

ZNEČIŠTĚNÍ ŽIVOTNÍHO PROSTŘEDÍ AUTOMOBILOVÝMI EMISEMI

JIŘÍ BAREK^a, VLADIMÍR BENCKO^b,
JOSEF CVAČKA^a a MIROSLAV ŠUTA^b

^aUNESCO Laboratoř elektrochemie životního prostředí, Katedra analytické chemie, Přírodovědecká fakulta, Univerzita Karlova, Albertov 2030, 128 43 Praha 2, e-mail: Barek@prfdec.natur.cuni.cz, ^bÚstav hygieny a epidemiologie 1. lékařské fakulty Univerzity Karlovy, Studničkova 7, 128 00 Praha 2, e-mail: vladimir.bencko@lf1.cuni.cz

Došlo dne 22. VII. 1998

Obsah

1. Úvod
2. Oxid uhelnatý
3. Oxidy dusíku
4. Ozon a další fotochemické oxidanty
5. Oxid siřičitý
6. Olovo
7. Těkavé organické látky
8. Polycyklické aromatické uhlovodíky
9. Nitrované polycyklické aromatické uhlovodíky
10. Závěr

Tabulka I

Přibližná množství škodlivin emitovaných při provozu automobilu (viz cit.¹⁵)

Látka	Emitované množství [g.km ⁻¹]		Typická koncentrace v okolí dálnice
	benzinový motor	naftový motor	
CO	10	1	2 mg.m ⁻³
Suma uhlovodíků	1	0,3	1,5 mg.m ⁻³
NO _x	3	6	150 μg.m ⁻³
SO ₂	0,03	0,2	60 μg.m ⁻³
Pb	0,01	0	0,3 μg.m ⁻³
Benzo[<i>a</i>]pyren	7.10 ⁻⁷	2.10 ⁻⁶	2 ng.nr ³
Fluoranthén	2.10 ⁻⁵	4.10 ⁻⁵	10 ng.m ⁻³
1-Nitropyren	5.10 ⁻⁶	5.10 ⁻⁷	1 ng.m ⁻³

1. Úvod

Současný bouřlivý rozvoj automobilismu v České republice, v jehož důsledku se v období 1990-1998 intenzita automobilové dopravy zvýšila více než za předchozích 60 let dohromady, výrazně přispívá ke znečišťování ovzduší. Příмым důsledkem je nárůst zdravotních rizik spojených s expozicí naší populace škodlivým látkám obsažených v automobilových emisích. Z hlediska složení pohonných hmot je zřejmé, že kromě vody, která je neškodná a oxidu uhličitého, způsobujícího skleníkový efekt, obsahují spaliny i řadu dalších organických látek obsahujících kyslík, dusík, síru a případně další prvky (viz tabulka I). Významnou roli v tomto směru hrají zejména oxidy dusíku a ozon, které tvoří významnou součást tzv. letního neboli fotochemického smogu, a dále těkavé organické látky (např. benzen a jeho deriváty), polycyklické aromatické uhlovodíky (PAH), nitrované polycyklické aromatické uhlovodíky (NPAH), různé aldehydy a další škodlivé látky, k jejichž výraznému nárůstu došlo v souvislosti se zavedením bezolovnatých paliv.

Problematika vlivu automobilových benzinů na životní prostředí z hlediska jejich výroby¹ i z hlediska jejich distribuce a spalování v zážehových motorech² byla v tomto časopise podrobně zpracována poměrně nedávno. Zdravotní rizika představovaná automobilovými emisemi jsou

podrobně diskutována v člancích^{3,4}. Cílem tohoto článku je spíše stručný přehled chemických a toxikologických aspektů této problematiky.

2. Oxid uhelnatý

Oxid uhelnatý, který vzniká zejména při nedokonalém spalování, je jednou z nejběžnějších látek znečišťujících životní prostředí. Zatímco jeho přírodní pozadí se pohybuje v rozmezí 0,01–0,2 mg.m⁻³, jeho koncentrace v městských oblastech může v závislosti na intenzitě dopravy a meteorologických podmínkách dosáhnout 20–60 mg.m⁻³ (cit.⁵). V souvislosti s expozicí oxidu uhelnatému, který svou vazbou na hemoglobin snižuje vazebnou kapacitu krve pro kyslík, jsou posávy čtyři hlavní typy negativních účinků: srdečně-cévní, neuropsychické a účinky na srážlivost krve a na plod v těle matky³. Za škodlivou se přitom považuje průměrná osmihodinová koncentrace CO nad 10 mg.m⁻³. Z hlediska automobilových emisí je významné, že množství CO lze výrazně snížit správným seřízením motoru.

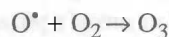
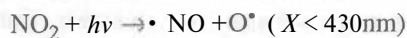
3. Oxidy dusíku

Oxidy dusíku, jejichž celosvětové roční emise přesahují 50 milionů tun, výrazně poškozují životní prostředí i lidské zdraví⁶, což je navíc umocněno neustálým nárůstem jejich koncentrace v ovzduší⁷. Přitom působí nejen svojí kyselostí, ale jsou také prekurzory troposferického ozonu a peroxyacetylnitrátů, které představují hlavní složku tzv. fotochemického smogu, a dále nitrovaných polycyklických aromatických uhlovodíků⁸, které patří k nejsilnějším dosud testovaným bakteriálním mutagenům. Z hlediska lidského zdraví je zřejmě nejvýznamnější oxid dusičitý, který vzniká velmi rychle působením atmosferických oxidantů (např. ozonu) na oxid dusný, vznikající ve velkých množstvích při spalování prakticky všech typů paliv⁵. Půlhodinové, resp. 24 hodinové koncentrace NO₂ mohou dosáhnout až 900, resp. 400 μg.m⁻³, přičemž jeho průměrné roční koncentrace v městském ovzduší se pohybují v rozmezí 20–100 μg.m⁻³. Úroveň expozice NO_x, které by podle Světové zdravotnické organizace (WHO) neměly být překročeny, jsou 400 μg.m⁻³ pro 1 hodinu a 150 μg.m⁻³ pro 24 hodin. V ČR je stanoven imisní limit 100 μg.m⁻³ pro celodenní a 80 μg.m⁻³ pro celoroční průměr, avšak vzhledem k závažnosti dlouhodobé expozice NO_x doporučuje WHO snížit imisní limit pro průměrnou roční koncentraci na 40 μg.m⁻³. Situace

v ČR je v této oblasti neobyčejně vážná, neboť v některých lokalitách je imisní 24 hodinový limit překračován více než 180 dní v roce. Určité skupiny obyvatelstva (dopravní policie, řidiči, atp) jsou přitom systematicky exponovány vysokým koncentracím NO_x. Přestože po expozicích oxidu dusičitému byla v krvi a moči pozorována kyselina dusičná a dusitá, nebyla dosud biologickému monitorování expozice oxidům dusíku věnována větší pozornost.

4. Ozon a další fotochemické oxidanty

Přímé antropogenní emise ozonu do ovzduší jsou prakticky bezvýznamné, takže ozon a další fotochemické oxidanty (peroxyacetylnitráty, kyselina dusičná, peroxid vodíku, sekundární aldehydy a řada organických volných radikálů s krátkou dobou života) se tvoří prakticky výlučně působením slunečního záření na oxid dusičitý. Procesy produkující a spotřebovávající ozon mohou být popsány rovnicemi:



Přítomnost hydroxylových radikálů a těkavých organických látek v ovzduší posouvá rovnováhu ve prospěch vyšších koncentrací ozonu. Úroveň přírodního pozadí ozonu leží obvykle pod 30 μg.m⁻³, avšak jeho průměrná hodinová koncentrace v městských aglomeracích se může pohybovat v rozmezí 300–500 μg.m⁻³. Ozon rovněž významně přispívá k tvorbě organických i anorganických aerosolů a byly zjištěny významné korelace mezi koncentracemi ozonu a kyseliny sírové a dusičné či jejich solí. Na biologické procesy působí ozon negativně buď oxidací sulfhydrylových skupin aminokyselin enzymů, koenzymů, proteinů a peptidů, nebo oxidací vícenásobně nenasycených mastných kyselin na peroxidy mastných kyselin.

Na základě existujících údajů o účincích ozonu na lidskou populaci doporučuje WHO hodinové hodnoty v rozsahu 150–200 μg.m⁻³. Pro snížení možných akutních i chronických účinků je doporučována 8 hodinová hodnota 100–120 μg.m⁻³. V ČR je stanovena maximální 8 hodinová koncentrace ozonu na 160 μg.m⁻³. Přehled metod stanovení ozonu v ovzduší a reziduálního ozonu ve vodě podává práce⁹.

5. Oxid siřičitý

Oxid siřičitý reprezentuje jen menší část automobilových emisí, nicméně může mít výrazný synergický vliv ve spojení s dalšími emitovanými látkami. Maximální přípustné koncentrace SO_2 jsou podle americké EPA $75 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ pro roční a $365 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ pro 24 hodinový průměr. V ČR jsou imisní limity stanoveny na $60 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ pro celoroční a $150 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ pro denní průměr, avšak tyto hodnoty jsou zejména v zimních měsících běžně překračovány. Příspěvek automobilismu k celkovým emisím SO_2 je menší než 1 %. Rozhodujícím zdrojem SO_2 jsou zplodiny tuhých paliv, což je tematika přesahující rámec tohoto článku.

6. Olovo

Přídavek tetraethylolova do automobilových benzinů je zdrojem zhruba 90 % olova v ovzduší. Asi 1 % olova z benzinu se do ovzduší dostává nezměněno jako tetraethylolovo odpařováním z motorů a palivových nádrží. Vstřebává se rychle plicemi a je přeměněno zejména v játrech na triethylolovo, které je ještě jedovatější. Koncentrace pozadí olova v ovzduší se pohybuje kolem $5 \cdot 10^{-5} \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, v příměstských oblastech dosahuje hodnot 0,1-0,5 ($\text{Xg}\cdot\text{m}^{-3}$) a ve městech s vysokou intenzitou automobilového provozu až hodnot $3 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. Za nejlepší ukazatel míry běžné expozice a současně za vhodný ukazatel celkové zátěže těla olovem je obecně považována koncentrace olova v krvi. Za nejnižší hranici, nad níž byly pozorovány škodlivé účinky, je přitom považována hodnota $0,2 \mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$ (cit.⁵). Směrná koncentrace olova v ovzduší, která je založena na předpokladu, že u 98 % celkové populace bude udržena koncentrace olova v krvi pod $0,2 \mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$, se pohybuje mezi 0,5-1 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ (jako dlouhodobý, např. roční průměr). Toxicita olova zřejmě souvisí s jeho interferencí s různými enzymovými systémy, které mohou být deaktivovány buď vazbou olova na skupiny -SH jejich proteinů nebo vytěsňováním esenciálních kovových iontů olovem¹⁴.

7. Těkavé organické látky

Zavádění bezolovnatých benzinů, zaměřené na omezení škodlivého vlivu olova na životní prostředí a lidské zdraví, mělo bohužel za následek růst emisí jak prekurzorů fotochemického smogu, tak i těkavých organických látek,

z nichž řada je považována za podezřelé či prokázané chemické karcinogeny¹⁰.

Mezi neškodlivější těkavé organické látky obsažené v automobilových emisích patří benzen, který je prokázaným lidským karcinogenem vyvolávajícím zejména leukemii. Bezpečná koncentrace této látky v ovzduší neexistuje, přičemž odhadované riziko související s automobilovými emisemi se pohybuje od 0,1 do 10 přírůstků smrti na leukemii na milion obyvatel. V Evropě se obsah tohoto karcinogenu v benzinech pohybuje kolem 5 % (ve výjimečných případech až do 15 %), zatímco v USA nepřesahuje 2 %. Kromě automobilových emisí je jeho významným zdrojem vypařování pohonných hmot při jejich špatné manipulaci, distribuci a skladování. Výsledkem je alarmující skutečnost, že koncentrace tohoto prokázaného karcinogenu v městském ovzduší se pohybuje v rozmezí 3-30 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ v závislosti na intenzitě dopravy, přičemž ve špičkách může dosáhnout až $150 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$.

Nízká rovnovážná koncentrace benzenu v krvi (při koncentraci benzenu v ovzduší kolem $15 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) je jeho rovnovážná koncentrace v krvi kolem $1 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$) brání jejímu využití jako biologického indikátoru expozice. Při koncentracích benzenu do $30 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ je vhodnější použít k biologickému monitorování expozice jeho koncentraci ve vdechovaném vzduchu, při vyšších koncentracích lze využít korelace mezi úrovní expozice a množstvím fenolu vylučovaným v moči⁵.

Z dalších těkavých organických látek obsažených v automobilových emisích lze jmenovat toluen, který se do automobilových benzinů přidává ve směsi s benzenem a xylenem pro zvyšování oktanového čísla, a formaldehyd, který je pravděpodobným chemickým karcinogenem. Vzhledem k menším emitovaným množstvím těchto látek jsou však zřejmě menší i jejich vlivy na životní prostředí a zdraví člověka.

8. Polycyklické aromatické uhlovodíky

Tato skupina látek vzniká během nedokonalého spalování a byla u ní první bezpečně rozpoznána souvislost mezi profesionální expozicí a zvýšeným výskytem rakoviny. Zejména zplodiny naftových motorů obsahují vyšší koncentrace tuhých částic s naadsorbovanými PAH. Z několika set dosud popsanych látek tohoto typu patří k nejprostudovanějším benzo[a]pyren, který je klasifikován jako pravděpodobný chemický karcinogen¹¹. Kolem 15 % z celkových emisí této látky pochází právě z provozu mo-

torových vozidel⁵, přičemž průměrné koncentrace této látky v městských oblastech se pohybují v rozmezí 1-10 ng.nr³. Riziko vzniku rakoviny u lidí celoživotně vystavených této látce v koncentraci 1 ng.nr³, resp. 1 µg.m⁻³ je odhadováno na 9.10⁻⁵ resp. 9.10⁻², což znamená vývoj nádorového onemocnění u 9 lidí ze 100 000 resp. ze 100 exponovaných.

Navíc nelze vyloučit, že automobilové emise mohou obsahovat i další, dosud neidentifikované polycyklické aromatické uhlovodíky s výrazně vyšším karcinogenním potenciálem a v úvahu je třeba vzít i případné synergické účinky jednotlivých látek této skupiny, které mohou výrazně zvýšit riziko vzniku nádorových onemocnění. Z hlediska vlivu těchto látek na lidské zdraví je proto žádoucí věnovat zvýšenou pozornost biologickému monitorování jejich expozice¹².

9. Nitrované polycyklické aromatické uhlovodíky

Nitrované polyaromáty byly zjištěny ve výfukových plynech naftových i benzinových motorů a v ovzduší, kde jejich koncentrace výrazně stoupají během smogových situací^{8,13}. Ve vzorcích částic, které jsou emitovány naftovými motory, bylo určeno více než padesát NPAH, přičemž převládající sloučeninou je 1-nitropyren. Dalšími NPAH přítomnými ve výfukových plynech jsou 3-nitrofluoranthén, 8-nitrofluoranthén, deriváty anthracenu, fenantrenu a mnohé další. Tyto látky se mohou tvořit přímo při spalování nebo následnými reakcemi ve výfukovém systému. V úvahu připadají dva možné mechanismy vzniku, buď klasická nitrace polyaromátů kyselinou dusičnou, nebo radikálové reakce NO* a NO₂ s polycyklickými aromáty. Produkce NPAH a celková mutagenita výfukových plynů silně závisí na typu motoru i provozních podmínkách. Největší množství NPAH emitují naftové motory, 1,5 až 5 µg 1-nitropyrenu na kilometr. Benzinové motory s katalyzátorem emitují zhruba 10krát méně NPAH, benzinové motory na olovnatý benzin leží někde uprostřed. Z tohoto hlediska je velice nepřijemný pohled do statistik týkajících se počtu automobilů v ČR. Jestliže na konci roku 1989 bylo u nás registrováno 2,29 miliónů osobních automobilů, koncem června 1997 je jejich počet zhruba o 40 % vyšší, tj. 3,21 miliónů. Nejvyšší nárůst je bohužel právě u osobních automobilů s naftovým pohonem. Dnes je jejich počet odhadován na více než 230 tisíc, což představuje nárůst o 300 % oproti roku 1989. Vzhledem k ekonomickým

výhodám provozu aut s naftovým motorem bude jejich počet zřejmě i nadále stoupat.

NPAH vykazují široké spektrum mutagenních, genotoxických a karcinogenních vlastností. Dinitroisomery obecně vykazují vyšší mutagenitu než odpovídající mononitroisomery. V říjnu 1997 byl izolován 3-nitrobenzantrón (3-nitro-7H-benzo[d,e]anthracen-7-on) ze vzorků částic výfukových plynů dieselových motorů a z částic vyskytujících se v atmosféře. Tato látka se ukázala být nejsilnějším mutagenem, který byl kdy testován a nahradila tak na první pozici 1,8-dinitropyren, do té doby nejsilnější bakteriální mutagen. Koncentrace těchto látek v ovzduší je sice nejméně o jeden řád nižší nežli koncentrace PAH, avšak jejich výrazně vyšší genotoxicita je přinejmenším varující. Proto je v současné době věnována zvýšená pozornost i metodám jejich stanovení^{8,13}.

10. Závěr

Rostoucí zatížení životního prostředí automobilovým provozem může mít dalekosáhlé důsledky na zdraví lidské populace. Přes nutnost dalšího podrobného výzkumu zdravotních i environmentálních dopadů automobilových emisí bude v zájmu životního prostředí i lidského zdraví zřejmě nutno:

- zastavit či zpomalit růst celkového objemu automobilové přepravy,
- změnit strukturu přepravních toků ve prospěch kolejové a říční dopravy,
- zavést přísnější normy pro výfukové plyny,
- usnadnit a zvýhodnit používání alternativních pohonných paliv místo benzinu a nafty,
- do ekonomických kalkulací efektivity dopravy důsledně započítávat tzv. externí náklady představované negativními vlivy automobilismu na životní prostředí a zdraví lidí.

Jedině tak bude možno na rozumnou míru omezit negativní důsledky probíhající automobilové exploze.

Autoři děkují Fondu rozvoje vysokých škol za finanční podporu projektu 1364/1998, v jehož rámci tento přehledný referát vznikl.

LITERATURA

1. Šebor G., Kozák P., Pospíšil M., Blažek J.: Chem. Listy 89, 157 (1995).

2. Šebor G., Kozák P., Pospíšil M., Blažek J.: *Chem. Listy* 89, 233 (1995).
3. Šuta M., Bencko V.: *Prakt. Lekar*, v tisku.
4. Šuta M., Bencko V.: *Prakt. Lekar*, zasláno k otiskání.
5. WHO: *Směrnice pro kvalitu ovzduší v Evropě*. Ministerstvo životního prostředí ČR, Praha 1996.
6. Mocek K., Stejskalová K.: *Chem. Listy* 87, 229 (1993).
7. Svoboda K., Hartman M., Veselý V.: *Chem. Listy* 88, 13 (1994).
8. Barek J., Cvačka J., Moreira J. C, Zima J.: *Chem. Listy* 90, 805 (1996).
9. Mikuška P., Večeřa Z., Janák I.: *Chem. Listy* 86, 407 (1992).
10. Šuta M.: *Účinky výfukových plynů z automobilů na lidské zdraví*. Český a slovenský dopravní klub, Brno 1996.
11. <http://193.51.164.11/monoeval/crthgr01.html>
12. Barek J., Mejstřík V., Švagrová I., Zima J.: *Chem. Listy* 88, 341(1994).
13. Cvačka J., Barek J., Fogg A. G., Moreira J. C, Zima J.: *Analyst* 123, 9R (1998).
14. Bláha K., Bencko K., Cikrt M.: *Centr. Eur. J. Publ. Health* 4, 233(1996).
15. Hens L.: *Environmental Factors and Oncology and Cardiology*. Prague Institute of Advanced Studies, Charles University, Prague 1996.

J. Barek^a, V. Bencko^b, J. Cvačka^a, and M. Šuta^b
 ("Unesco Laboratory of Environmental Electrochemistry, Department of Analytical Chemistry, Charles University, ^bInstitute of Hygiene, The First Faculty of Medicine, Charles University, Prague): **The Contamination of the Environment with Vehicle Exhausts**

The influence of motor vehicle exhausts on the environment and human health is briefly reviewed with special emphasis on carbon (mon)oxide, nitrogen oxides, ozone, sulphur dioxide, lead, volatile organic substances, polycyclic aromatic hydrocarbons and nitrated polycyclic aromatic hydrocarbons.