

**České vysoké učení technické v Praze  
Fakulta strojní**

**Czech Technical University in Prague  
Faculty of Mechanical Engineering**

**Michal Vojtíšek, M.S., Ph.D.**

**Vliv biopaliv na emise částic ze vznětových motorů**

**Effect of biofuels on diesel engine particle  
emissions**

## Summary

The work is concerned with the effects of biofuels, introduced as partial replacement of the current consumption of diesel fuel, on the emissions of particulate matter, viewed as the component of the exhaust which is the most hazardous to human health.

Diesel engines, the prime mover of vast majority of heavier on-road vehicles and various transport and mobile machinery, are one of the major sources of greenhouse gases, particulate matter (PM) and nitrogen oxides, the last being one of the key precursors for tropospheric ozone. Ozone and PM in the atmosphere are responsible, both in the Czech Republic and in the EU, for an order of magnitude more premature deaths than traffic accidents. Among closely watched properties of PM are the content of one of its most hazardous constituents, carcinogenic polyaromatic hydrocarbons (cPAH), and relative toxicity, which is difficult to predict solely from the chemical composition.

Biodiesel, a mixture of n-alkyl-esters of fatty acids, is the most widely used alternative fuel for diesel engines, typically with no modification to the engine. Biodiesel can be used both neat and in any blends with diesel fuel, with 20% (B20) and 30% (B30) being the most popular ones. Also, majority of diesel fuel sold contains units of percent of biodiesel. Often overlooked in official statistics, locally produced vegetable oils are another popular alternative fuel, used typically neat in a dual-fuel system.

Compared to diesel fuel, biodiesel features lower PM mass emissions, lower emissions of elemental carbon and its lower share in the PM, and higher share and sometimes higher absolute emissions of semi-volatile organic compounds. The emissions of PAH are typically lower. The effect of non-esterified vegetable oils is less consistent, typically PM are, relative to diesel fuel, higher at lower engine loads and lower at higher loads. The effects of emerging synthetic fuels are relatively small.

The overall results of toxicological assays suggest that biodiesel tends to have its advantages and disadvantages with respect to specific effects, and in most cases, the relative toxicity of biodiesel is comparable to or not significantly different from diesel fuel; the observed effects attributable to the fuel are often lower than relatively high uncertainties of toxicological assays. The current state of knowledge is evolving, and the discussion about methods to assess the effects of emerging technologies and fuels on human health are ongoing.

Overall, it appears that biodiesel has lower emissions of PM and cPAH compared to diesel fuel, with no consistent effect on toxicity.

## Souhrn

Práce se zabývá vlivem biopaliv, zaváděných jako částečná náhrada motorové nafty, na emise částic, které jsou nejvíce rizikovou složkou výfukových plynů vznětových motorů. Vznětové motory jsou hlavní hnací silou těžších silničních vozidel, dalších dopravních prostředků a mobilních strojů, a přispívají významným podílem k celkovým emisím skleníkových plynů, částic a oxidů dusíku; ty podporují tvorbu troposférického ozonu, který spolu s částicemi způsobuje v EU řádově více předčasných úmrtí než dopravní nehody. Mezi nejvíce rizikové látky v částicích patří karcinogenní polyaromatické uhlovodíky, z důvodu obtížné predikce zdravotního rizika na základě chemického složení se hodnotí i relativní toxicita částic ve výfukových plynech.

Bionafta, směs alkyl-esterů mastných kyselin, je, čistá nebo ve směsi s naftou, nepoužívanějším oficiálním biopalivem pro vznětové motory; dalšími často využívanými biopalivy jsou rostlinné oleje. Bionafta se využívá zpravidla v neupravených motorech, v koncentraci jednotek procent je míchána do asi dvou třetin prodávané nafty, používají se i vyšší koncentrace či čistá bionafta, rostlinné oleje jsou spalovány čisté a zpravidla s různopalivovým systémem.

Obecně jsou hmotnostní emise částic při využití biopaliv ve vznětových motorech oproti motorové naftě nižší. Nižší jsou jak absolutní emise elementárního uhlíku (černých sazí), tak jeho obsah v částicích. Oproti tomu vyšší je podíl a někdy i absolutní emise volatilních či rozpustných organických látek v částicích.

Oproti klasické naftě jsou emise PAU při spalování bionafty zpravidla nižší, při spalování syntetické nafty srovnatelné, a při spalování rostlinných olejů nižší při vyšších zatíženích motoru a vyšší při nižších zatíženích. Větší vliv než palivo má technologie motoru.

Celkový výsledek toxikologických zkoušek je nejednoznačný a vypovídá spíše o tom, že z hlediska toxicity nejsou ani prokazatelná výrazná rizika, ani výrazné přínosy, a že, tak jako u polyaromatických uhlovodíků, záleží absolutní emise motoru spíše na jeho konstrukčních parametrech, seřízení, technickém stavu a provozních podmínkách, než na použitém palivu.

Stav poznání se v tomto směru stále vyvíjí. Na základě současných poznatků se lze domnívat, že bionafta snižuje oproti naftě celkové emise částic, emise PAU a nemá jednoznačný vliv na toxicitu, a že nepoměrně větší vliv než palivo má konstrukce, seřízení a technický stav motoru a zařízení pro úpravu výfukových plynů a provozní podmínky motoru.

## **Klíčová slova**

Vznětové motory; částice; biopaliva; bionafta; rostlinný olej; alternativní paliva; obnovitelné zdroje energie; výfukové emise; polyaromatické uhlovodíky; toxicita; znečištění ovzduší; doprava; zdraví

## **Keywords**

Diesel engine; particulate matter; biofuels; biodiesel; vegetable oil; alternative fuels; exhaust emissions; polyaromatic hydrocarbons; toxicity; air pollution; transport; health

## Obsah

Úvod .....	6
Vznětové motory a biopaliva .....	6
Částice ze vznětových motorů a jejich rizika .....	10
Vliv biopaliv na množství emitovaných částic .....	11
Polycyklické aromatické uhlovodíky (PAU) .....	13
Toxicita .....	16
Výhled .....	18
Vlastní přínosy autora .....	19
Poděkování .....	24
Literatura .....	25
Michal Vojtíšek, M.S., Ph.D. ....	33

## Úvod

Vznětové motory, hojně využívané mimo jiné prakticky ve všech těžších silničních vozidlech, plavidlech a mobilních strojích, přispívají významným podílem k celkovým emisím skleníkových plynů, částic a oxidů dusíku; ty podporují tvorbu troposférického ozonu, který spolu s částicemi způsobuje v EU řádově více předčasných úmrtí než dopravní nehody. Mezi nejvíce rizikové látky v částicích patří karcinogenní polyaromatické uhlovodíky, z důvodu obtížné predikce zdravotního rizika na základě chemického složení se hodnotí i relativní toxicita částic ve výfukových plynech. Práce se zabývá vlivem biopaliv, zaváděných jako částečná náhrada motorové nafty, na emise částic, které jsou nejvíce rizikovou složkou výfukových plynů vznětových motorů, s důrazem na emise polyaromatických uhlovodíků a toxicitu částic.

## Vznětové motory a biopaliva

Vznětové motory jsou hlavní hnací silou velké části automobilů, většiny těžších silničních vozidel, motorových drážních vozidel, lodí, zemědělských strojů, a nejrůznějších mobilních strojů a zařízení. Lze v nich spalovat širokou škálu paliv. Mezi prvními palivy vznětového motoru byl olej z podzemnice olejně (Knothe 2001), později byly a dosud jsou provozovány převážně na motorovou naftu z ropy.

Náhrada motorové nafty palivy z obnovitelných zdrojů, nazývaných biopaliva protože pocházejí převážně z biomasy, je výsledkem snah o snížení emisí skleníkových plynů, mezi které se řadí oxid uhličitý pocházející ze spalování fosilních paliv, o snížení závislosti na ropě pocházející často z politicky problematických a nestabilních zemí, o zvýšení energetické soběstačnosti a bezpečnosti, o udržení zemědělské produkce, o zaměstnanost venkova, o ekonomický rozvoj regionů, či výsledkem snahy nepodporovat, z různých politických důvodů, společnosti zabývající se těžbou a zpracováním ropy.

Dle oficiálních statistik jsou ve světě používána dvě hlavní biopaliva – etanol a bionafta – jejichž využití exponenciálně narůstá. Většina je produkována v USA, EU a Brazílii. Zatímco v roce 2000 bylo vyrobeno 315 tisíc barelů biopaliv denně, z toho 299 tisíc etanol, v roce 2005 už to bylo 656 tisíc (585 tis. etanol), a v roce 2010 1865 tisíc, z toho 1528 tis. etanol (US EIA 2013), prakticky veškerý zbytek byla bionafta. Vyjma spíše experimentálního využití etanolu ve vznětových motorech se etanol využívá jako alternativní palivo ve formě E85 (v ČR definované jako směs 70-85%

etanolu, benzinu a aditiv) a ve formě směsi jednotek objemových procent v benzinu v zážehových motorech. V ČR se v roce 2012 prodalo 6 658 milionu litrů motorových paliv, z toho 366 milionů litrů biopaliv, včetně 63 milionů litrů čisté bionafty, 209 milionů litrů bionafty pro přimíchávání do motorové nafty, a 83 milionu litrů etanolu (Celní správa 2012).

Jiná paliva ve statistikách nejsou uváděna, nicméně se využívají. Neznámé, ve statistikách nezahrnuté, ale pravděpodobně nikoliv zanedbatelné množství rostlinných olejů převážně místního původu je využíváno především ve venkovských oblastech, často v zemědělských strojích a starších motorech. Menší množství experimentálních paliv je využíváno ve výzkumu a v demonstračních projektech omezeného rozsahu (alkoholová paliva ve vznětových motorech, dimetyleter, apod.).

Ve vznětových motorech lze spalovat "klasickým způsobem" samostatně, s přísadami, či ve směsi s naftou například dimetyleter (Sorenson 1995), dietyleter (Bailey 1997), alkoholy (etanol, butanol), a další kapalná či snadno zkapalnitelná paliva. Očekávanou, byť v současnosti relativně drahou alternativou jsou kapalná paliva vyrobená synteticky z kapalných či plynných meziproductů zpracování biomasy (Pospíšil 2012). Vznětové motory lze provozovat i ve dvoupalivovém režimu, kdy do válce je vsřikována nafta či obdobné palivo, a do sacího potrubí je dávkováno plynné nebo snadno odpařitelné kapalné palivo, například alkoholy, dimetyleter, metan, vodík, a různé směsi plynů pocházejících z biologických (bioplyn, např. Murphy 2005) či chemických procesů (pyrolýzní plyn, generátorový plyn).

S výjimkou rostlinných olejů, které je obtížné vyrobit synteticky, mohou být zmíněná paliva vyrobena buď z biomasy, a v tom případě je lze považovat za biopaliva, nebo z fosilních surovin. Metylestery rostlinných olejů jsou obecně považovány za biopalivo i tehdy, je-li k jejich výrobě použit metanol z fosilních zdrojů, nejčastěji ze zemního plynu.

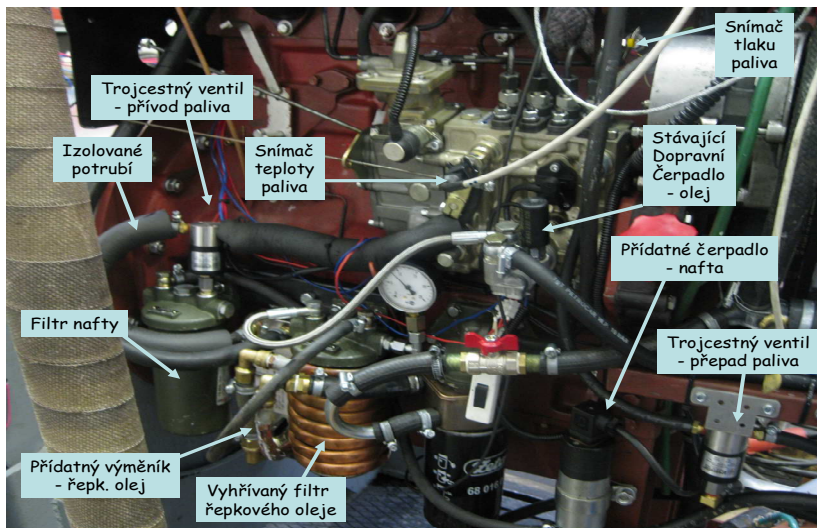
Nejrozšířenějšími kandidáty pro náhradu nafty jsou směsi mastných kyselin pocházející z rostlinných olejů (a někdy též tuků). Ty jsou spalovány přímo, nebo hydrogenovány, modifikovány na bionaftu, či jinak chemicky transformovány pro zlepšení jejich vlastností.

Nejrozšířenějším z uvedených paliv je bionafta, definovaná jako směs n-alkyl-esterů mastných kyselin. V ČR a ve většině zemí EU je nejčastěji používána směs metylesterů řepkového oleje (ME<sub>RO</sub>). Bionaftu je možné spalovat čistou nebo ve směsi s ropnou motorovou naftou. Taková směs se zpravidla označuje Bxx, kde xx je objemový podíl bionafty v procentech, populární směsi jsou B20 v USA a B30 v Evropě. Bionaftu lze spalovat, při důsledném dodržení požadavků na kvalitu a skladování paliva, ve většině

motorů. Vlastnostmi bionafty a jejím spalováním se zabývají například souhrnné práce (Demirbas 2007, Knothe 2010, Szybist 2007).

Přímé využití rostlinného oleje jako paliva, ač historicky poměrně časté (Knothe 1997, Knothe 2001, Ramadhas 2004), bylo často provázáno problémy, zejména díky jeho vysoké viskozitě. Většina motorů, spalujících rostlinný olej, používá přídatný vyhřívaný palivový systém pro rostlinné oleje spolu s použitím motorové nafty pro start motoru, jeho následný ohřev a poté k proplachu palivové soustavy před vypnutím motoru. Příklad takového různopalivového systému je na obr. 1. V Evropě se dnes využívá především řepkový olej palivové kvality, jehož požadované parametry byly stanoveny v dokumentu označovaném za "Weissenstephan standard" (2000), z něhož vychází norma E DIN V 51605 a v roce 2007 i česká norma ČSN 65 6516. Porovnání vybraných vlastností nafty, bionafty (metylésterů mastných kyselin, MEMK) a řepkového oleje je v Tabulce 1.

Z rostlinných olejů je v zemích EU nejčastěji využíván řepkový olej, ideálně palivové kvality. Používají se však nejrůznější oleje, například sójový, slunečnicový, palmový (Coelho 2005, Prateepchaikul 2003), kokosový (Machacon 2001), lněný, makový, sezamový (Altun 2008), konopný, olej z jatrophy curcus (Reddy 2006), karanji (Ramadhas 2004), recyklovaný fritovací olej (Carranca 2005, Ramadhas 2004, Vojtíšek 2007a), olej ze slupek (kůry) od pomerančů (Deep 2013), a další. Přehledné informace uvádí (Knothe 2001, Biofuels Library, Ramadhas 2004).



**Obr. 1:** Různopalivový systém pro spalování rostlinného oleje (Vojtíšek 2009).

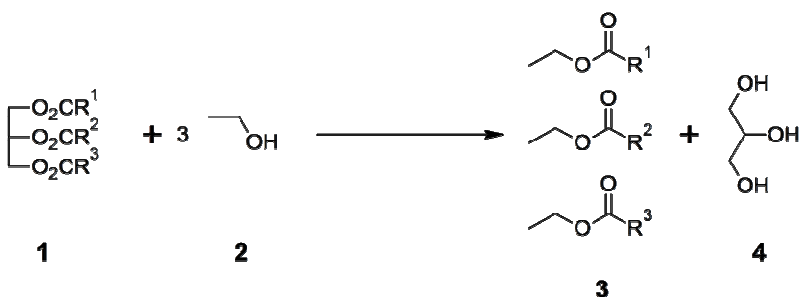


Nevýhody rostlinného oleje spočívající v obtížné odpařitelnosti a vysoké viskozitě byly z převážné části odstraněny transesterifikací triacylglycerolů mastných kyselin, ze kterých se rostlinné oleje skládají, na jednodušší n-alkyl-estery (obr. 2). Nejčastěji se pro transesterifikaci používá metanol, v tom případě se jedná o metylestery mastných kyselin. Využití vyšších alkoholů bylo zpravidla spojeno s nižší praktickou výtěžností reakce.

Tabulka 1: Porovnání vybraných vlastností nafty, bionafty a řepkového oleje

Palivo	Ropná nafta	Bionafta (MEMK)	Řepkový olej
Norma	ČSN EN 590	EN 14214	ČSN 65 6516
Hustota při 15°C [kg/m <sup>3</sup> ]	820-845	860-900	900-930
Viskozita při 40°C [mm <sup>2</sup> /s]	2,0-4,5	3,5-5,0	< 36
Bod vznícení [°C]	> 55	> 120	> 220
Cetanové číslo	> 51	> 51	> 39
Skutečné vlastnosti (nepředepsané normou)			
Výhřevnost (dolní) [MJ/kg]	42-43	Přibližně 37	36-37
Obsah kyslíku [hm.%]	Zanedbatelný	10-11%	10-11%
Rychlost zvuku [m/s]	1380	1410 [a]	1470 [b]

[a] Tat 2000, [b] Coupland 1997



**Obr. 2:** Transesterifikace mastných kyselin na bionaftu: 1 – triacylglycerol (mastná kyselina), 2 – alkohol, kterým se provádí transesterifikace (zpravidla metanol), 3 – alkyl-estery mastné kyseliny, 4 – glycerol (vedlejší produkt). (Zdroj: wikipedia)

Další alternativní cestou je hydrogenace rostlinných olejů, kterou se vyrábí, byť za relativně vysokou cenu, palivo s vysokým cetanovým číslem a vlastnostmi podobnými naftě.

Práce se proto zabývá převážně vlivem bionafty a (neesterifikovaných) rostlinných olejů.

Bionafta i rostlinné oleje jsou z mnohých hledisek (požární, toxikologické) méně rizikové než ropná nafta, tyto výhody mohou však zároveň být i nevýhodami (horší startovatelnost motoru za nízkých teplot, rychlejší degradace paliva v zásobnících). Menší stabilita může být i problém u systémů Common Rail s velmi vysokými vstřikovacími tlaky a teplotami, za kterých může docházet k částečnému rozkladu bionafty. Tak jako u motorové nafty je třeba dbát na kvalitu paliva, například obsah draslíku, fosforu, vody, glycerinu a dalších nežádoucích příměsí, limitovaných EN 14214, zásadní pro zachování funkce a životnosti například filtru částic. Rovněž je třeba dopad biopaliv na životnost motorového oleje, která může být, zejména u starších vozidel v městském provozu, snížena.

## **Částice ze vznětových motorů a jejich rizika**

Vznětové motory emitují velmi jemné částice o typické velikosti jednotek až stovek nanometrů (Kittelson 1998) a složitého fraktálního tvaru (Liati 2010). Tyto částice mají vysokou pravděpodobnost záchytu v plicních sklípcích (Gerde 2001), a vysokou schopnost procházet buněčnou membránou do krve. Tyto částice jsou komplexní směsí látek, o které je známo, že jako celek způsobuje a přispívá k výskytu nádorových onemocnění (Künzli 2000), a jsou výrazně rizikovější pro lidské zdraví než částice z jiných zdrojů (Krzyzanowki 2005). Snížení koncentrací velmi jemných částic elementárního uhlíku, dominantní součásti výfukových plynů vznětových motorů, má 4-9x vyšší přínos pro lidské zdraví než stejné snížení koncentrací PM<sub>2,5</sub> (Janssen 2011). U výfukových emisí ze vznětových motorů byl prokázán karcinogenní účinek (Attfield 2012, Silverman 2012), a byly proto deklarovány jako karcinogenní Kalifornským úřadem pro ochranu ovzduší (CARB), Úřadem pro nemoci z povolání a ochranu zdraví USA (OSHA), Světovou zdravotní organizací (WHO), a Mezinárodní agenturou pro výzkum rakoviny (IARC 2012).

Vznětové motory dále produkují oxidy dusíku, z nichž oxid dusičitý je dráždivý a ve vyšších koncentracích toxický. Oxidy dusíku se podílejí na tvorbě přízemního ozonu, který poškozují vegetaci a organismy. Motorová vozidla dále produkují částice vznikající otěrem brzd a pneumatik, a způsobují rozvíření prachu již usazeného na vozovce či v její blízkosti

(sekundární prašnost). Dle statistik Evropské komise (Verheye 2013) mají částice a troposférický ozon (obojí z velké části z dopravy) na svědomí přes 400 tisíc předčasných úmrtí ročně v EU, což je řádově více v porovnání s dopravními nehodami (39 tisíc ročně). V České Republice dle studie Státního zdravotního ústavu způsobují částice 7379 (Puklíková 2013), dopravní nehody pak 583 (Policie ČR 2014) předčasných úmrtí ročně.

Tyto emise (vypouštěné znečišťující látky) se významnou měrou podílejí na imisích, tj. na koncentracích znečišťujících látek v ovzduší. Rizikové látky a s nimi spojená zdravotní rizika nejsou rozloženy rovnoměrně, ale jsou výrazně vyšší v bezprostřední blízkosti vozovky. Dlouhodobý pobyt v blízkosti (mezní vzdálenost je uváděna v řádu sta nebo stovek metrů), frekventované silnice (desítky a stovky tisíc vozidel ročně) je spojen se statisticky významným navýšením rizika infarktu myokardu, astmatu, chronických onemocnění dýchacích cest, a dalších zdravotních obtíží (Balmes 2009, Lewtas 2007, McEntee 2008).

Emise byly výrazně sníženy zavedením recirkulace odvětrávání klikové skříně, nafty s velmi nízkým obsahem síry, a filtrů částic (McClellan 2012).

## **Vliv biopaliv na množství emitovaných částic**

Přehledné práce (US EPA 2002, Lapuerta 2008, Szybist 2007), shrnující publikované výsledky o vlivu bionafty, uvádí, že účinnost motoru je stejná pro bionaftu i naftu, vyšší spotřeba bionafty je úměrná její nižší výhřevnosti (přibližně o 9% objemově a o 14% hmotnostně), a při provozu na bionaftu mají motory obecně výrazně nižší emise částic než při provozu na naftu, přičemž složení a velikost částic jsou pro bionaftu a naftu odlišné. Při provozu na čistou bionaftu jsou hmotnostní emise částic nižší o polovinu oproti naftě, což je výsledek většiny studií, přičemž v některých studiích byly zaznamenány vlivy od mírného zvýšení do 90% snížení hmotnostních emisí částic. Při provozu na směšnou naftu jsou rozdíly nižší – je-li snížení částic při využití čisté bionafty poloviční, je snížení částic při využití 20% bionafty (B20) pětina.

K nižším emisím částic u bionafty oproti naftě přispívá 10% hmotnostní podíl kyslíku v čisté bionaftě, a to jak zvýšením přebytku vzduchu při konstantní dávce paliva při plném zatížení (ovšem při současném snížení dodávky energie do oběhu a tedy při sníženém výkonu), kdy jsou emise částic zpravidla nejvyšší, dále u klasických vstřikovacích čerpadel dřívějším počátkem vstřiku paliva při konstantním nastavení vstřikovacího čerpadla vlivem zkrácení doby šíření tlakové vlny ve vstřikovacím potrubí vlivem vyššího modulu pružnosti bionafty (Szybist 2007) (ovšem za cenu zvýšení

obsahu oxidů dusíku v surových spalínách, jak je zmíněno v následujícím odstavci), a dále odlišná chemická struktura paliv. Částice produkované při provozu na bionaftu obsahují méně elementárního uhlíku, více volatilních či v organických rozpouštědlech rozpustných složek, a jsou reaktivnější (Boehman 2005, Durbin 2000, Krahl 2007, Szybist 2007) a mnohdy menší (např. Steiner 2013). Vyšší reaktivita částic a nižší podíl elementárního uhlíku napomáhají regeneraci filtru pevných částic tím, že snižují teplotu rovnovážného bodu, ve kterém nedochází ke zvyšování ani snižování tlakové ztráty na filtru, která je ukazatelem množství částic zachycených ve filtru (Boehman 2005, Szybist 2007).

Při provozu na bionaftu a potažmo i další biopaliva dochází ke zvýšení emisí karbonylových sloučenin, z nichž významné jsou formaldehyd, acetaldehyd, a akrylaldehyd (akrolein). (Viz. též str. 22.)

Často citovanou nevýhodou bionafty je zvýšení emisí oxidů dusíku ( $\text{NO}_x$ ), které je dané mimo jiné dřívějším vstřikem paliva, při nezměněném nastavení vstřikovacího čerpadla, z důvodu rychlejšího šíření tlakové vlny v potrubí mezi vstřikovacím čerpadlem a vstřikovačem (Szybist 2007). U vstřikovacích systémů Common Rail se však tento vliv projevit nemusí. Moderní motory vybavené selektivní katalytickou redukcí  $\text{NO}_x$  se s vyšší produkcí  $\text{NO}_x$  vypořádávají navýšením dávky redukčního činidla.  $\text{NO}_x$  lze také snížit alterací složení bionafty. McCormick (2006) uvádí, že ač dopady na individuální motory mohou být rozdílné, v průměru u směšného paliva B20, hojně využívaného v USA, k navýšení emisí  $\text{NO}_x$  nedochází.

Vliv provozu motorů na rostlinné oleje je ještě méně jednoznačný než u bionafty. Pro menší automobilové motory provozované v nižších až středních zatíženích byly v porovnání s provozem na naftu emise PM vyšší (Lance 2004, Vojtíšek 2007a), podobné trendy byly pozorovány i na menších motorech (Pugazhivadivu 2005), u malého motoru provozovaného na kokosový olej však byly současně sníženy emise  $\text{NO}_x$  i PM (Machacon 2001). Emise PM byly nižší u velkého stacionárního motoru (Lauer 2006). U motoru středního nákladního automobilu byly při provozu na recyklovaný fritovací olej emise HC a PM vyšší při cyklu simulujícím hustý městský provoz, a nižší při všech ostatních režimech, včetně agresivní rychlé jízdy (Vojtíšek 2007a). Velký vliv provozu motoru na rostlinné oleje na částice emisí HC a PM, a v menším rozsahu i  $\text{NO}_x$ , uvádějí i dvě souhrnné zprávy (Krahl 1996, Laurin 2008). Tak jako u bionafty jsou v částicích emitovaných při provozu na rostlinné oleje více zastoupeny organické látky a méně elementární uhlík.

Provoz motoru na směs 5% etanol, 20% bionafta a 75% nafta snížil emise částic i oxidů dusíku (Shi 2006), snížení částic při spalování podobné směsi a směsi 5% dietyler, 20% bionafta a nafta uvádí (Qi 2011). Provoz

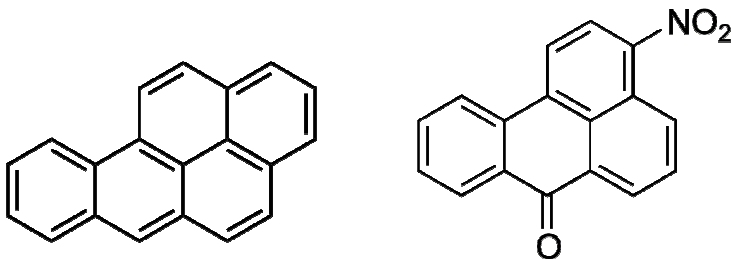
vznětového motoru na etanol, a to jak na etanol přimíchávaný v menším množství do motorové nafty, tak na téměř čistý etanol (E95, 95% etanol) s aditivy, a na etanol a naftu ve dvoupalivovém režimu, kdy je vstřikována přímo do válce nafta a do sacího potrubí etanol, emise částic obecně snižuje (Hromádko 2011).

Provoz na syntetickou naftu (GTL) byl z hlediska produkce částic mírně příznivější oproti naftě (Hassaneen 2012, Krahl 2009) nebo srovnatelný (Durbin 2000).

Obecně jsou hmotnostní emise částic při využití biopaliv ve vznětových motorech oproti motorové naftě nižší. Nižší jsou jak absolutní emise elementárního uhlíku (černých sazí), tak jeho obsah v částicích. Oproti tomu vyšší je podíl a někdy i absolutní emise volatilních či rozpustných organických látek v částicích.

### Polycyklické aromatické uhlovodíky (PAU)

Mezi neškodlivější látky obsažené v částicích patří vybrané polycyklické aromatické uhlovodíky (PAU), u kterých byly prokázány, nebo se na základě modelových studií předpokládají, karcinogenní i další toxické účinky. Benzo(a)pyren (BaP, obr. 3) je jeden z nejtoxičtějších PAU, a byl vybrán jako referenční PAU s toxickým účinkem, na který se přepočítává souhrnná toxicita PAU pomocí experimentálně stanovených ekvivalentních faktorů (IARC 2011, Larsen 1998, US EPA 1993). Za nejvíce rizikovou látku ve výfukových plynech vznětových motorů, byť přítomnou ve velmi malých koncentracích, je považován 3-nitro-benz(a)benzantron (Enya 1997).



**Obr. 3:** benzo(a)pyren (vlevo) a 3-nitro-benz(a)benzantron (vpravo)

Spalovací motory jsou největším zdrojem PAU (Ravindra 2007). Nejedná se pouze o vznětové (naftové) motory, nýbrž i motory zážehové (benzinové). Zážehové motory mají velký podíl na emisích těžších PAH, zejména BaP, přičemž téměř všechen BaP ve výfukových plynech

zážehových motorů je obsažen ve velmi jemných nanočásticích (Miguel 1998, Phuleria 2007).

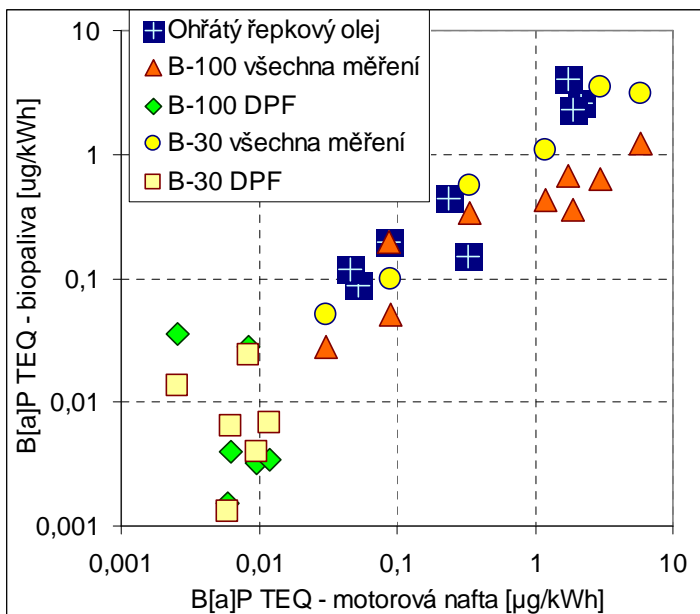
Emise PAU jsou problematické zejména v městských oblastech, kde jsou motory provozovány na nízká zatížení. Ravindra (2007) uvádí, že městské oblasti s vysokou intenzitou dopravy a s výskytem kongesce podporují vysoké emise PAU. Karavalakis (2010) uvádí, že emise PAU se zvyšují se snižující se rychlostí vozidla. U nákladních vozů byly emise PAU při pomalé jízdě v kongesci desetinásobně vyšší oproti jízdě vyšší ustálenou rychlostí (Shah 2005).

Přehledy vlivu bionafty na emise PAU ukazují, že zjištěné účinky jsou často protichůdné (Karavalakis 2010), výsledků je nedostatek, mají nízkou opakovatelnost a jsou „často předmětem pochybností samotných autorů“ (Lapuerta 2008). Zou (2003) uvádí, že při spalování bionafty je oproti motorové naftě zvýšena produkce lehčích, méně toxických PAU, zatímco Karavalakis (2010) uvádí opak.

Vliv neesterifikovaných olejů na tvorbu PAU osciluje od snížení (Abbass 1990, Kalam 2008) po zvýšení (Krahl 1996, Lea-Langton 2008). U motorů s nepřímým vstřikováním poháněných neesterifikovanými rostlinnými oleji byl pozorován nižší obsah PAU než u motorů poháněných klasickou naftou (Kalam 2008). Krahl (2007) uvádí 2-3krát vyšší emise PAU pro nízkozátěžový test ECE-15, o 60% nižší nebo až o 100% vyšší emise PAU při testovacím cyklu FTP-75, o 40-75% nižší pro ESC cyklus a o 90% nižší pro motory zemědělských strojů ve srovnání s motory poháněnými naftou. Naproti tomu Abbass (1990) uvádí významně nižší emise PAU pro motor Perkins poháněný slunečnicovým olejem s tím, že většina PAU nepochází přímo ze spalování paliva, ale zejména z desorpce PAU dříve deponovaných ve výfukovém systému. Vlivy použití předehřátého rostlinného oleje na emise jsou závislé na provozních podmínkách motoru (Czerwinski 2008, Krahl 2006, Vojtíšek 2009). Lea-Langton (2008) prokazuje zvýšené emise při částečném zatížení, naopak Mills (1983) uvádí relativně nízké emise při částečném zatížení ve srovnání s plným zatížením motoru, přičemž emise PAU byly ve všech případech nižší pro rostlinný olej než pro naftu. Nižší emise PAU při provozu na rostlinný olej vzhledem k provozu na motorovou naftu uvádí také Dorn (2007 a 2009), o 80% nižší emise PAU uvádí i Laurin (2008).

Vojtíšek (2012) uvádí výsledky měření PAU stanovených různými metodami ve třech evropských laboratořích z celkem čtyř vznětových motorů provozovaných na naftu, bionaftu a ve dvou případech i neesterifikovaný řepkový olej palivové kvality. Dva motory byly provozovány jak bez filtru částic (DPF), tak DPF s katalytickým povrchem a s DPF bez něj. Výsledky, shrnuté v obr. 4, přičítají mnohem větší vliv (3-

4 řády) technologii motoru a provozním podmínkám než palivu. Emise PAU při provozu na bionaftu byly sníženy oproti provozu na naftu průměrně o 73%, přičemž to, ve které laboratoři a jakou metodou byly PAU stanoveny, a jaký ekvivalentní faktor toxicity (TEF) byl použit, nehrálo významnou roli. Při použití čtyř filtrů pevných částic (DPF), s obecnou účinností odstraňování PAU (vyjádřenou pomocí BaP TEQ) přes 99%, byly zachovány účinnosti přes 99% pro systémy používající katalytické reakce (DOC, SCR nebo DPF s katalytickým povlakem), avšak u nekatalytických systémů klesly na 91-99%. Při provozu na ohřátý řepkový olej bylo produkováno více PAU (v měřítku BaP TEQ) než na B 100 a více než na naftu, ale při provozu na řepkový olej byla situace méně jednoznačná. Vlivy bionafty a přehřátého řepkového oleje byly různé, ale relativní podíly jednotlivých PAU ve srovnání s naftou byly relativně nižší pro lehčí PAU a vyšší pro těžší a tedy obecně toxicitější PAU.



**Obr. 4:** Střední hodnoty BaP TEQ: nafta vs. biopaliva (Vojtíšek 2012).

Oproti klasické naftě jsou emise PAU při spalování bionafty zpravidla nižší, při spalování syntetické nafty srovnatelné, a při spalování rostlinných olejů nižší při vyšších zatíženích motoru a vyšší při nižších zatíženích. Větší vliv než palivo má technologie motoru.

## Toxicita

Ačkoliv zákonné limity se vztahují pouze na celkovou hmotnost, a nově i celkový počet částic emitovaných za předepsaných zkušebních podmínek, sledování dalších složek a vlastností částic a související výzkumné aktivity nejsou samoučelné; jejich cílem je snížit negativní dopady využívání motorů na lidské zdraví.

Polycyklické aromatické uhlovodíky, formaldehyd, oxidy dusíku a další látky představují jen část rizikových látek. Mnohé další jsou obsaženy ve stopovém množství, jako například nitrované PAU. Rizikovitost látek obsažených v motorových emisích pro lidský organismus závisí zejména na jejich koncentraci, formě, interakci s dalšími látkami, a řadě dalších faktorů. Celkovou toxicitu výfukových plynů proto nelze stanovit pouze na základě chemického složení. Nelze ji ani jednoznačně určit jakýmkoli modelovým testem toxicity, protože rizika a dopady mohou být různé pro různé složení paliv a zejména pro různé motory a jejich provozní režimy. Vědecká komunita se na typu toxikologických testů i přes opakované snahy (například pravidelné workshopy zaměřené na sjednocení metodiky pro hodnocení dopadu nových technologií a paliv na lidské zdraví, organizované dr. Miriam Gerlofs z nizozemského RIVM) dosud neshodla. Jednotlivé týmy používají různé metody, a jejich porovnání a sjednocení je nadále jednou z požadovaných priorit v této oblasti výzkumu (Steiner 2014). Je to dáno především tím, že některé skupiny toxikologů si všímají zejména částic v emisích jako takových bez ohledu na jejich chemické složení a sledují vlastně mechanické účinky PM vedoucí k zánětlivým procesům, tvorbě reaktivních forem kyslíku a oxidačnímu poškození biologicky důležitých molekul (DNA, proteinů a lipidů). Na druhé straně, jiné skupiny toxikologů si všímají zejména organických extraktů z částic, které v důsledku přítomnosti genotoxických, mutagenních a karcinogenních látek typu PAU a jejich derivátů vyvolávají jiné typy toxických účinků, jako například tvorbu tzv. DNA aduktů (kovalentní sloučeniny organických látek typu PAU navázané na nukleotidy DNA), které jsou prvním krokem ve složitém procesu chemické karcinogeneze (Topinka 2012).

Studie na zvířatech ukázaly, že subchronická expozice potkanů emisím z motorů spalujících bionaftu indukuje v závislosti na dávce vznik alveolárních makrofágů (marker zánětlivého procesu), což je běžně pozorováno u klasické nafty (Finch 2002, Mauderly 1994). Obsah toxických sloučenin byl při spalování bionafty oproti naftě obecně nižší (Lapuerta 2008). V (Bunger 1998) byla mutagenita částic při provozu na bionaftu nižší oproti naftě, další studie (Bunger 2000a) uvádí čtvrtinovou mutagenitu, vyšší toxicitu při volnoběhu a srovnatelnou toxicitu při plném zatížení částic z provozu na bionaftu oproti naftě, (Bunger 2000b) uvádí



významně nižší mutagenitu při provozu na metylester sojového i metylester řepkového oleje oproti naftě. Cytotoxicita při provozu na B20 se snížila dle (Kooter 2011, Tsai 2011), ale zvýšila při provozu na B100 (Kooter 2011). Vyšší mutagenitu u B20 než u nafty nebo čisté bionafty naopak uvádí Schroeder (2013).

Mutagenita částic pro naftu vyrobenou syntézou plynů (GTL) byla srovnatelná s klasickou naftou (Krahl 2009).

Podle (Bunger 2000, Bunger 2007, Krahl 2007) byla bakteriální mutagenita částic (Amesův test) při provozu na ohřátý i neohřátý rostlinný olej o řád vyšší než při provozu na naftu, Thuneke (2007) však žádný rozdíl mezi palivy nepozoroval. Kooter (2011) vykazuje snížení cytotoxicity, zatímco Mauderly (1997) čtyřnásobné zvýšení cytotoxicity, při provozu na rostlinný olej oproti naftě. In-vitro studii bylo zjištěno, že mutagenní potenciál má především rozpustná organická složka, zejména PAU (Bunger 2000). Dorn (2009) uvádí, že při provozu moderního motoru je mutagenita (Amesův test) prakticky nezjistitelná při provozu na řepkový olej i na naftu.

Topinka (2012) studoval DNA adukty vzniklé vystavením DNA extraktu z částic ve výfukových emisích spalovacích motorů. Celkově se ukázalo, že hlavní podíl na genotoxicitě mají PAU, jejichž koncentrace byla úměrná výskytu aduktů, že DNA adukty jsou více závislé na typu použitého motoru a testovacím cyklu než na typu paliva, a že genotoxicita částic v emisích při provozu na řepkový olej je srovnatelná s provozem na naftu. Současně se však ukázalo, že významný příspěvek ke genotoxicitě představují i jiné látky než běžné PAU, například jejich nitro- a oxy-deriváty.

Steiner (2013) provedl řadu toxikologických zkoušek na výfukových plynech z osobního automobilu poháněného naftou, čistou bionaftou a B20, s rozdílnými závěry dílčích zkoušek, z nichž některé vykazovaly vyšší toxicitu emisí B20 než nafty nebo bionafty. Závěrem je konstatováno, že ani na základě provedených testů, ani na základě dosud publikované literatury nelze jednoznačně posoudit toxické účinky bionafty a porovnat je s klasickou naftou.

Celkový výsledek toxikologických zkoušek je nejednoznačný. Z některých hledisek či v některých případech má z hlediska toxicity bionafta výhody, v jiných nevýhody, a v mnoha případech je vliv srovnatelný, neurčitý, nerozlišitelný od nejistoty měření, která je v porovnání s fyzikálními veličinami větší. Tento stav napovídá spíše o tom, že z hlediska toxicity nejsou ani prokazatelná výrazná rizika, ani výrazné přínosy, a že, tak jako u polyaromatických uhlovodíků, záleží absolutní emise motoru spíše na jeho konstrukčních parametrech, seřízení, technickém stavu a provozních podmínkách, než na použitém palivu.

## Výhled

Popsané toxikologické zkoušky vyžadují spolupráci odborníků na spalovací motory a toxikologii, což je nesnadné, a proto dlouhodobě spolupracujících skupin je relativně málo, v Evropě například Švýcarsko (motory - Bernská univerzita aplikovaných věd, toxikologie - Univerzita ve Fribourgu), Nizozemsku (toxikologie – RIVM, motory – TNO), Francii (toxikologie – Univerzita v Rouenu, motory – CERTAM), a také Česká Republika (toxikologie – Ústav experimentální medicíny Akademie věd, motory – ČVUT v Praze, Technická univerzita v Liberci, Česká zemědělská univerzita).

I tak je v mezioborové spolupráci často považována záležitost jiného oboru za “černou skříňku”. Například při modelování dopravy emisní modely uvažují o rovnoměrném rozložení produkce emisí mezi motory a podél projeté trasy, zatímco ve skutečnosti je velká část celkových emisí částic produkována relativně malým počtem vozidel, a velká část celkových emisí částic daného vozidla produkována během relativně krátkých epizod s vysokými emisemi, které představují malé procento celkové doby jízdy. Při toxikologických zkouškách jsou alternativní paliva spalována v produkčních motorech bez úpravy či s úpravami optimalizovanými vzhledem k nějaké zástupné veličině (často kouřivost), která nemusí s toxicitou bezprostředně souviset. Další odchylkou od reality je provádění zkoušek na novějších motorech v perfektním či alespoň dobrém technickém stavu, zatímco biopaliva jsou, alespoň v ČR, mnohdy využívána v motorech v závěrečných fázích své životnosti a často i v neuspokojivém technickém stavu, a právě tyto motory mají na celkových emisích podstatný podíl, ač by teoreticky měly být zachyceny při pravidelných technických prohlídkách a buď opraveny, nebo vyřazeny z provozu.

Lze očekávat, že snahy o zavedení společné mezinárodní metodiky pro alespoň orientační hodnocení dopadu nových paliv, technologií motoru a technologií pro zpracování výfukových plynů budou pokračovat, společně se snahami o mezinárodní metodiku pro sledování vhodného zástupného faktoru pro toxicitu nanočástic (či velmi jemných částic) v ovzduší. Na konferenci o nanočásticích vznikajících spalováním v Curychu v červnu 2013 se přítomná skupina několika set odborníků různých zaměření při závěrečné diskuzi shodla na tom, že nanočástice ze spalovacích procesů je třeba sledovat a také jejich koncentrace legislativně omezit vhodným limitem, nedospěla ale ke shodě v tom, jaká metoda by pro taková měření měla být použita, ani jaké vlastnosti částic by měly být sledovány. Vzhledem k rozsáhlým zdravotním dopadům částic v ovzduší lze předpokládat, že úsilí v tomto směru bude pokračovat.

Ze současných poznatků nevyplývá, že by zavedením bionafty byly zvýšeny emise částic nebo jejich zdravotní rizika.

## Vlastní přínosy autora

Autor přispěl ke stavu poznání v oblasti dopadu biopaliv na emise částic a jejich rizika měřením a vzorkováním emisí částic za reálného provozu i v laboratoři.

Měření za provozu prováděl od roku 2001 v USA měřicí aparaturou vlastního návrhu a konstrukce, v té době jedinou svého druhu. Návrh aparatury je předmětem dvou patentů uděleným patentovým úřadem USA a využitých v průmyslu; desítky aparatur byly prodány výzkumným organizacím po celém světě.

V letech 2008-2010 byl autor řešitelem projektu GAČR zaměřeného na výzkum spalování rostlinných olejů. V současné době je spoluřešitelem dvou projektů zaměřených na sledování složení a toxicity částic ve výfukových plynech ze spalování biopaliv v laboratoři a v reálném provozu.

Ukázky z těchto měření jsou na str. 20-22 a na obrázku níže: Vlevo lehký nákladní automobil Datsun při dlouhodobých zkouškách na experimentální biopaliva (zelený sud), vpravo vysokobjemové vzorkovače, napojené na ředící tunel v laboratořích FS ČVUT ve VTP Roztoky, pro odběr vzorků pro toxikologické zkoušky při laboratorních testech vznětových motorů (Vojtíšek 2012, Topinka 2012).



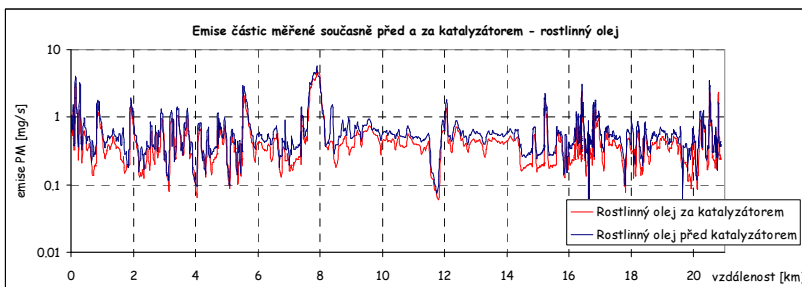
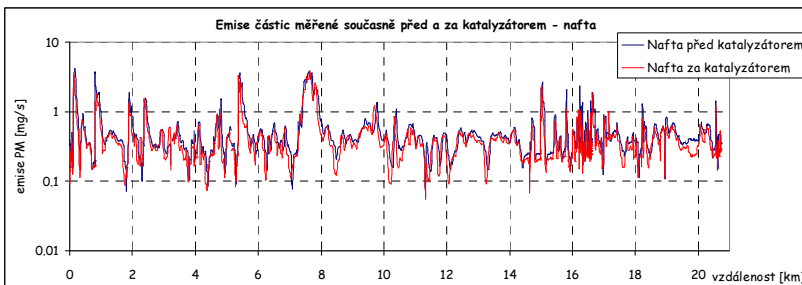
## Měření účinnosti snížení emisí částic oxidačního katalyzátoru automobilového vznětového motoru (Vojtíšek 2007a, Vojtíšek 2007b)

Měření proběhla na automobilu Volkswagen Golf s motorem 1,9 TDI v Massachussets v roce 2004 během jízdy v reálném provozu po předem dané trase o délce 22 km.

Emise částic byly měřeny aparaturou vyvinutou autorem, která je na obrázku vpravo. Dvě aparatury byly instalovány na vozidle, jedna měřila emise před, druhá za oxidačním katalyzátorem. Na grafech níže jsou vyneseny průběhy okamžitých emisí částic při provozu na naftu (horní graf) a ohřátý recyklovaný fritovací olej (dolní graf).



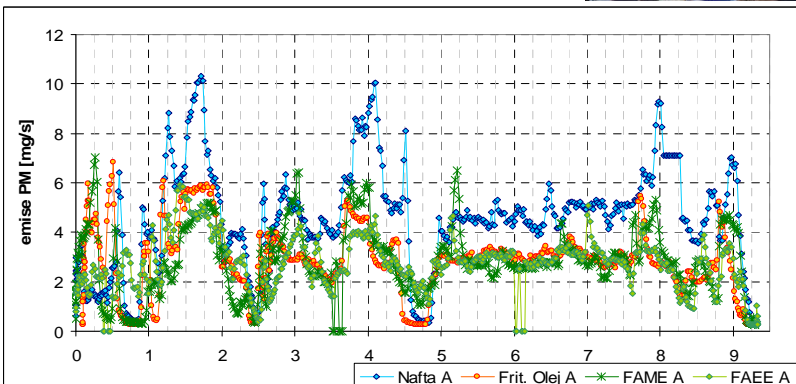
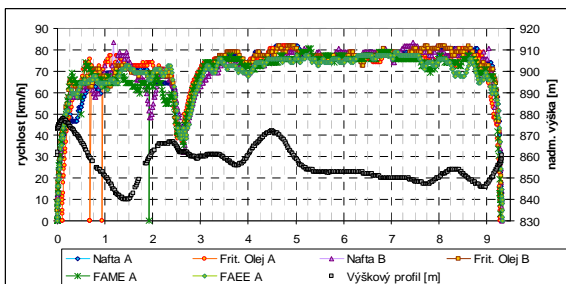
Měření poukazuje na vyšší účinnost oxidačního katalyzátoru při provozu na rostlinný olej, pravděpodobně v důsledku menšího podílu elementárního uhlíku, který není v katalyzátoru oxidován, v částicích.



## Měření výfukových emisí vozidel provozovaných na recyklovaný fritovací olej a bionaftou z recyklovaného fritovacího oleje za reálného provozu

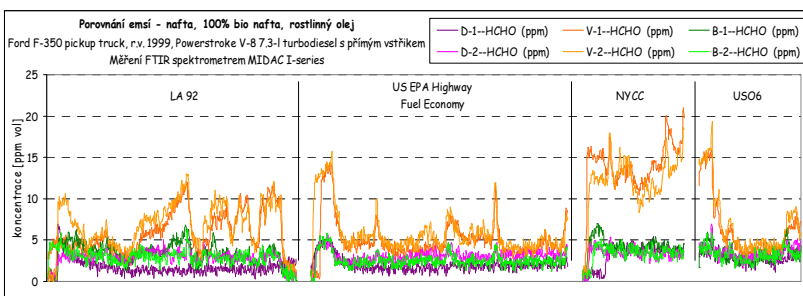
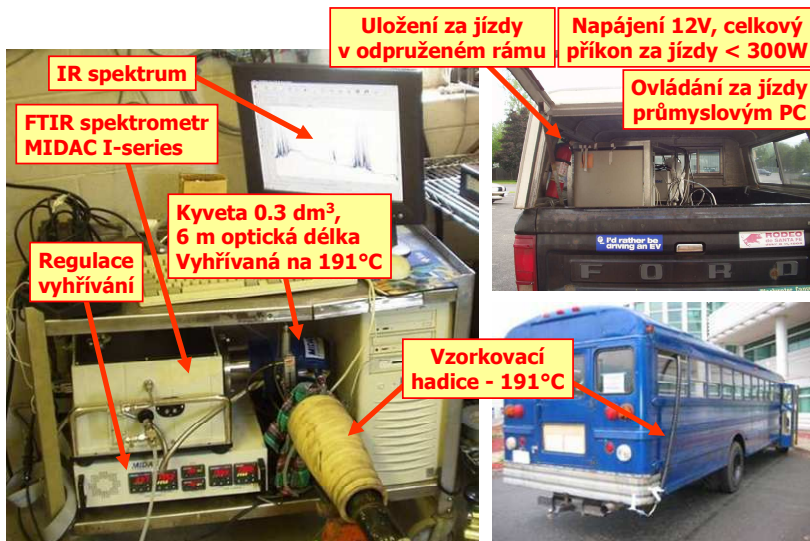
Emise byly měřeny aparaturou vyvinutou autorem (Vojtíšek 2001) během Biofuels workshop ve státě Montana v roce 2001 při zkušebních jízdách několika vozidel při provozu na paliva připravená během workshopu.

Obrázky: Čerpání použitého fritovacího oleje do přídavné nádrže, profil zkušební trasy, instalace měřicí aparatury ve vozidle Volkswagen Transporter, a průběh emisí částic při jízdě na fritovací olej, naftu, a metylestery (FAME) a etylestery (FAEE) mastných kyselin.



Měření neregulovaných rizikových složek plynných emisí přenosným analyzátozem FTIR (vlastním dílem je též aparatura s analyzátozem FTIR upraveným pro měření v jedoucím vozidle). State University of New York, 2006. (Vojtůšek 2007a)

Horní obrázek: Měřicí aparatura. Dolní obrázek: Koncentrace formaldehydu (HCHO) a oxidu dusnatého (NO) ve výfukových plynech lehkého nákladního automobilu Ford F-350 se vznětovým motorem Powerstroke při vybraných jízdních cyklech.



Měření poukazují na vyšší koncentrace formaldehydu ve výfukových plynech při spalování rostlinného oleje, zejména při městském provozu (cykly NYCC a LA92), při jízdě po dálnici (US EPA Highway, US06) jsou koncentrace srovnatelné.

## **Vybrané publikace autora k tématu**

Vojtíšek M.: Time-resolved Emissions Characteristics of Modern Passenger Vehicle Diesel Engines Powered by Heated Vegetable Oil. SAE Technical Paper 2007-24-0129. Society of Automotive Engineers, Warrendale, Pennsylvania, USA, 2007.

Vojtíšek M., Pechout M., Blažek J., Moc L., Hlavenka T.: Effects of Current and Prior Operating Conditions on Particulate Matter Emissions from a Diesel Engine Operated on Heated Rapeseed Oil. SAE Technical Paper 2009-01-1913. Society of Automotive Engineers, Warrendale, PA, USA, 2009.

Vojtíšek M.: Heated Rapeseed Oil as a Fuel for Diesel Engines in a Low-CO<sub>2</sub> Hybrid-Electric Drivetrain. SAE Technical Paper 2011-37-0009. Society of Automotive Engineers, Warrendale, PA, USA, 2011.

Vojtíšek M., Pechout M., Barbolla A.: Experimental investigation of the behavior of non-esterified rapeseed oil in a diesel engine mechanical fuel injection system. *Fuel*, 97, 2012, 157-165. (IF 3.248)

Vojtíšek M., Czerwinski J., Leníček J., Sekyra M., Topinka J.: Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in exhaust emissions from diesel engines powered by rapeseed oil methylester and heated non-esterified rapeseed oil. *Atmospheric Environment*, 60, 2012, 253-261. (IF 3.465)

Topinka J., Milcová A., Schmuczerová J., Mazač M., Pechout M., Vojtíšek M.: Genotoxic potential of organic extracts from particle emissions of diesel and rapeseed oil powered engines. *Toxicology Letters*, 212, 2012, 11-17. (IF 3.230)

Vojtíšek M., Pechout M., Mazač M.: Measurement of consumption rates of viscous biofuels. *Fuel*, 107, 2013, 448-454. (IF 3.248)

## Poděkování

Autor děkuje kolegům z Centra vozidel udržitelné mobility FS ČVUT za vytvoření a udržování pozitivního tvůrčího prostředí, nezbytného pro výzkumné práce; ing. Janu Topinkovi a dalším kolegům a kolegyním z Ústavu experimentální medicíny Akademie věd ČR za dlouhodobou spolupráci v oblasti sledování dopadu nových paliv a technologií motorů na emise na lidské zdraví; ing. Martinovi Pechoutovi a ing. Martinovi Mazačovi z Technické univerzity v Liberci za spolupráci při měření emisí z motorů poháněných biopalivy; dr. Janu Hromádkovi a dr. Martinovi Kotkovi z Technické fakulty České zemědělské univerzity a doc. Josefu Laurinovi z Technické univerzity v Liberci za plodné diskuze o biopalivech; prof. Janu Czerwinskému z Bernské univerzity aplikovaných věd za umožnění hostování v laboratoři výfukových emisí v roce 2011; Justinovi Carvenovi z Massachusetts, USA za poskytnutí vozidel poháněných použitým fritovacím olejem pro měření a inspiraci k měření a kolegům z Ministerstva životního prostředí státu New York za spolupráci při měření; a mnohým dalším.

Práce vznikla za podpory Evropského sociálního fondu v rámci realizace projektu „Podpora zkvalitnění týmů výzkumu a vývoje a rozvoj intersektorální mobility na ČVUT v Praze“ CZ.1.07/2.3.00/30.0034.

Experimentální práce byly podpořeny projekty GAČR GA101/08/1717 “Optimalizace spalování rostlinných olejů ve vznětových motorech” a GA13-01438S, “Mechanismy toxicity pevných emisí z biopaliv”, a evropským projektem MEDETOX (LIFE10 ENV/CZ/651), “Inovativní metody monitorování emisí naftových motorů v reálném městském provozu”.



## Literatura

Abbass M.K., Andrews G.E., Williams P.T., Bartle K.D., Davies I.L., Lalah J.O., 1990. The Composition of the Organic Fraction of Particulate Emissions of a Diesel Engine Operated on Vegetable Oil. SAE Technical Paper 901563.

Altun S.; Bulut H.; Oner C., 2008: The comparison of engine performance and exhaust emission characteristics of sesame oil–diesel fuel mixture with diesel fuel in a direct injection diesel engine. *Renewable Energy*, 33, 8, 1791-1795.

Attfield M.D., et al., 2012: The Diesel Exhaust in Miners Study: A Cohort Mortality Study With Emphasis on Lung Cancer. *J Natl Cancer Inst* 104(11): 869-883.

Bailey B., Eberhardt J., Goguen S., Erwin J., 1997: Diethyl Ether (DEE) as a Renewable Diesel Fuel. SAE Technical Paper 972978.

Balmes J.R., Earnest G., Katz P.P., Yelin E.H., Eisner M.D., Chem H., Trupin L., Lurmann F., Blanc P.D., 2009. Exposure to traffic: Lung function and health status in adults with asthma. *Journal of Allergy and Clinical Immunology* 123, 3, 626-631.

Boehman AL, Song J, Alam M, 2005: Impact of biodiesel blending on diesel soot and the regeneration of particulate filters. *Energy and Fuels*, 19, 1857–1864.

Bunger J., Krahl J., Franke H.U., Munack A., Hallier E., 1998: Mutagenic and cytotoxic effects of exhaust particulate matter of biodiesel compared to fossil diesel fuel. *Mutation Research*, 415, 13–23.

Bunger J., et al., 2000a: Cytotoxic and mutagenic effects, particle size and concentration analysis of diesel engine emissions using biodiesel and petrol diesel as fuel. *Archives of Toxicology*, 74, 8, 490-498.

Bunger J., et al., 2000b: Mutagenicity of diesel exhaust particles from two fossil and two plant oil fuels. *Mutagenesis*, 15, 5, 391-397.

Bunger J., et al., 2007: Strong mutagenic effects of diesel engine emissions using vegetable oil as fuel. *Arch Toxicol*, 81, 599–603.

Celní správa, 2013: Bilance pohonných hmot a biopaliv uvedených do volného daňového oběhu pro dopravní účely získaných z Hlášení podle § 19 odst. 9 zákona č. 201/2012 Sb., data ze dne 1.8.2013 [http://www.celnisprava.cz/cz/dane/statistiky/Biopaliva/Analyza\\_BIO\\_2012.pdf](http://www.celnisprava.cz/cz/dane/statistiky/Biopaliva/Analyza_BIO_2012.pdf)

Coelho S.T., et al., 2005: The Use of Palm Oil for Electricity Generation in the Amazon Region. RIO 5 - World Climate & Energy Event, 15-17 February 2005, Rio de Janeiro, Brazil.

Coupland J.N., McClements D.J., 1997: Physical Properties of Liquid Edible Oils. *Journal of the American Oil Chemists Society*, 74, 1559-1564.

Czerwinski J., Zimmerli Y., Kasper M., Meyer M., 2008. A Modern HD-Diesel Engine with Rapeseed Oil, DPF and SCR. SAE Technical Paper 2008-01-1382, Society of Automotive Engineers, Warrendale, PA, USA.

Deep A., Singh A., Vibhanshu V., Khandelwal A., Kumar N., 2013: Experimental Investigation of Orange Peel Oil Methyl Ester on Single Cylinder Diesel Engine. SAE Technical Paper 2013-24-0171.

Demirbas A., 2007. Importance of biodiesel as transportation fuel. *Energy Policy*, 35, 9, 4661-4670.

Dorn B., Wehmann C., Winterhalter R., Zahoransky R., 2007. Particle and Gaseous Emissions of Diesel Engines Fuelled by Different Non-Esterified Plant Oils. Society of Automotive Engineers, Warrendale, Pennsylvania, USA, paper no. 2007-24-0127.

Dorn B., Zahoransky R., 2009: Non-Esterified Plant Oils as Fuel – Engine Characteristics, Emissions Behaviour and Health Impact of PM. 13th Conference on Combustion Generated Nanoparticles, Zurich, Švýcarsko.

Durbin T.D., Collins J., Norbeck J., Smith M., 2000: Effects of biodiesel, biodiesel blends, and a synthetic diesel on emissions from light heavy-duty diesel vehicles. *Environmental Science and Technology*, 34, 349–355.

Enya T., Suzuki H., Watanabe T., Hirayama T., Hisamatsu Y., 1997: 3-Nitrobenzanthrone, a Powerful Bacterial Mutagen and Suspected Human Carcinogen Found in Diesel Exhaust and Airborne Particulates. *Environmental Science and Technology*, 31, 2772-2776.

Finch G. L., Hobbs C. H., Blair L. F., et al., 2002: Effects of subchronic inhalation exposure of rats to emissions from a diesel engine burning soybean oil-derived biodiesel fuel. *Inhalation Toxicology*, 14, 1017–1048.

Gerde, P., Muggenburg, B.A., Lundborg, M., Dahl, A.R., 2001. The rapid alveolar absorption of diesel soot-adsorbed benzo(a)pyrene: bioavailability, metabolism and dosimetry of an inhaled particle-borne carcinogen, *Carcinogenesis* 22, 741-749.

Hassaneed A., Munack A., Ruschel Y., Schroeder O., Krahl J., 2012: Fuel economy and emission characteristics of Gas-to-Liquid (GTL) and

Rapeseed Methyl Ester (RME) as alternative fuels for diesel engines. *Fuel*, 97, 125-130.

Hromádko J., Hromádko J., Miler P., Štěrbá P., 2011: Využití paliva E95 ve vznětových motorech. *Listy cukrovarnické a řepařské*, 128, 2, 63-66.

IARC – International Agency for Research on Cancer and World Health Organization, 2010. IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans, Volume 92: Some Non-heterocyclic Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Some Related Exposures. Online at <http://monographs.iarc.fr/ENG/Monographs/vol92/mono92.pdf>

IARC, 2012: Diesel engine exhaust carcinogenic. International Agency for Research on Cancer, World Health Organization. Press Release no. 213, 12.6.2012. [http://www.iarc.fr/en/media-centre/pr/2012/pdfs/pr213\\_E.pdf](http://www.iarc.fr/en/media-centre/pr/2012/pdfs/pr213_E.pdf)

Janssen, N.A.H., et al., 2011. Black Carbon as an Additional Indicator of the Adverse Health Effects of Airborne Particles Compared with PM10 and PM2.5. *Environ Health Perspect.* 2011 December; 119(12): 1691–1699. [www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC3261976/](http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC3261976/)

Kalam M.A., et al., 2008. PAH and other emissions from coconut oil blended fuels. *Journal of Scientific & Industrial Research*, 67, 1031-1035.

Karavalakis G, Fontaras G, Ampatzoglou D, Kousoulidou M, Stournas S, Samaras Z, Bakeas E, 2010. Effects of low concentration biodiesel blends application on modern passenger cars. Part 3: Impact on PAH, nitro-PAH, and oxy-PAH emissions. *Environmental Pollution*, 158, 1584–1594.

Kittelson, D. B.: Engines and nanoparticles: a review. *J. Aerosol Sci.* 29, 1998, s. 575 – 588.

Knothe G., Dunn R.O., Bagby, M.O., 1997. Biodiesel: The Use of Vegetable Oils and Their Derivatives as Alternative Diesel Fuels. In: *Fuels and Chemicals from Biomass*, Americal Chemical Society, Washington, D.C. Online at <http://www.biodiesel.org/reports/GEN-162.doc>.

Knothe G., 2001: Historical perspectives on vegetable oil based fuels. *Inform*, 12, 11, 1103.

Knothe G., 2010. Biodiesel and renewable diesel: A comparison. *Progress in Energy and Combustion Science* 36, 3, 364-373.

Kooter I.M., et al., 2011: Toxicological characterization of diesel engine emissions using biodiesel and a closed soot filter. *Atmospheric Environment*, 45, 1574-1580.

Krahl J., Munack A., Bahadir M., Schumacher L., Elser N., 1996. Review: Utilization of rapeseed oil, rapeseed oil methyl ester or diesel fuel: Exhaust gas emissions and estimation of environmental effects. SAE Technical paper 962096, Society of Automotive Engineers, Warrendale, Pennsylvania, USA.

Krahl J., 2007: Comparison of Emissions and Mutagenicity from Biodiesel, Vegetable Oil, GTL and Diesel Fuel. Society of Automotive Engineers, Warrendale, Pennsylvania, USA, paper no. 2007-01-4042, 2007.

Krahl J., Knothe G., Munack A., et al., 2009: Comparison of exhaust emissions and their mutagenicity from the combustion of biodiesel, vegetable oil, gas-to-liquid and petrodiesel fuels. *Fuel*, 88, 1064-1069.

Krzyzanowski M, Kuna-Dibbert B, Schneider J, eds. Copenhagen: World Health Organization; 2005. Health Effects of Transport-Related Air Pollution.

Künzli, N., Kaiser, R, Medina, S, Studnicka, M., Chanel, O., Filliger, P., Herry, M., Horak, F., Puybonnieux-Texier, V., Quénel, P., Schneider, J., Seethaler, R., Vergnaud, J.-C., Sommer, H., 2000. Public-health impact of outdoor and traffic-related air pollution: a European assessment, *The Lancet* 356, 895-901.

Lance, D.; Andersson, J.: Emissions Performance of Pure Vegetable Oil in Two European Light Duty Vehicles. Society of Automotive Engineers, Warrendale, Pennsylvania, USA, paper no. 2004-01-1881, 2004.

Lapuerta M, Armas O, Rodríguez-Fernández J, 2008. Effect of biodiesel blends on diesel engine emissions. *Progress in Energy and Combustion Science* 34, 198-223.

Larsen J.C., Larsen P.B., 1998. Chemical carcinogens. In: Hester RE, Harrison RM, editors. *Air pollution and health*. Cambridge, UK: Royal Society of Chemistry; 1998. p. 33–56.

Lauer P., 2006: New findings on PM emission and composition for medium speed 4-stroke marine Diesel engines operating on Bio-Fuel. Proceedings of the 10th ETH Conference on Combustion Generated Nanoparticles, Zurich, Switzerland, August 2006.

Laurin, J.: Vegetable oil-based engine fuels. Proceedings of the 8th International symposium Motor Fuels 2008, Tatranske Matliare, Slovakia, 2008.

Lea-Langton A., 2008. Comparison of Particulate PAH Emissions for Diesel, Biodiesel and Cooking Oil using a Heavy Duty DI Diesel Engine.

SAE Technical Paper 2008-01-1811. Society of Automotive Engineers, Warrendale, PA, USA.

Lewtas J., 2007. Air pollution combustion emissions: Characterization of causative agents and mechanisms associated with cancer, reproductive, and cardiovascular effects. *Mutation Research* 636, 95–133.

Liati A., Dimopoulos-Eggenschwiler P., 2010: Characterization of particulate matter deposited in diesel particulate filters: Visual and analytical approach in macro-, micro- and nano-scales. *Combustion and Flame*, 157, 9, 1658-1670.

Machacon H.T.C., Shiga S., Karasawa T., Nakamura H., 2001: Performance and emission characteristics of a diesel engine fueled with coconut oil-diesel fuel blend. *Biomass and Bioenergy*, 20, 63-69.

Mauderly J. L., 1994: Toxicological and epidemiological evidence for health risks from inhaled engine emissions. *Environmental Health Perspectives*, 102, 165-171.

Mauderly J.L., 1997: Health issues concerning inhalation of petroleum diesel and biodiesel exhaust. In: *Plant Oils as Fuels: Pres. State of Sci. and Fut. Develop.* (Martini N, Schell J, eds).Berlin:Springer 1997, 92–103.

McClellan R.O., Hesterberg T.W., Wall J.C., 2012: Evaluation of carcinogenic hazard of diesel engine exhaust needs to consider revolutionary changes in diesel technology. *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, 63, 225-258.

McCormick R.L., Williams A., Ireland J., Brimhall M., Hayes R.R., 2006: Effects of Biodiesel Blends on Vehicle Emissions. Milestone Report NREL/MP-540-40554. National Renewable Energy Laboratory, Golden, Colorado, USA.

McEntee J.C., Ogneva-Himmelberger Y., 2008. Diesel particulate matter, lung cancer, and asthma incidences along major traffic corridors in MA, USA: A GIS analysis. *Health & Place* 14, 817-828.

Miguel A.H., Kirchstetter T.W., Harley R.A., 1998: On-Road Emissions of Particulate Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Black Carbon from Gasoline and Diesel Vehicles. *Environ. Sci. Technol.*, 32, 450-455.

OSHA (Occupational Safety and Health Administration, USA), <http://www.osha.gov/SLTC/dieselexhaust/>

OEHHA. [http://oehha.ca.gov/public\\_info/facts/dieselfacts.html](http://oehha.ca.gov/public_info/facts/dieselfacts.html)

Phuleria, H.C., et al., 2007. Roadside measurements of size-segregated particulate organic compounds near gasoline and diesel-dominated freeways in Los Angeles, CA. *Atmospheric Environment*, 41, 22, 4653–4671.

Policie ČR, 2014. Statistika nehodovosti. <http://www.policie.cz/clanek/statistika-nehodovosti-900835.aspx?q=Y2hudW09Mg%3d%3d> (14.4.2014)

Pospíšil M., Šebor G., Šimáček P., Mužíková Z., 2012: Nové trendy výroby biopaliv a jejich využití v dopravě. *Chemické Listy*, 106, 953-960.

Prateepchaikul G., Apichato T., 2003: Palm Oil as a Fuel for Agricultural Diesel Engines: Comparative Testing against Diesel Oil. *Songklanakarín Journal of Science and Technology*, 25, 3.

Pugazhivadivu, M.; Jeyachandran, K.: Investigations on the performance and exhaust emissions of a diesel engine using preheated waste frying oil as fuel. *Renewable Energy* 30 (2005) 2189–2202.

Puklová V., Lustigová M., Kazmarová H., Kotlík B., 2013: Ke vlivu znečištění ovzduší na úmrtnost v České Republice. *Hygiena*, 58(1), 5-10.

Qi D.H., Chen H., Geng L.M., Bian Y.Z., 2011: Effect of diethyl ether and ethanol additives on the combustion and emission characteristics of biodiesel-diesel blended fuel engine. *Renewable energy* 36, 1252-1258.

Ramadhass A.S., Jayaraj S.C., Muraleedharan C., 2004: Use of vegetable oils as I.C. engine fuels—A review. *Renewable Energy* 29, 727–742.

Ravindra K., Sokhi R., VanGrieken R., 2007: Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons: Source attribution, emission factors and regulation. *Atmospheric Environment*, 42, 2895-2921.

Reddy J.N.; Ramesh A., 2006: Parametric studies for improving the performance of a *Jatropha* oil-fuelled compression ignition engine. *Renewable Energy*, 31, 1994–2016.

Schroeder O., Bunker J., Munack A., Knothe G., Krahl J., 2013: Exhaust emissions and mutagenic effects of diesel fuel, biodiesel and biodiesel blends. *Fuel*, 103, 414-420.

Silverman, D.T., et al., 2012: The Diesel Exhaust in Miners Study: A Nested Case-Control Study of Lung Cancer and Diesel Exhaust. *J Natl Cancer Inst*, 104, 855-868.

Shah S.D., Ogunyoku T.A., Miller W., Cocker III D.R., 2005: On-Road Emissions Rates of PAH and n-alkane Compounds from Heavy-Duty Diesel Vehicles. *Environmental Science and Technology*, 39, 5276-5284.

Shi X., et al., 2006: Emission reduction potential of using ethanol–biodiesel–diesel fuel blend on a heavy-duty diesel engine. *Atmospheric Environment*, 40, 2567–2574.

Sorenson S., Mikkelsen S., 1995: Performance and Emissions of a 0.273 Liter Direct Injection Diesel Engine Fuelled with Neat Dimethyl Ether. SAE Technical Paper 950064.

Steiner S., Czerwinski J., Comte P., Popovicheva O., Kireeva E., Meller L., Heeb N., Mayer A., Fink A., Rothen-Rutishauer B., 2013: Comparison of the toxicity of diesel exhaust produced by bio- and fossil diesel combustion in human lung cells in vitro. *Atmospheric Environment*, 81, 380-388.

Steiner S., Heeb N.V., Czerwinski J., Comte P., Mayer A., Petri-Fink A., Rothen-Rutishauer B., 2014: Test-Methods on the Test-Bench: A Comparison of Complete Exhaust and Exhaust Particle Extracts for Genotoxicity/Mutagenicity Assessment. *Environmental Science and Technology*, 2014, v tisku (zveřejněno online 3.4.2014).

Szybist J.P., Song J., Alam M., Boehman A.L., 2007. Biodiesel combustion, emissions and emission control. *Fuel Processing Technology* 88, 7, 679-691.

Tat M.E., et al., 2000: The speed of sound and isentropic bulk modulus of biodiesel at 21 degrees C from atmospheric pressure to 35 MPa. *Journal of the American Oil Chemists Society*, 77, 285–289.

Thuncke K., et al., 2007: Mutagenität der Partikelemissionen eines mit Rapsol- und Dieselkraftstoff betriebenen Traktors, *Berichte aus dem TFZ 14, Technol.-und Forder-zentr. Bayern*, ISSN 1614-1008, Straubing, 2007.

Topinka J., Milcová A., Schmuczerová J., Mazač M., Pechout M., Vojtíšek M., 2012: Genotoxic potential of organic extracts from particle emissions of diesel and rapeseed oil powered engines. *Toxicology Letters*, 212, 11-17.

US EIA 2013. *International Energy Statistics*, United States Energy Information Administration, <http://www.eia.gov/cfapps/ipdbproject/IEDIndex3.cfm?tid=79&pid=79&aid=1>

US EPA (United States Environmental Protection Agency), 1993. *Provisional Guidance for Quantitative Risk Assessment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons*, EPA/600/R-93/089. Online at <http://cfpub.epa.gov/ncea/cfm/recorddisplay.cfm?deid=49732#Download>.

US EPA 2002: *Assessment and Standards Division (Office of Transportation and Air Quality of the US Environmental Protection*

Agency). A comprehensive analysis of biodiesel impacts on exhaust emissions, 2002; EPA420-P-02-001.

Verheye, T., DG ENV, ústní sdělení na jednání skupiny ERMES, Brusel, září 2013, a DeWilt, W., DG ENV, ústní sdělení na workshopu Alternative urban mobility, Berlín, listopad 2013.

Vojtíšek M., Allsop J.E., 2001: Development Of Heavy-Duty Diesel Portable, On-Board Mass Exhaust Emissions Monitoring System With NO<sub>x</sub>, CO<sub>2</sub> And Qualitative PM Capabilities. Society of Automotive Engineers (SAE) Technical Paper 2001-01-3641. SAE, Warrendale, Pennsylvania, USA.

Vojtíšek M., 2007a: Time-resolved Emissions Characteristics of Modern Passenger Vehicle Diesel Engines Powered by Heated Vegetable Oil. SAE Technical Paper 2007-24-0129. Society of Automotive Engineers, Warrendale, Pennsylvania, USA, 2007.

Vojtíšek M., Lanni T. R., 2007b: Real-time, on-road Measurements of Diesel Exhaust Aftertreatment Device PM Removal Efficiency. In: 11th ETH Conference on Combustion Generated Nanoparticles. ETH, Swiss Federal Institute of Technology. Zurich, Switzerland, 12-15 August 2007.

Vojtíšek M., Pechout M., Blažek J., Moc L., Hlavenka T., 2009. Effects of Current and Prior Operating Conditions on Particulate Matter Emissions from a Diesel Engine Operated on Heated Rapeseed Oil. SAE Technical Paper 2009-01-1913. Society of Automotive Engineers, Warrendale, PA, USA.

Vojtíšek M.; Czerwinski J.; Leníček J.; Sekyra M.; Topinka J., 2012: Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in exhaust emissions from diesel engines powered by rapeseed oil methylester and heated non-esterified rapeseed oil. Atmospheric Environment, 60, 253-261.

Weissenstephan standard, 2000. Qualitätsstandard für Rapsöl als Kraftstoff (RK-Qualitätsstandard). LTV-Arbeitskreis Dezentrale Pflanzenölgewinnung, Weihenstephan, Německo, 2000. <http://www.elsbett.com/fileadmin/elsbett/archiv/de/weihenstephan.pdf>, [http://journeytoforever.org/biodiesel\\_svostd.html](http://journeytoforever.org/biodiesel_svostd.html)

Zou L., Atkinson S., 2003. Characterising vehicle emissions from the burning of biodiesel made from vegetable oil. Environmental Technology 24:10, 1253-1260.



## Michal Vojtíšek, M.S., Ph.D.

\*1973 v Praze

Štěpánská 26, 110 00 Praha 1, tel. 774 262 854, michal.vojtisek@fs.cvut.cz

### Vzdělání:

- **Ph.D., strojn $\acute$  inženýrství**, obor Konstrukce strojů a zařízení. Katedra vozidel a motorů, Fakulta strojn $\acute$ , Technick $\acute$  univerzita v Liberci, 2010
- **M.S., Zdroje Energie** (Master of Science in Energy Resources), School of Engineering, University of Pittsburgh, Pittsburgh, USA, 2000
- **B.A., (1) matematika a informatika, (2) ekonomika a management**, Warren Wilson College, Asheville, North Carolina, USA, 1995

### Přehled hlavních zaměstnání od r. 1996:

- Fakulta strojn $\acute$ , Česk $\acute$  vysok $\acute$  učen $\acute$  technick $\acute$  v Praze. (od r. 2011 strojn $\acute$  inženýr ve výzkumu a vývoji, od r. 2012 odborný asistent)
- Od 2007: Katedra vozidel a motorů, Technick $\acute$  univerzita v Liberci. (2007-2010 vedoucí laboratoře spalovac $\acute$ ch motorů, 2007-2010 vědeckotechnick $\acute$  pracovník, od r. 2011 odborný asistent a vědecký pracovník)
- 2006: Vědecký pracovník. Konstrukce pojízdn $\acute$  laboratoře pro měření koncentrace škodlivých látek. Atmospheric Sciences Research Center, State University of New York (SUNY), Albany, New York, USA.
- 2005-2007: Dopravn $\acute$  inženýr a inženýr životn $\acute$ ho prostředí. Hodnocení vlivu dopravy na kvalitu ovzduší. Konheim & Ketcham, Brooklyn, New York, USA.
- 2000-2005: Vedoucí vědecký pracovník. Měření emisí za provozu a vývoj a výroba zařízení pro měření emisí za provozu. Clean Air Technologies, Buffalo, New York, USA.
- 2000: Graduate Fellow. Department of Chemical and Petroleum Engineering, University of Pittsburgh, Pittsburgh, Pennsylvania, USA.
- 1996-1999: Asistent při výzkumu. Výzkum stlačen $\acute$ ho zemn $\acute$ ho plynu jako paliva pro autobusy. Department of Chemical and Petroleum Engineering, University of Pittsburgh, Pittsburgh, Pennsylvania, USA.

### **Vedoucí role v projektech:**

- Inovativní metody monitorování toxicity výfukových plynů naftových motorů v podmínkách městského provozu. EU program LIFE+, projekt LIFE10 ENV/CZ/651 – MEDETOX, 2011-2016. Spoluřešitel. (rozpočet 598 tis. EUR)
- Optimalizace spalování rostlinných olejů ve vznětových motorech. GAČR 101/01/1717, 2008-2010. Řešitel. (rozpočet 1,7 mil. Kč)
- Metodika kvantifikace a vyhodnocení environmentálních a bezpečnostních vlivů dopravy. Ministerstvo dopravy ČR, CG912-058-520, 2009-2010. Spoluřešitel. (rozpočet 0,6 mil. Kč)
- Development of Portable, On-board Fourier-transform Infra-Red Spectrometer for Measurement of Real-World Regulated and Unregulated Gaseous Emissions. New York State Energy Research and Development Authority (NYSERDA), New York, USA, 2004-2005, řešitel. (rozpočet 300 tis. USD)
- Vedoucí vědecký pracovník společnosti Clean Air Technologies, Buffalo, New York, USA, 2000-2005 – různé veřejné a neveřejné zakázky (cca 2 mil. USD)
- Vývoj přenosných palubních zařízení pro měření emisí ze spalovacích motorů (PEMS) od roku 1996, první komerčně vyráběný systém na světě od r. 1999, 2 patenty USA, obrat přes 2 mil. USD

### **Vybraná ocenění:**

- Cena za Zásluhy o výzkum (Derieux Award for Meritorious Research), Akademie věd státu Severní Karolíny (North Carolina Academy of Sciences), USA, 1995.
- V roce 1995 přijat do Sigma Xi (společnost pro vědecký výzkum), v r. 1998 Air and Waste Management Association, v r. 2000 Newyorské akademie věd. Od r. 2000 členem Society of Automotive Engineers.
- Cena Society of Automotive Engineers Excellence in Oral Presentation Award, 2009.

### **Publikace a citace**

- 7 impaktovaných publikací dle Web of Science (WoS)
- 2 udělené patenty USA
- 14 publikací Society of Automotive Engineers Technical paper series
- více než 100 ostatních publikací a výstupů (včetně 78 dle RIV 2007-2012)
- Citace bez autocitací k 12.5.2014: 63 dle WoS, 101 dle Scopus, 30 dle databáze patentového úřadu USA (USPTO)