

MONITORING TĚKAVÝCH ŠKODLIVÝCH LÁTEK VZNIKAJÍCÍCH V DOPRAVĚ

Huzlík Jiří, Adamec Vladimír, Ličbinský Roman

*Centrum dopravního výzkumu, Lišeňská 33a, tel. 420 541 633 775,
fax 420 541 633 742, jiri.huzlik@cdv.cz*

ÚVOD

Emise těkavých organických látek (VOC) vznikající při provozu motorových vozidel mají negativní účinky na lidské zdraví především ve velkých městech s intenzivní dopravou. Jedná se zejména o benzen, který má prokazatelné karcinogenní účinky, a 1,3-butadien s podezřením na karcinogenitu. V příspěvku jsou prezentovány výsledky sledování koncentrace benzenu, toluenu, xylenu, ethylbenzenu a 1,3-butadienu v ovzduší městských lokalit. Získaná data slouží pro zjištění konkrétní emisní situace a poskytuje základní vstupní informace pro posouzení možné expozice obyvatel měst v blízkosti frekventované komunikací.

TEORETICKÁ ČÁST

K monitoringu VOC je nejvýhodnější použití přístrojů založených na chromatografické separaci plynné fáze měřených sloučenin, spolu s detekcí těchto sloučenin vhodným detektorem. Použit byl přístroj VOC 71M, výrobce Environment SA (Francie). Stanovení VOC v ovzduší má tři fáze:

1. Odběr a desorpce

Vzorek plynů je odebírán střídavě pomocí dvou trubic obsahujících selektivní sorbent. Odebíraný plyn je veden do 1. odběrné trubice, která obsahuje sorbent pro aromatické a těkavé látky. Množství sorbentu je dimenzováno na adsorbované množství cca 200 ng na sloučeninu a za analytický cyklus. Průtok vzorku je regulován na cca 70 ml/min omezovačem průtoku. Průměrný odebraný obsah analyzovaného plynu je regulován v závislosti na kolísání tlaku v regulátoru a na hodnotách tlaku a průtoku. Současně je 2. trubice zahřáta na 350°C a je vyplachována přiváděným dusíkem o konstantním tlaku (cca 500 mb). Transfer do rekoncentrační trubice proběhne rychlostí cca 1 ml/min. Doba odběru vzorku je 15 minut.

2. Dělení na koloně

Odebírané těkavé látky jsou při rekoncentraci resorbovány ve velmi malém množství sorbentu. Jedná se o křemennou trubici s vnitřním průměrem 0,53 mm naplněnou více než do 42 mm sorbentem o velmi nízké zrnitosti. Náhlý a rychlý vzestup teploty sorbentu (více než 350°C za 2 s) spolu s proplachováním přiváděným plynem umožňuje desorpci látek, které jsou prakticky okamžitě převedeny na chromatografickou kolonu. Tlak dusíku na vstupu do rekoncentrační trubice je nastaven na 500 mb., což představuje průtok okolo 1 ml/min a odpovídá lineární rychlosti v koloně cca 40 cm/s. Kolona model EPA 624 je optimalizována pro měření BTEX. Teplotní gradient umožňuje optimální separaci látek. Parametry (počáteční teplota, směrnice vzrůstu

teploty a konečná teplota) jsou programovatelné. Na výstupu kolony jsou měřené látky detekovány fotoionizačním detektorem (PID) zahřátým na 140°C. Měřicí komora detektoru je naplněna dusíkem, který proudí rychlostí přibližně 40 ml/min. Jako nosný plyn byl použit dusík kvality N6.0 pro ECD.

3. Sběr a zpracování dat

Analogově digitální konvertor přepisuje získaný signál na digitální signál využitelný mikroprocesorem. Benzen, toluen, etylbenzen, m-+p-xylen a o-xylen jsou detekovány podle svých retenčních časů (RT) a jejich koncentrace vypočtena integrací plochy píku. Chromatogramy byly zpracovány a uloženy pomocí programu „WINCHROM“ dodaným výrobcem přístroje.

EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

V průběhu měsíce února až června 2004 na brněnské křižovatce ulic Kotlářská – Kounicova a v období od 4.dubna do 14.června 2005 na lokalitě Arboretum v Brně byly sledovány obsahy benzenu, toluenu, etylbenzenu, xylenů a 1,3-butadienu v ovzduší v 15ti minutových intervalech. Měřicí zařízení bylo umístěno v měřicích stanicích imisí Magistrátu města Brna. Charakter lokalit je uveden v tabulce 1.

Tabulka 1 Charakteristika odběrových lokalit

Charakteristika lokality	Souřadnice GIS
areál PřF MU na ulici Kotlářská , městská zástavba blížící se uličnímu kaňonu, vzdálenost od komunikace: 3 m, intenzita: 36 000 vozidel/24 hodin	N49°12,300' E16°34,830' 230 m.n.m.
Arboretum MZLU, pozvolný svah odvrácený od komunikace s množstvím zeleně, vzdálenost od komunikace: 25 m, intenzita: 34 500 vozidel/24 hodin	N49°12,792' E16°36,978' 256 m.n.m.

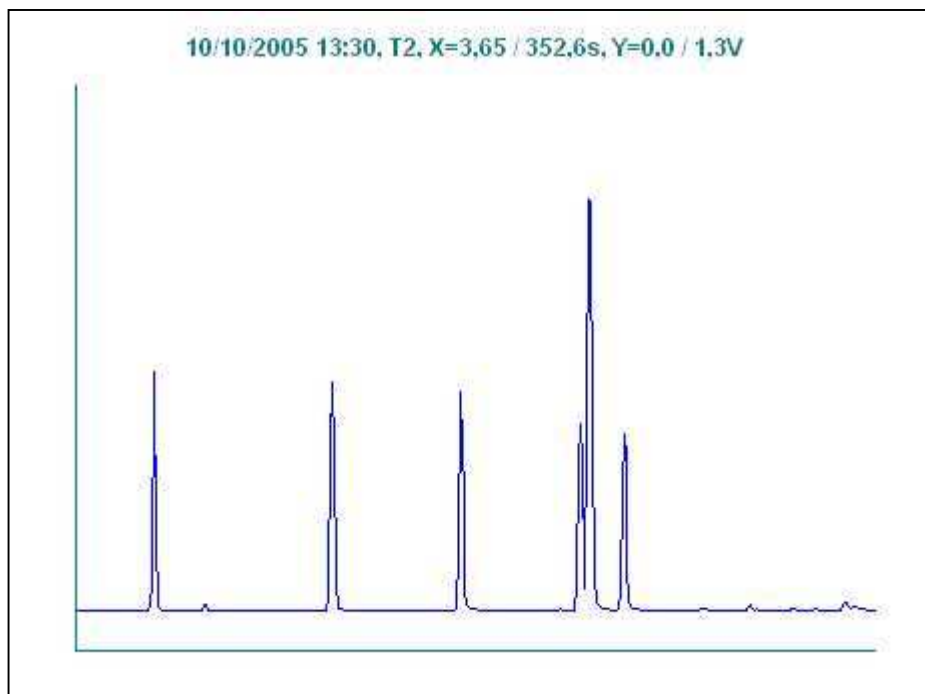
Analyzátor VOC 71M měl technické parametry a nastavení uvedené v tabulce 2.

Tabulka 2 Technické charakteristiky přístroje

Doba odběru vzorku v jedné trubici	900s
Objem vzorku:	cca 1 litr
Rychlost průtoku v trubici 1:	66,4 ml/min
Rychlost průtoku v trubici 2:	64,2 ml/min
Sorpční náplň v záchytné termodesorpční trubici:	Carbotrap
Sorpční náplň v resorpční trubici:	Carbopack B
Typ kolony:	EPA 624 s teplotním programem, délka 10m
Maximální rozsah	200 $\mu\text{g}/\text{m}^3$
Deklarovaný limit detekce	0,5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$
Průtok dusíku	39,3 ml/min
Teplotní program	
Start:	34°C
Nárůst:	20°C/min
Konec:	150°C
Stand-By:	32°C
Detektor:	Fotoionizační detektor (PID)

Na obr. 1 je znázorněn chromatogram záznamu kalibrace přístroje. RT jednotlivých píků jsou uvedeny v tabulce 3, včetně intervalu spolehlivosti na hladině alfa=0,05. Dále jsou v tabulce uvedeny koncentrace jednotlivých látek ve standardu včetně intervalu spolehlivosti a faktor k přepočtu odezvy na koncentraci v $\mu\text{g}/\text{m}^3$. Zaznamenaná data byla jednou týdně stahována na notebook v ASCII formátu a převedena do formátu MS Excel k dalšímu zpracování. Statistické výpočty byly prováděny s využitím SW QC.Expert firmy TriloByte (ČR).

Obr.1 Chromatogram kalibračního plynu



Tabulka 3 Retenční časy a koncentrace kalibračního plynu – kalibrace 24.6 a. 5.11.2005

Veličina	Látka	1,3-butadien	benzen	toluen	etylbenzen	m+p-xylen	o-xylen
Koncentrace [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	Standard	10	19	22	26	51	25
	Střední hodnota	5,88	11,88	14,75	10,71	25,25	10,99
	Spodní mez (5%)	5,70	11,48	12,17	10,56	24,82	10,72
	Horní mez (95%)	6,05	12,27	17,33	10,86	25,68	11,25
	Faktor	1,702	1,600	1,492	2,428	2,020	2,276
RT [s]	Střední hodnota	38,18	115,50	171,75	223,48	228,00	242,65
	Spodní mez (5%)	38,07	115,43	171,68	223,37	227,86	242,51
	Horní mez (95%)	38,28	115,57	171,82	223,58	228,14	242,79

VÝSLEDKY A DISKUSE

Získané výsledky byly zpracovány s využitím statistických metod a na základě provedených výpočtů bylo provedeno porovnání měření na obou lokalitách ve stejném časovém období. Vzhledem k tomu, že čtvrt hodinové koncentrace všech BTEX jsou navzájem statisticky významně korelovány (Tabulka 4), je grafické porovnání znázorňováno převážně pro benzen, jehož zdravotní dopady jsou ze všech sledovaných škodlivin nejzávažnější.

Tabulka 4 Korelační koeficienty BTEX

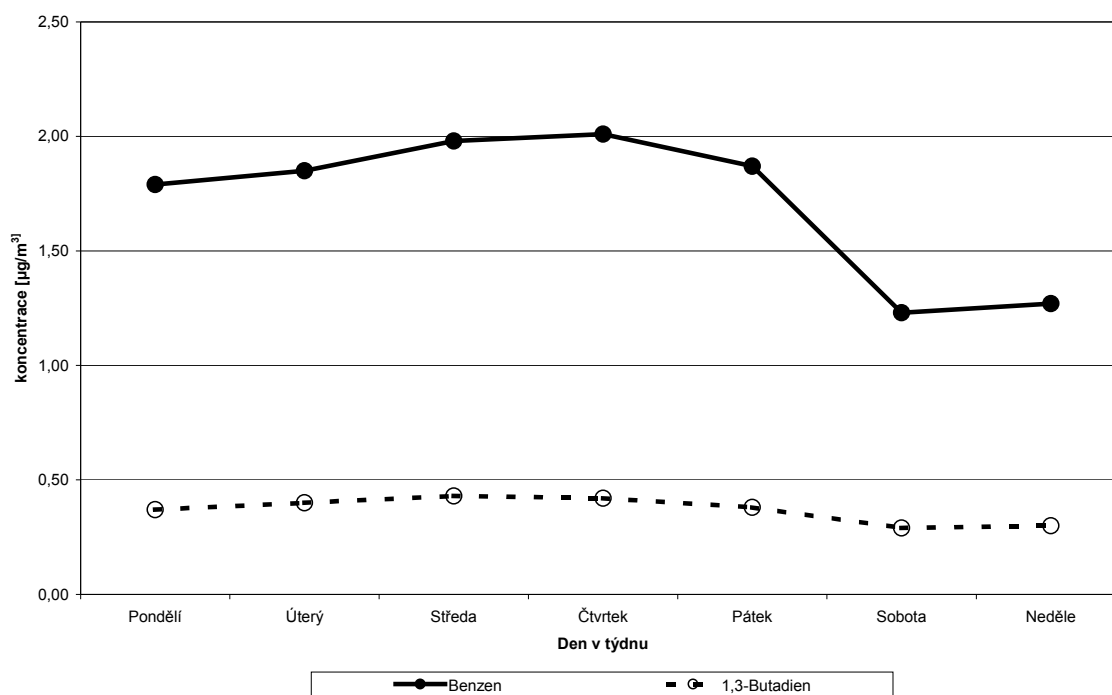
Lokalita	BTEX	benzen	toluen	etylbenzen	m+p-xylen	o-xylen	1,3-butadien
Kotlářská 2004	benzen	1,000	0,943	0,940	0,957	0,963	0,528
	toluen	0,943	1,000	0,950	0,968	0,962	0,507
	etylbenzen	0,940	0,950	1,000	0,977	0,971	0,489
	m+p-xylen	0,957	0,968	0,977	1,000	0,986	0,496
	o-xylen	0,963	0,962	0,971	0,986	1,000	0,504
	1,3-butadien	0,528	0,507	0,489	0,496	0,504	1,000
Arboretum 2005	benzen	1,000	0,634	0,674	0,708	0,604	0,036
	toluen	0,634	1,000	0,700	0,716	0,626	0,108
	etylbenzen	0,674	0,700	1,000	0,926	0,869	0,166
	m+p-xylen	0,708	0,716	0,926	1,000	0,840	0,131
	o-xylen	0,604	0,626	0,869	0,840	1,000	0,342
	1,3-butadien	0,036	0,108	0,166	0,131	0,342	1,000

V tabulce 5 jsou uvedeny výsledky měření získané jako denní průměry z čtvrt hodinových měření. Z výsledků rozptylové analýzy - jednofaktorová ANOVA [1] vyplývá pro každý z polutantů, že mezi jejich průměrnými denními obsahy zjištěnými v pracovních dnech nejsou statisticky významné rozdíly, stejně tak při hodnocení denních průměrů o víkendech. Mezi hodnotami zjištěnými v pracovních dnech a o víkendech však tyto rozdíly významné jsou. Graficky je průběh denních průměrů pro benzen a 1,3-butadien znázorněn na obr. 2.

Tabulka 5 Průměrné hodnoty obsahu polutantů ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) pro jednotlivé dny v týdnu (0-24 h)

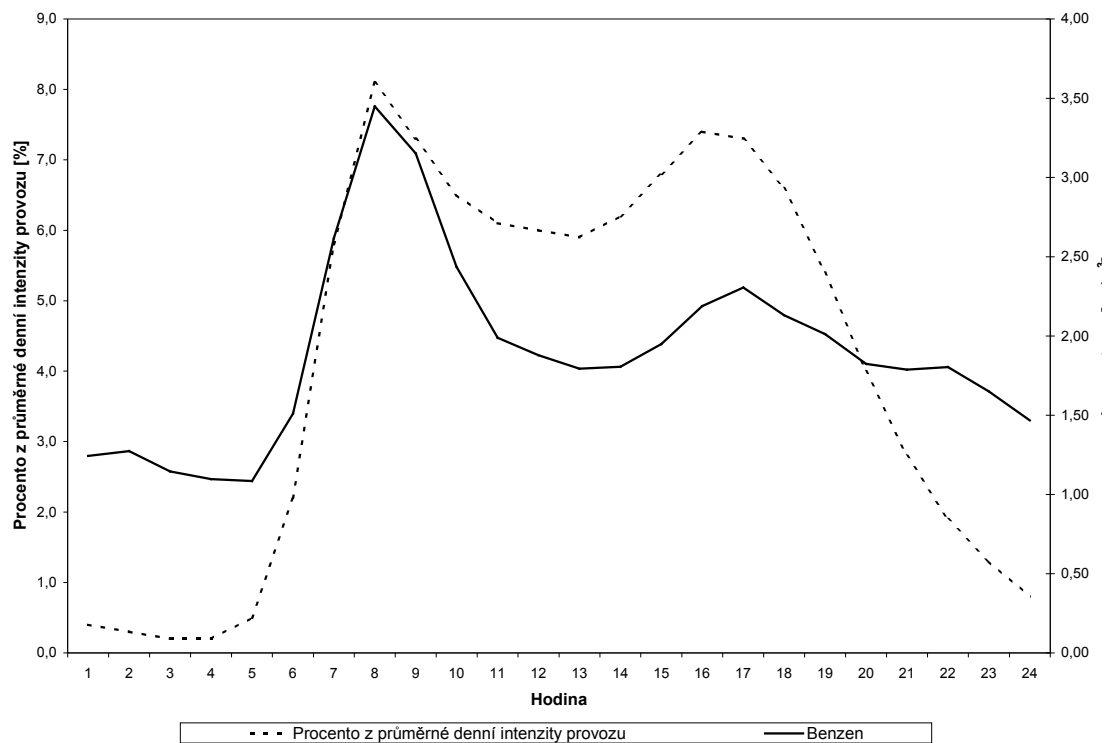
Den	Pondělí	Úterý	Středa	Čtvrtek	Pátek	Sobota	Neděle	Pracovní den	Víkend
benzen	1,79	1,85	1,98	2,01	1,87	1,23	1,27	1,90	1,25
toluen	4,10	4,07	4,21	4,33	3,90	2,40	2,40	4,12	2,40
etylbenzen	1,76	1,86	2,60	2,03	1,88	1,22	1,13	2,03	1,18
m+p-xylen	2,99	3,13	3,23	3,35	3,06	1,78	1,78	3,15	1,78
o-xylen	1,44	1,53	1,60	1,62	1,48	0,92	0,96	1,53	0,94
1,3-butadien	0,37	0,40	0,43	0,42	0,38	0,29	0,30	0,40	0,29

Obr. 2 Obsah benzenu a 1,3-butadienu v ovzduší – křižovatka Kotlářská - Kounicova ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)



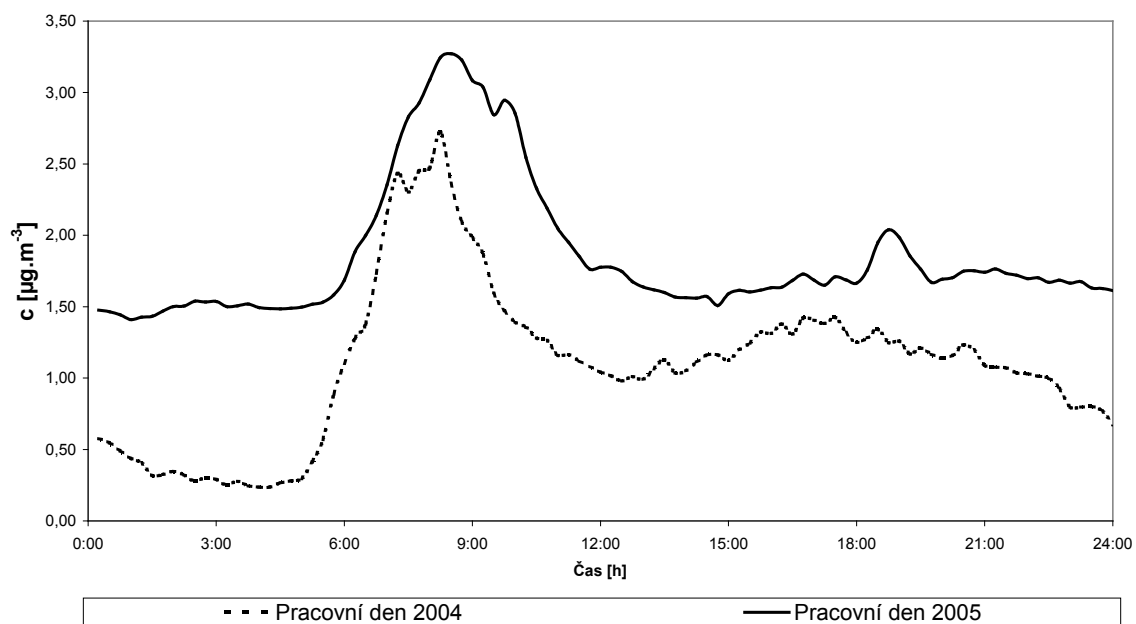
Srovnání procenta podílu intenzit dopravy v jednotlivých denních hodinách na celkové intenzitě dopravy [2] s průměrnými hodinovými koncentracemi benzenu v pracovních dnech jsou znázorněny na obr. 3.

Obr. 3 Denní variace dopravních intenzit (počet vozidel/24 hodin) a průměrné hodinové koncentrace benzenu



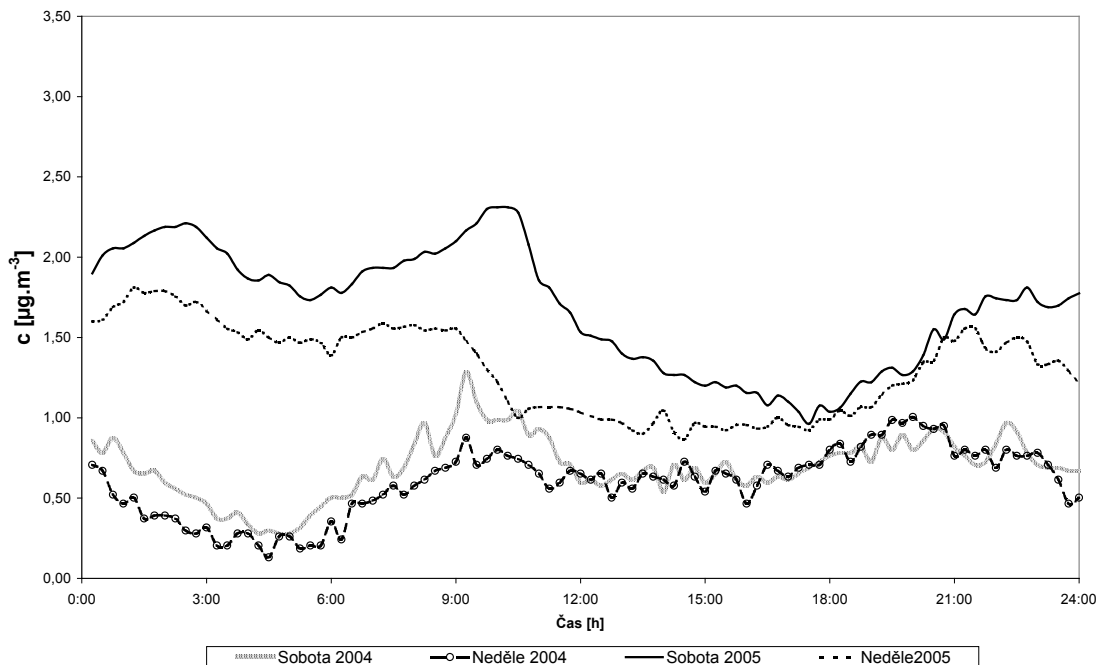
Obr. 4 Porovnání průměrného denního průběhu průměrných hodnot čtvrt hodinových koncentrací benzenu na lokalitách Kotlářská a Arboretum v pracovní dny

Porovnání koncentrací benzenu - Kotlářská 2004 a Arboretum 2005



Obr. 4 Porovnání průměrného denního průběhu průměrných hodnot čtvrt hodinových koncentrací benzenu na lokalitách Kotlářská a Arboretum o víkendech

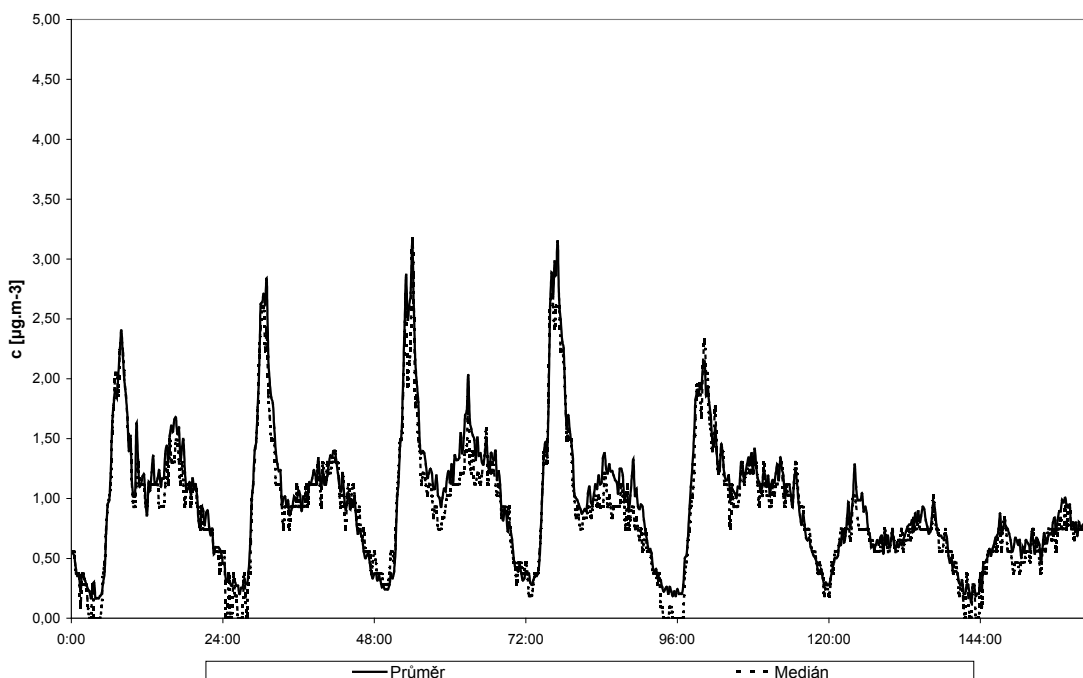
Porovnání koncentrací benzenu - Kotlářská 2004 a Arboretum 2005



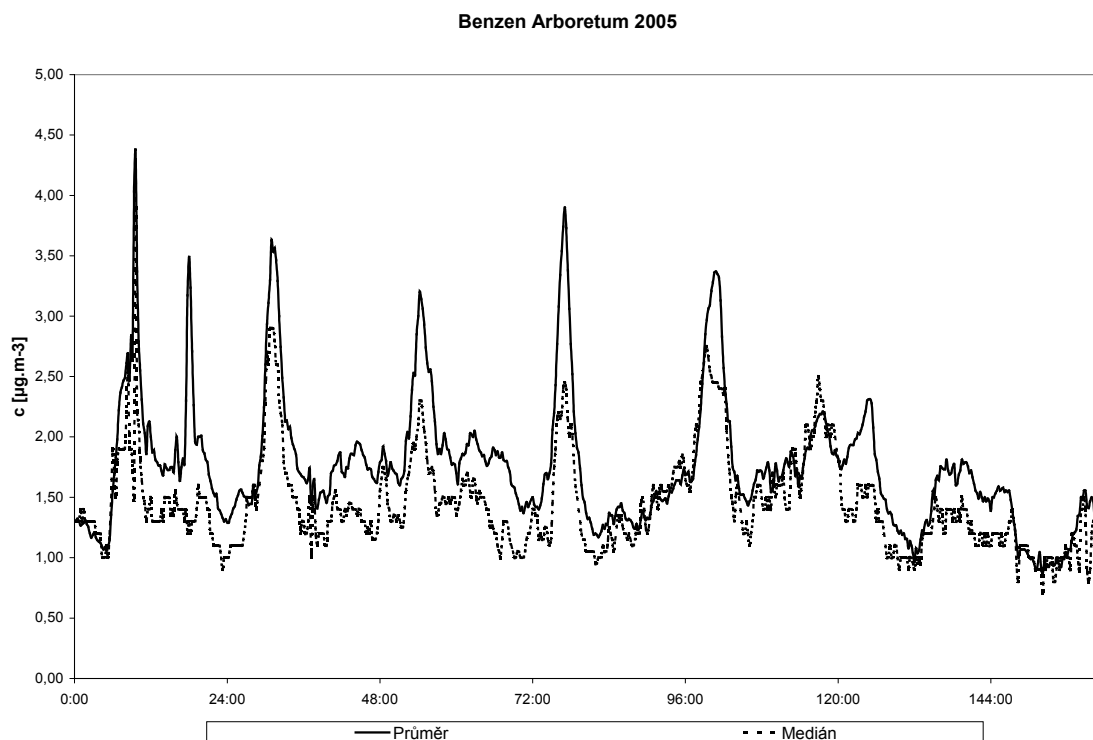
Na obr. 4 a 5. jsou porovnány průběhy koncentrací benzenu v pracovních dnech a o víkendech. Na těchto třech obrázcích se ukazuje, že maximum koncentrace benzenu v dopoledních hodinách odpovídá dopravní špičce kolem osmé hodiny. O víkendech jsou tato maxima mnohem méně výrazná a jsou posunuta k pozdějším hodinám.

Obr. 6 Týdenní průběh statistických odhadů středních hodnot koncentrací benzenu na lokalitě Kotlářská 2004 (průměr a medián)

Benzen Kotlářská 2004



Obr. 7 Týdenní průběh statistických odhadů středních hodnot koncentrací benzenu na lokalitě Arboretum 2005 (průměr a medián)



Pro zjištění symetrie rozdělení dat byly porovnávány čtvrt hodinové průměrné hodnoty s mediány, vždy za 9 týdnů měření. Na ose x uvedený čas v hodinách začíná v první pracovní den týdne. Na lokalitě Kotlářská se v podstatě nevyskytovaly rozdíly mezi průměrem a mediánem (obr. 6). To znamená, že naměřená data jsou symetrická. Rozdíly mezi průměrem a mediánem na obr. 7 indikují přítomnost odlehlých vyšších hodnot obsahu benzenu. Naznačené průběhy průměrných koncentrací benzenu z obou lokalit a jejich rozdíly ukazují buď na pravděpodobnou přítomnost dalšího zdroje benzenu na lokalitě Arboretum, nebo odlišný způsob jejich osudu v atmosféře. Vzhledem ke srovnatelné intenzitě dopravy na obou lokalitách nelze vysvětlit rozdíly v koncentracích odlišnostmi majícími původ pouze v dopravě. Nižší hodnoty korelačních koeficientů mezi xyleny a etylbenzenem pro lokalitu Arboretum rovněž podporují tento předpoklad, protože korelační koeficienty pro 43 emisních faktorů těchto látek, naměřených na čtyřech různých vozidlech, s 9 typy klasických i alternativních paliv a se čtyřmi různými režimy jízdy (městský cyklus EHK, stabilní rychlosti 30, 50 a 80 km/h), měly hodnoty mezi 0,990 a 0,997.

ZÁVĚR

Výsledky měření ukazují, že rozdíly mezi obsahy sledovaných polutantů v ovzduší na měřené lokalitě mezi pracovními dny na jedné straně a dny pracovního volna na druhé straně jsou významné. Denní variace jejich obsahů jsou v dobré shodě s denními variacemi dopravních intenzit. To znamená, že variace v obsazích těchto polutantů v ovzduší byly významně ovlivněny dopravními zdroji. Hodnoty vzájemných korelačních koeficientů zjištěné z porovnání vztahů mezi obsahy jednotlivých VOC při

měření imisí i měření emisních faktorů ukazují na významnou podobnost jejich uvolňování do ovzduší dopravou. Koncentrace 1,3-butadienu na lokalitě Arboretum je s ostatními VOC korelována slabě. Průměrné koncentrace benzenu nepřekročily v průběhu měření limit stanovený Nařízením vlády ČR 350/2002 Sb., který pro rok 2004 činí $8,75 \mu\text{g}/\text{m}^3$ a pro rok 2005 $5,0 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

PODĚKOVÁNÍ

Tato práce je jedním z výstupů výzkumného záměru Udržitelná doprava – šance pro budoucnost, podporovaná Ministerstvem dopravy České republiky.

LITERATURA

- [1] MELOUN, M., MILITKÝ, J.: Statistické zpracování experimentálních dat. 2. Vydání, East Publishing. Praha 1998.
- [2] Ročenka dopravy velkých měst 2003. ÚDI Praha, 2004.