

IV.9 LÁTKY BEZ IMISNÍHO LIMITU

IV.9.1 Tělavé organické látky

Tělavé organické látky (VOC) hrají důležitou úlohu v chemii ovzduší, a tedy i v oxidační síle atmosféry, což ovlivňuje stav a kvalitu ovzduší. Spolu s oxidy dusíku se VOC významně podílí na procesu tvorby přízemního ozonu a dalších fotooxidačních znečišťujících látek. Přeměny a odbourávání VOC zpravidla začínají reakcí s hydroxylovým radikálem (Viden 2005). Podle zákona o ochraně ovzduší je tělavou organickou látkou jakákoli organická sloučenina nebo směs organických sloučenin, s výjimkou metanu, která má při 20 °C tlak par 0,01 kPa nebo více, nebo má odpovídající tělavost za konkrétních podmínek jejího použití. Vzhledem k rozsahu různě dlouhé reaktivity jednotlivých VOC a jejich množství nebyl u těchto látek stanoven imisní limit.

Monitoring VOC byl do programu EMEP zařazen na základě rozhodnutí EMEP Workshop on Measurements of Hydrocarbons/VOC v Lindau 1989 (EMEP 1990). Vlastní měření bylo na Národní atmosférické observatoři (NAO) Košetice zahájeno v průběhu roku 1992, o tři roky později jej pak doplnilo identické měření na stanici Praha-Libuš. V rámci EMEP byl zpočátku monitoring realizován na pěti stanicích, ale v průběhu 20 let se počet stanic i rozsah měřených uhlovodíků několikrát změnil. Na NAO Košetice se podařilo udržet homogenní řadu měření až do současnosti. Od roku 2011 je NAO Košetice zapojena do projektu ACTRIS, realizovaného v rámci EU 7th Framework Programme INFRA-2010-1-1.1.16: Research Infrastructures for Atmospheric Research. Na tento projekt navázal nástupnický projekt ACTRIS-2 pod H2020-INFRAIA-20142015, realizovaný v období 5/2015–4/2019. Problematika VOC je řešena v pracovní skupině Trace gases networking: Volatile organic carbon and nitrogen oxides s cílem zkvalitnit a harmonizovat měření VOC v Evropě.

V rámci projektu jsou vyvíjeny standardní operační postupy a testovány nejlepší měřicí techniky pro zajištění kvality. Laboratoř ČHMÚ se pravidelně účastní round robin testu, kde v oblasti vlastní analýzy VOC výsledky potvrzují, že laboratoř vyhovuje doporučeným parametrům GC-systému a splňuje u většiny látek požadované nejistoty jak ve standardech, tak v reálných vzorcích. Průměrné roční koncentrace většiny VOC na stanicích NAO Košetice i Praha 4-Libuš vykazují během 25 let monitoringu statisticky významný sestupný trend,

IV.9 POLLUTANTS WITHOUT SET LIMIT VALUES

IV.9.1 Volatile organic compounds

Volatile organic compounds (VOCs) play an important role in atmospheric chemistry and thus in the oxidation strength of the atmosphere, affecting the condition and quality of the air. Together with nitrogen oxides, VOCs play an important role in the process of formation of tropospheric ozone and other photo-oxidation pollutants. Conversion and decomposition of VOCs is usually initiated by reaction with a hydroxyl radical (Viden 2005). According to the Air Protection Act, a volatile organic compound is any organic compound or mixture of organic compounds, with the exception of methane, that has a vapour pressure of 0.01 kPa at 20 °C or has corresponding volatility under the specific conditions of its use. Because of the range of variously long reactivities of various VOC and their amounts, pollution limit levels were not established for these substances.

Monitoring of VOCs was included in the EMEP programme on the basis of a decision by the EMEP Workshop on Measurements of Hydrocarbons/VOCs in Lindau in 1989 (EMEP 1990). Regular measurement at the National Atmospheric Observatory Košetice (NAO Košetice) was launched during 1992 and three years later it was supplemented by the identical measurement at the Praha-Libuš station. In the framework of EMEP, initially measurements were made at five stations; however, over 20 years the number of stations and range of measured hydrocarbons has changed several times. A homogeneous series of measurements has well been maintained at NAO Košetice until now. Since 2011, NAO Košetice has been involved in the ACTRIS project, carried out in the context of the EU 7th Framework Programme INFRA-2010-1-1.1.16: Research Infrastructures for Atmospheric Research. The successor project ACTRIS-2 under H2020INFRAIA-20142015 followed on from this project and is being implemented in the May 2015–April 2019 period. The subject of VOCs is part of the work of the Trace gases networking working group: Volatile organic carbon and nitrogen oxides, in an attempt to improve and harmonise VOC measurements in Europe.

In the framework of the project, standard operational procedures are being developed and the best measuring techniques for ensuring quality are being tested. The CHMI laboratory regularly participates in a round robin test, where the results of the analyses of VOCs confirmed that the laboratory complies with the recommended parameters of the GC system and meet the required

IV.9 KVALITA OVZDUŠÍ V ČESKÉ REPUBLICE – LÁTKY BEZ IMISNÍHO LIMITU
IV.9 AIR QUALITY IN THE CZECH REPUBLIC – POLLUTANTS WITHOUT SET LIMIT VALUES

Tab. IV.9.1.1 Stanice s průměrnými ročními koncentracemi VOC v ovzduší
Tab. IV.9.1.1 Stations with average annual concentrations of VOC in the ambient air

Těkavá organická látka Volatile organic compound		Roční průměr / Annual average [$\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$]									
		Košetice					Praha 4-Libuš				
		1995	2000	2005	2010	2017	1995	2000	2005	2010	2017
Alkany	Etan	2.33	1.83	2.08	2.53	2.19	3.62	2.75	2.43	1.94	1.75
	Propan	1.80	1.28	1.21	1.28	1.01	2.15	1.71	1.65	1.82	1.01
	Butan	1.16	0.76	0.60	0.71	0.47	1.76	1.35	1.02	1.15	0.62
	2-methylpropan	0.68	0.61	0.37	0.47	0.29	1.14	0.80	0.80	1.03	0.49
	Pentan		0.39	0.29	0.35	0.20	1.21	0.79	0.52	1.74	0.27
	2+3 - methylpentan		0.05	0.03	0.06	0.14	0.90	0.83	0.47	0.31	0.20
	Hexan		0.17	0.09	0.11	0.08	0.60	0.41	0.16	0.18	0.14
	Heptan		0.05	0.03	0.06	0.08	0.30	0.14	0.07	0.14	0.10
Alkeny	Oktan		0.05	0.02	0.05	0.17		0.12	0.06	0.09	0.18
	Eten	1.28	0.82	0.78	0.55	0.77	2.52	1.69	1.32	0.45	0.83
	Propen	0.32	0.21	0.15	0.16	0.17	0.68	0.45	0.34	0.30	0.21
	suma Buteny		0.20	0.14	0.20	0.34	0.87	0.51	0.42	0.38	0.43
	suma Penteny		0.05	0.05	0.07	0.06		0.26	0.27	0.14	0.08
Aromatické uhlovodíky Aromatic hydrocarbons	Isopren	0.14	0.11	0.09	0.13	0.28		0.34	0.38	0.47	0.50
	Benzen	1.04	0.74	0.42	0.58	0.56	1.51	1.20	0.62	0.72	0.55
	Toluen	0.99	0.6	0.31	0.40	0.31	2.07	1.63	0.86	0.94	0.52
	Ethylbenzen		0.12	0.06	0.06	0.32	0.42	0.37	0.19	0.18	0.39
	m,p-Xylen	1.28	0.82	0.78	0.55	0.39	1.42	0.92	0.55	0.57	0.47
	o-Xylen		0.10	0.05	0.04	0.31		0.33	0.16	0.14	0.34

který reflektuje pokles emisí VOC jak v ČR, tak v celém středoevropském prostoru (tab. IV.9.1.1). Trend koncentrací etanu je mnohem výraznější na předměstské stanici Praha 4-Libuš než na pozadové NAO Košetice. Výjimkou je pouze isopren, který je přírodního původu (je emitován listnatými stromy) a na obou stanicích vykazuje vzestupný trend. Obecně lze konstatovat, že koncentrace hlavních VOC byly v 90. letech minulého století na předměstské úrovni o cca 150–200 % vyšší než na pozadové stanici. V poslední dekádě se rozdíly mezi oběma stanicemi výrazně zmenšují.

Výsledky získané v roce 2017 nijak nevybočují z dlouhodobých trendů (tab. IV.9.1.1). Roční chod většiny VOC reflektuje emisní úrovně, tedy maximální hodnoty v zimě a minima v létě, pouze u isoprenu je tomu naopak (obr. IV.9.1.1).

Z aktuální zprávy o měření VOC v rámci EMEP (Solberg et al. 2017) vyplývá, že koncentrace VOC v regionálním měřítku kontinuálně klesají a reflektují tak sestupný trend emisí. Úroveň koncentrací na NAO Košetice je srovnatelná s německými,

uncertainty values for all the substances in both standards and real samples. The average annual VOC concentrations at the NAO Košetice and the Praha 4-Libuš stations over 25 years of monitoring exhibit a statistically significant decreasing trend reflecting the decrease in VOC emissions both in the Czech Republic and also in the entire European area (Tab. IV.9.1.1). The trend in ethane concentrations is much stronger at the suburban station of Praha 4-Libuš than at the background NAO Košetice. The only exception is isoprene which is of natural origin (emitted by broad-leaved trees), which exhibited an increasing trend at both stations. In general, it can be stated that the concentrations of the main VOCs at the suburban levels in the 1990's were approx. 150–200% higher than at the background station. The differences between the two stations have decreased substantially in the past decade.

The results obtained in 2017 do not in any way deviate from the long-term trends (Tab. IV.9.1.1). The annual variation in most VOC concentrations reflects the emission levels and thus maximum values in the winter and minima in the summer; the situation is the opposite only for isoprene (Fig. IV.9.1.1).

švýcarskými a francouzskými stanicemi. U etanu je česká stanice dlouhodobě charakterizována nižšími ročními průměry. U většiny VOC jsou naměřené hodnoty v zimě obvykle velmi podobné německým stanicím, zatímco v létě jsou u hodnoty na NAO Košetice mírně nižší.

Ženevský protokol o redukci emisí VOC a jejich transhraničním přenosu byl přijat v listopadu 1991 a vstoupil v platnost v září 1997 (UN-ECE 1991). Protokol obsahoval tři možnosti redukce VOC:

1. 30% redukce emisí VOC do roku 1999, přičemž jako základ byly použity roky 1984 a 1990;
2. Stejná redukce jako v bodě (1) a zajistit, aby celkové národní emise 1999 nepřesáhly úroveň roku 1988;
3. Kde emise 1988 nepřekračují stanovené limity, mohou státy přijmout jako emisní strop úroveň roku 1999.

V roce 1999 byl přijat Göteborgský protokol ke zmírnění acidifikace, eutrofizace a dopadů přízemního ozonu, který vstoupil v platnost 17. května 2005 (UN-ECE 1999). Protokol obsahuje emisní stropy pro rok 2010 pro čtyři polutanty včetně VOC. Podle protokolu měly být evropské emise VOC sníženy alespoň o 40 % proti roku 1990. ČR, podobně jako většina středoevropských zemí (s výjimkou Polska), tento limit splnila – emise VOC v ČR období 1990–2010 poklesly o 51 % (EEA 2013b).

Emise těkavých organických látek

Chemické produkty obsahující VOC jsou používány v celé řadě aplikací v domácnostech i průmyslu jako čisticí prostředky, rozpouštědla a odmašťovadla. Mohou být součástí barev, laků, lepidel a farmaceutických přípravků. Uvolňují se při skladování a použití ropných produktů. VOC vznikají také při nedokonalém spalování.

Největší množství emisí VOC vzniklo v roce 2016 v sektoru 1A4bi – Lokální vytápění domácností (46,8 %). Podíl dopravy včetně odparů z palivového systému vozidel činil 7,5 %. Významné zdroje emisí VOC v ČR se nacházejí v sektoru užití a aplikace organických rozpouštědel (NFR 2D3), který se na znečištění ovzduší těmito látkami podílel 33,9 %. Do tohoto sektoru spadají činnosti 2D3a – Použití rozpouštědel v domácnostech (5,0 %), 2D3d – Aplikace nátěrových hmot (14,7 %), 2D3e – Odmašťování (3,6 %), 2D3f – Chemické čištění (0,03 %), 2D3g – Výroba a zpracování chemických produktů (5,2 %), 2D3h – Tiskárenský průmysl (1,8 %) a 2D3i – Ostatní použití rozpouštědel (3,6 %). Část těchto emisí je do ovzduší

It follows from the current report on VOC measurements in the context of EMEP (Solberg et al. 2017) that the VOC concentrations continuously decrease on a regional scale and thus reflect the decreasing trend in emissions. The concentration level at NAO Košetice is comparable with those at the German, Swiss and French stations. The Czech station has long been characterised by lower annual average ethane concentrations. For most VOCs the concentrations measured in the winter are usually similar to those at German stations, while the values at NAO Košetice are slightly lower in the summer.

The Geneva Protocol concerning the Control of Emissions of Volatile Organic Compounds or their Transboundary Transmission was adopted in November of 1991 and came into effect in September of 1997 (UN-ECE 1991). The Protocol contained three options for reducing VOCs:

1. 30% reduction in VOC emissions by 1999, where the base values were those for 1984 and 1990;
2. the same reduction as under (1) and the provision that the overall national emissions in 1999 do not exceed the 1988 level;
3. where 1988 emissions did not exceed the set limits, countries could adopt the 1999 level as the emission ceiling.

In 1999, the Göteborg Protocol to Abate Acidification, Eutrophication and Ground-level Ozone was adopted and it came into effect on 17 May 2005 (UN-ECE 1999). The Protocol contains the emission ceilings for 2010 for four pollutants including VOCs. According to the Protocol, European VOC emissions were to be reduced by at least 40% compared to 1990. The Czech Republic, similarly to most Central European countries (except Poland), has fulfilled this limit – VOC emissions in the Czech Republic decreased by 51% in the 1990–2010 period (EEA 2013b).

Emissions of volatile organic compounds

Chemical products containing VOCs are used in a wide range of applications in households and industry as cleaning agents, solvents and degreasing agents. They can find use as components of coatings, varnishes, adhesives and pharmaceutical products. VOCs are released during the storage and use of petroleum products. They are also formed in incomplete combustion.

In 2016, the largest amount of VOC emissions originated from the sector 1A4bi – Residential: Stationary (46.8%). The share of transport including releases from the vehicle fuel systems reached 7.5%. Significant amounts of VOC emissions in the CR originate from the sector of the use and application of organic solvents (NFR 2D3) which

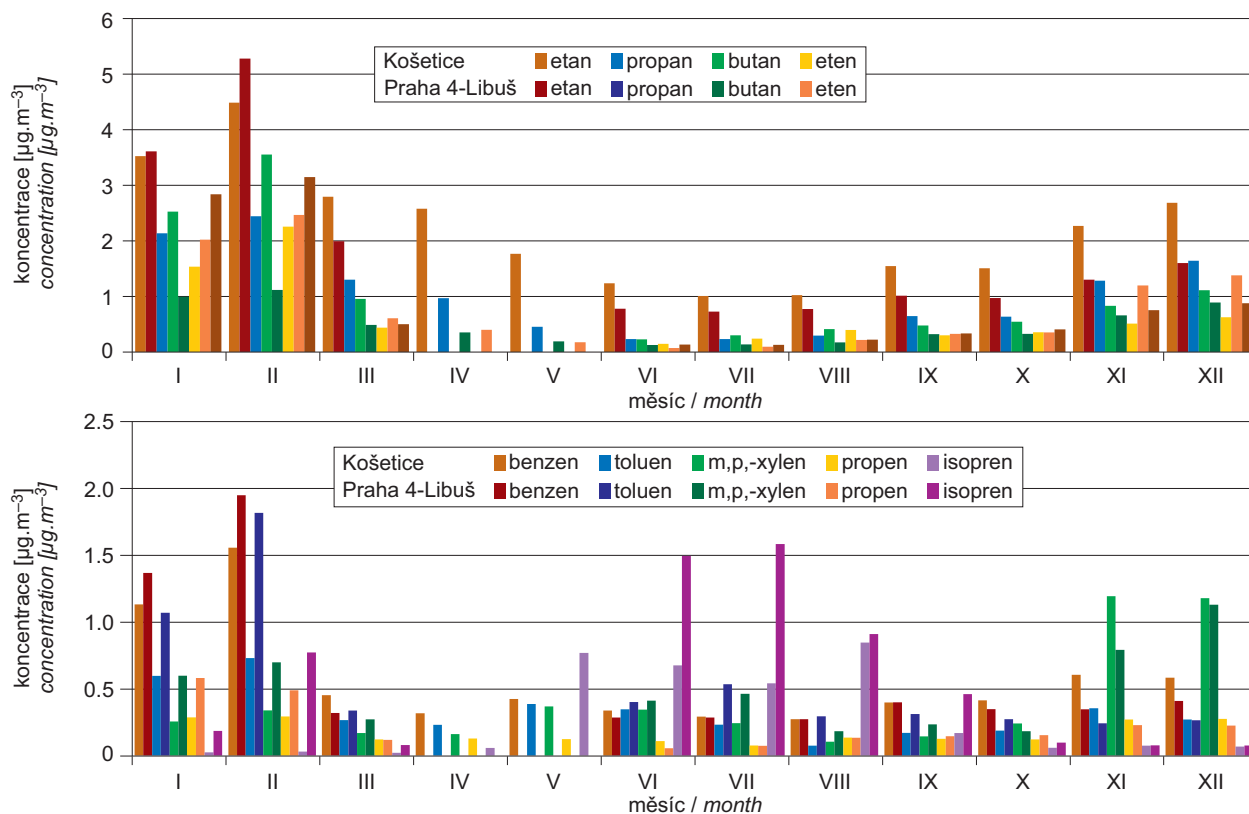
vnášena řízeně, ale velká část jich uniká do ovzduší ve formě fugitivních emisí, jejichž omezování je obtížné (obr. IV.9.1.2).

Celkové emise VOC měly v období let 2008–2016 klesající trend (obr. IV.9.1.3), který byl způsoben aplikací produktů s nižším obsahem těkavých organických látek, např. vodou ředitelných barev nebo práškových plastů. U maloobchodních balení nátěrových hmot je uplatňována legislativní regulace, omezující maximální obsah rozpouštědel v produktech dodávaných na trh. Vlivem neustálé obnovy vozového parku dochází i k průběžnému snižování emisí VOC z dopravy.

contributed by 33.9% to pollution of the air by these substances. This sector encompasses activities 2D3a – Domestic solvent use including fungicides (5.0%), 2D3d – Coating applications (14.7%), 2D3e – Degreasing (3.6%), 2D3f – Dry cleaning (0.03%), 2D3g – Chemical products (5.2%), 2D3h – Printing (1.8%) and 2D3i – Other solvent use (3.6%). Some of these emissions are released into the air in a controlled manner, but a substantial part of them escape into the air in the form of fugitive emissions, which are difficult to control (Fig. IV.9.1.2).

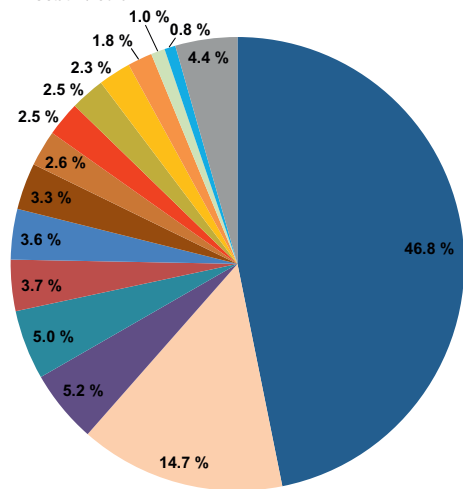
Total VOC emissions in the 2008–2016 period exhibited a decreasing trend (Fig. IV.9.1.3), caused by the use of products with lower volatile organic compound contents, e.g. water-based coatings and plastic powders. Legislative regulations apply to retail packaging of coatings, limiting the maximum solvent contents in products placed on the market. The constant renewal of the vehicle fleet is leading to a continuous reduction in VOC emissions from transport.

IV.9 KVALITA OVZDUŠÍ V ČESKÉ REPUBLICE – LÁTKY BEZ IMISNÍHO LIMITU
IV.9 AIR QUALITY IN THE CZECH REPUBLIC – POLLUTANTS WITHOUT SET LIMIT VALUES

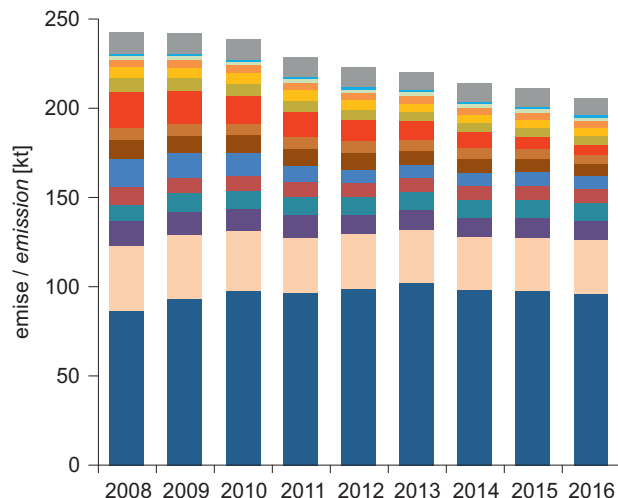


Obr. IV.9.1.1 Roční chod průměrných měsíčních koncentrací VOC, 2017
Fig. IV.9.1.1 Annual course of average monthly concentrations of VOC, 2017

- 1A4bi – Lokální vytápění domácností / Residential: Stationary
- 2D3d – Aplikace nátěrových hmot / Coating applications
- 2D3g – Výroba a zpracování chemických produktů / Chemical products
- 2D3a – Použití rozpouštědel v domácnostech / Domestic solvent use including fungicides
- 2D3i – Ostatní použití rozpouštědel / Other solvent use
- 2D3e – Odmašťování / Degreasing
- 1B1a – Fugitivní emise z pevných paliv: Těžba a manipulace s uhlím / Fugitive emission from solid fuels: Coal mining and handling
- 1A3bv – Silniční doprava: Odpařování benzínu / Road transport: Gasoline evaporation
- 1A3bi – Silniční doprava: Osobní automobily / Road transport: Passenger cars
- 5A – Biologické zpracování odpadů – Skládkování / Biological treatment of waste – Solid waste disposal on land
- 1A1a – Veřejná energetika a výroba tepla / Public electricity and heat production
- 2D3h – Tiskárenský průmysl / Printing
- 1A4cii – Zemědělství, lesnictví, rybolov: Nesilniční vozidla a ostatní stroje / Agriculture, Forestry, Fishing: Off-road vehicles and other machinery
- 1A4ai – Služby / instituce: Stacionární spalovací zdroje / Commercial/institutional: Stationary
- Ostatní / Other



Obr. IV.9.1.2 Podíl sektorů NFR na celkových emisích VOC, 2016
Fig. IV.9.1.2 Total emissions of VOC sorted out by NFR sectors, 2016



Obr. IV.9.1.3 Vývoj celkových emisí VOC, 2008–2016
Fig. IV.9.1.3 The development of VOC total emissions, 2008–2016