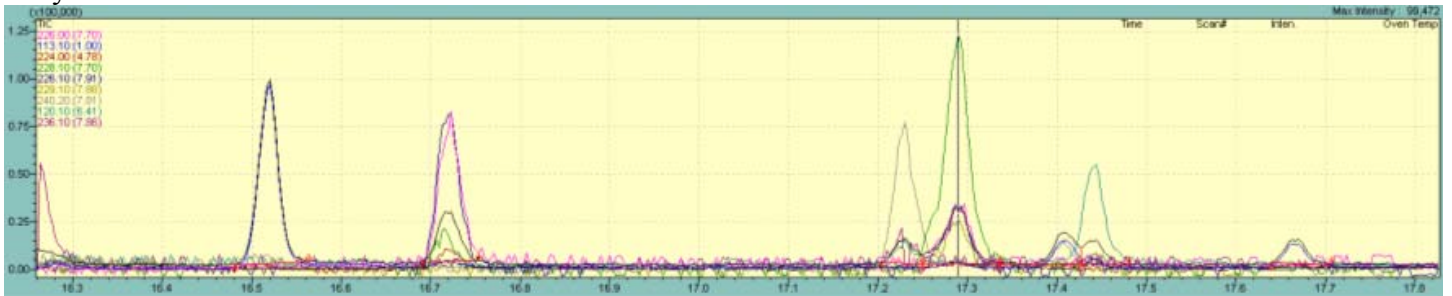
Pyren

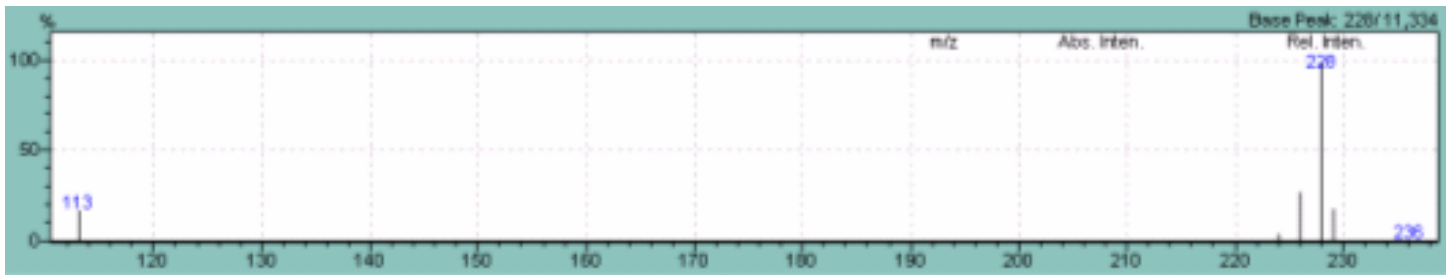


Benz[a]anthracen

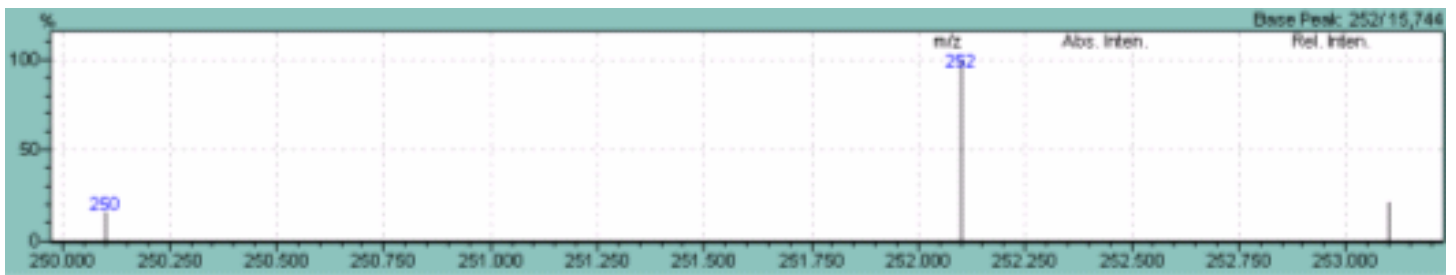
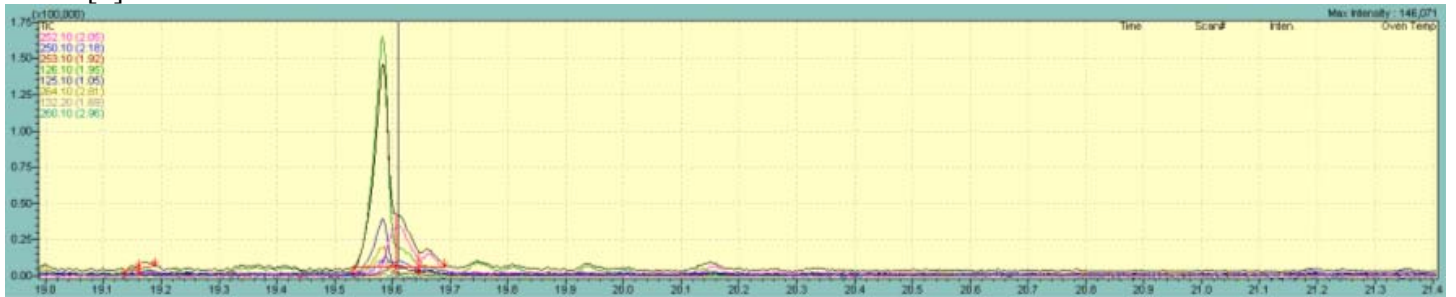


Chrysen

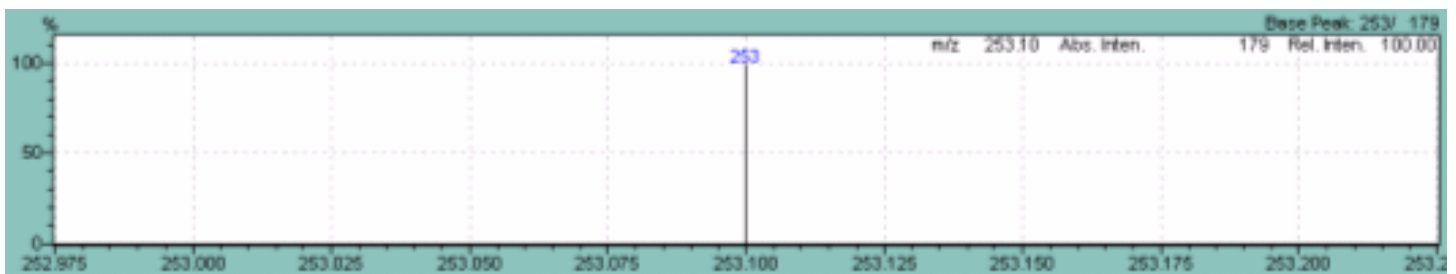
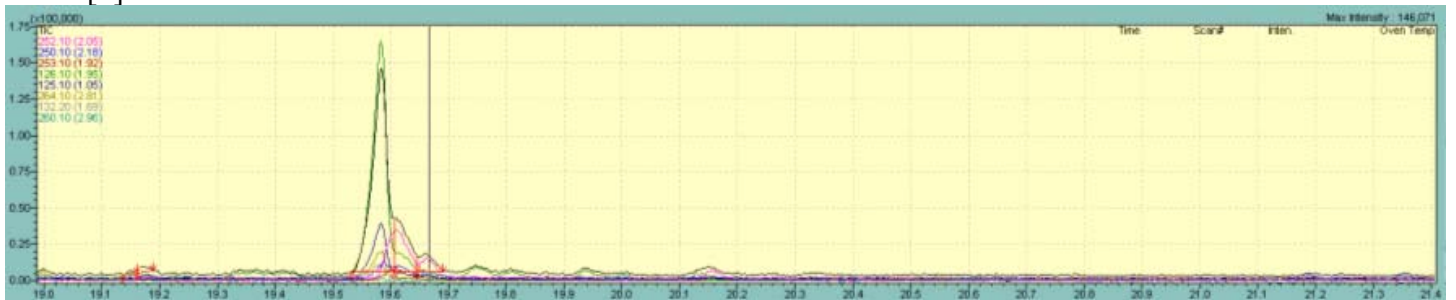




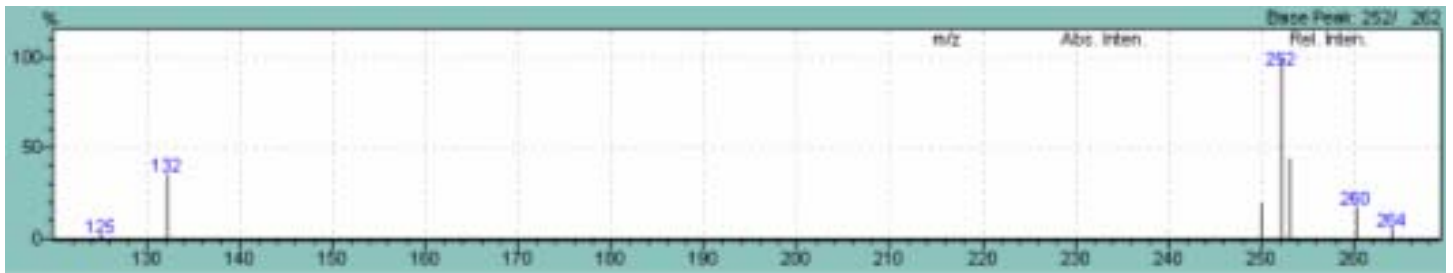
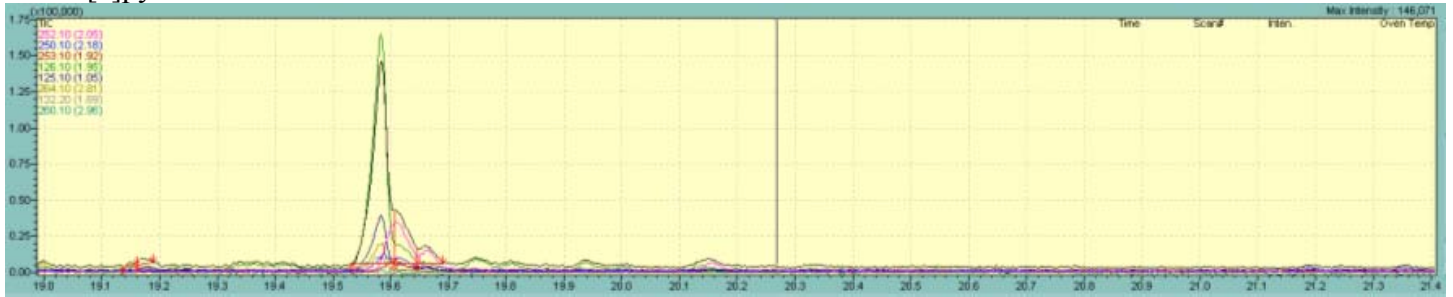
Benzo[b]fluoranthen



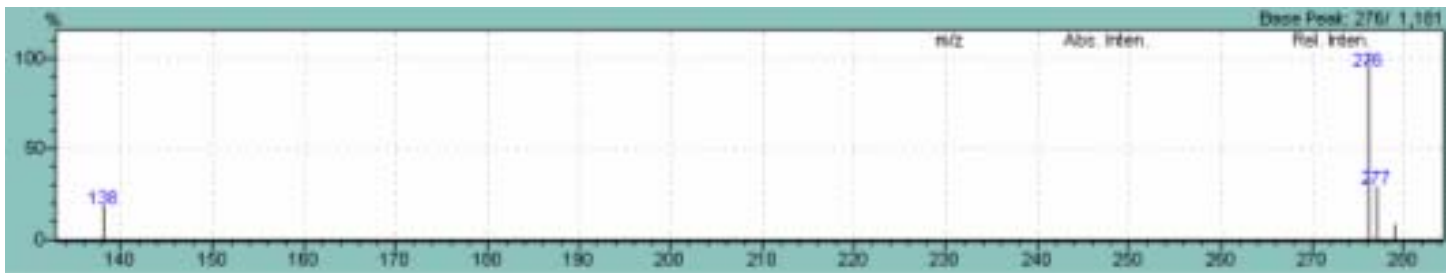
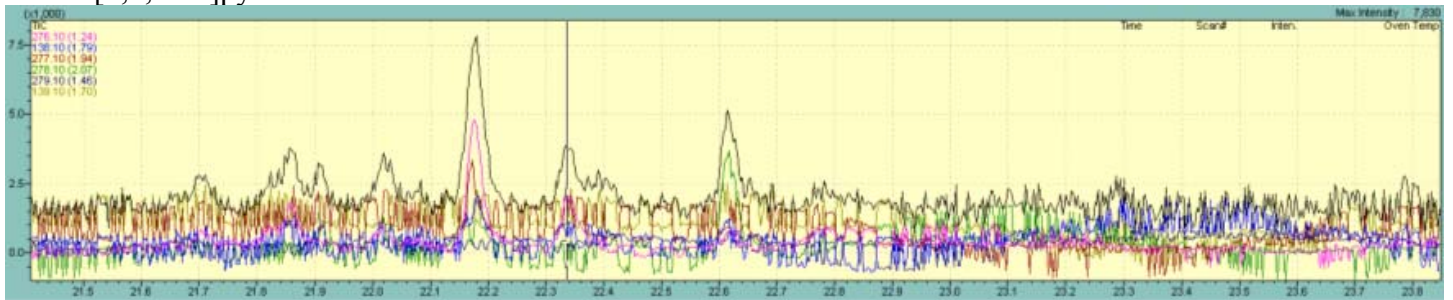
Benzo[k]fluoranthen



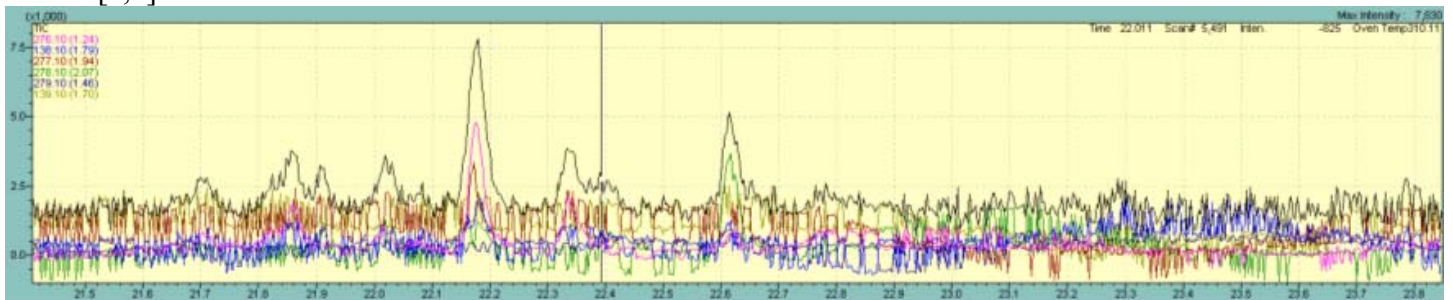
Benzo[a]pyren

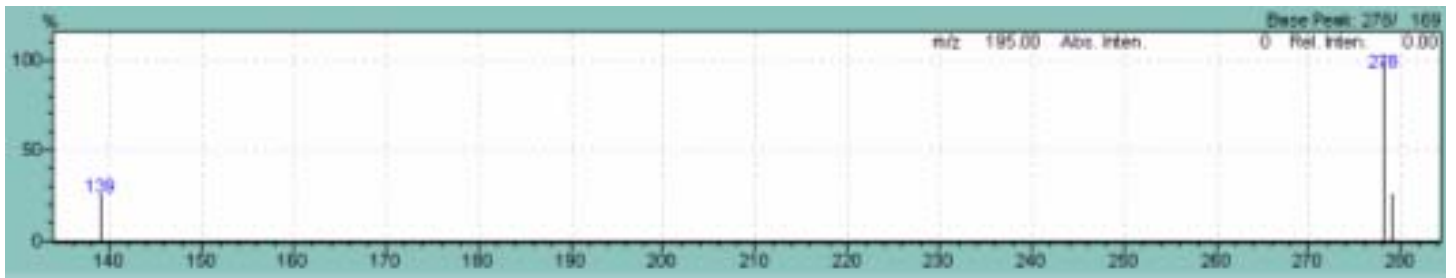


Indeno[1,2,3-cd]pyren

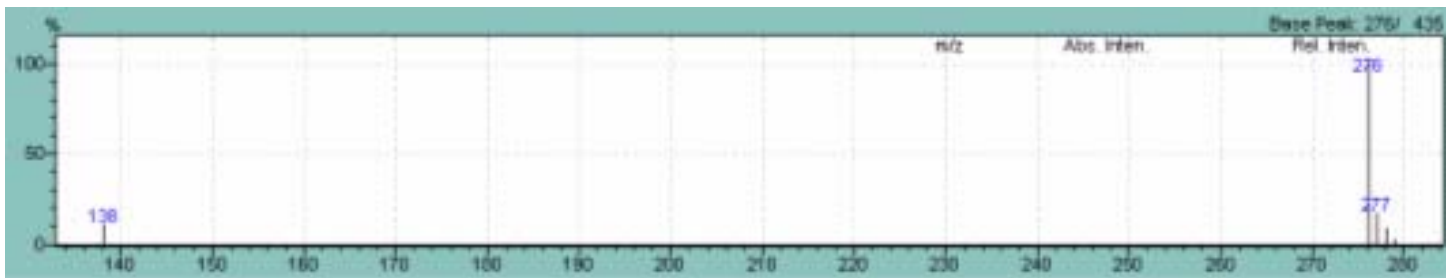
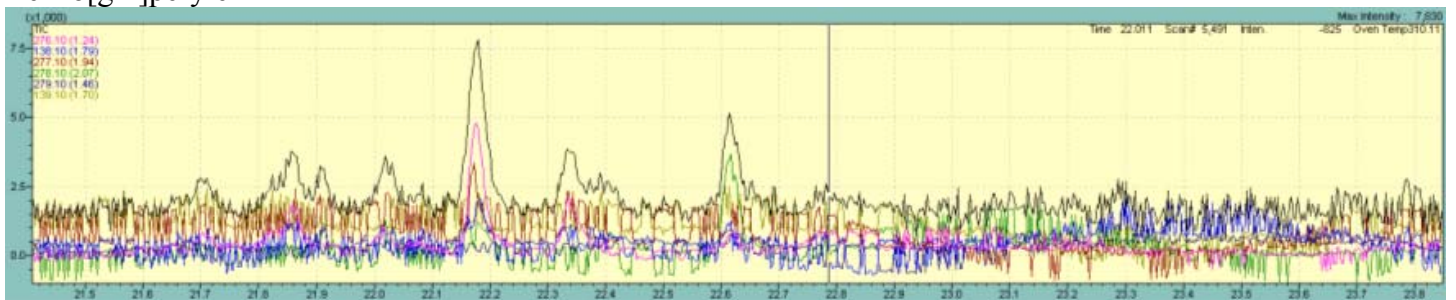


Dibenz[a,h]anthracen

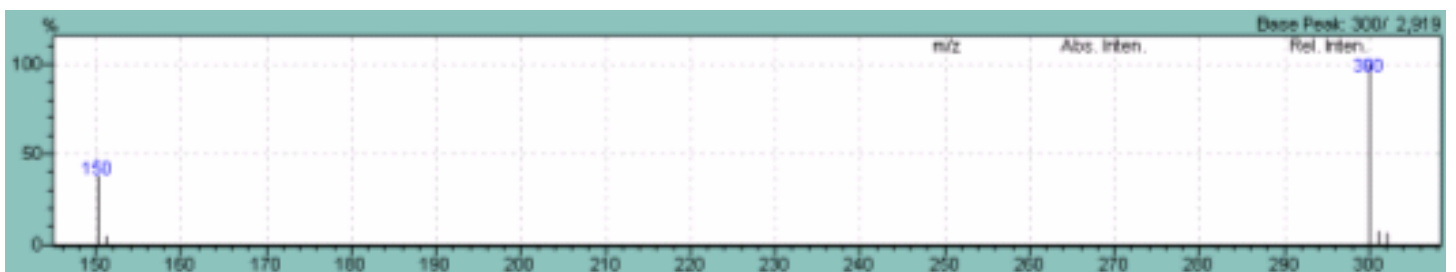
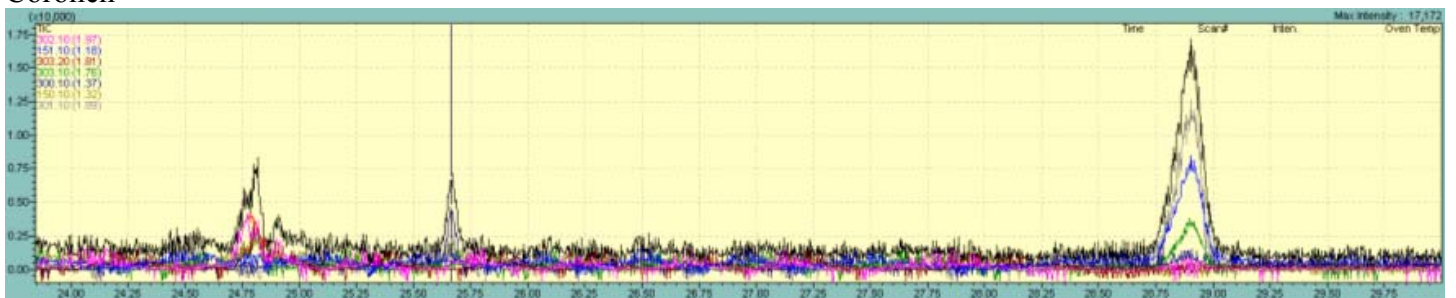




Benzo[ghi]perylen



Coronen



Příloha 5: Chromatogram PAU Mix 63, rok 2008

