Univerzita Pardubice

Dopravní fakulta Jana Pernera

Tuhé částice ve výfukových plynech

Filip Šmíd

Bakalářská práce

2009

Univerzita Pardubice Dopravní fakulta Jana Pernera Katedra dopravních prostředků a diagnostiky Akademický rok: 2008/2009

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení:	Filip ŠMÍD
Studijní program:	B3709 Dopravní technologie a spoje
Studijní obor:	Provozní spo- lehlivost dopravních prostředků a infrastruktury-Ochrana životního prostředí v dopravě

Název tématu:

Tuhé částice ve výfukových plynech

Zásady pro vypracování:

1) Vypracujte přehled současného stavu poznatků o možnostech studia tuhých částic ve výfukových plynech a o významu dopravy jako jednoho z nejvýznamnějších zdrojů těchto částic v ovzduší. 2) Navrhněte metodiku odběru vzorků. 3) Zabezpečte odběr vzorků tuhých částic.
 4) Seznamte se s principy a metodikou použitých experimentálních metod (zaměřte se na světelnou mikroskopii, rastrovací elektronovou mikroskopii a energiově disperzní mikroanalýzu).
 5) Proveďte laboratorní zkoušky a zhotovte fotodokumentaci. 6) Výsledky experimentálních prací vyhodnoťte a interpretujte, závěry zpracujte ve formě doporučení pro uživatele v praxi.

Rozsah grafických prací: Rozsah pracovní zprávy: Forma zpracování bakalářské práce: tištěná

Seznam odborné literatury:

1)JANDA, Ρ. Nové mikroskopické analya tické techniky: mikroskopie rastrovací sondou. [online].[cit. 2008-12-04]. Dostupné na WWW: < http://www.njh.cz/seminare/457865/1270587>. 2)Elektronová mikroskopie pro biology. [online]. [cit. 2008-12-04]. Dostupné z WWW < http://www.paru.cas.cz/lem/book/Podkap/7.0.html>. 3)Výzkumné zprávy. [online]. [cit. 2008-12-28]. Dostupné z WWW: <http://szp.cdv.cz/show.php?file=download>: JEDLIČKA, J., ADA-MEC, V., DOSTÁL, I., DUFEK, J., FENCL, I., KAPLANOVÁ, B., MARKOVÁ, P., SMÉKAL, P. Studie o vývoji dopravy z hlediska životního prostředí v České republice za rok 2006. Brno: CDV, 2007. 132 s. ADAMEC, V., HUZLÍK, J., LIČBINSKÝ, R., DUFEK, J., JEDLIČKA, J., PROVALILOVÁ, I., ADAMCOVÁ, M., JÍCHA, M., KATOLICKÝ, J., POSPÍŠIL, J., BENCKO, V., PETANOVÁ, J., NOVOTNÝ, L. Prašnost dopravy a její vlivy na imisní zatížení ovzduší suspendovanými částicemi (Výroční zpráva projektu VaV 1F54H/098/520 za rok 2007). Brno: CDV, 2008. 110 s. ADAMEC, V., HUZLÍK, J., LIČBINSKÝ, R. Pevné částice produkované dopravou (Závěrečná zpráva projektu COST 1P04OC633.003). Brno: CDV, 2008. 35 s.

Vedoucí bakalářské práce:

doc. RNDr. Jaroslava Machalíková, CSc. Katedra dopravních prostředků a diagnostiky

Datum zadání bakalářské práce: Termín odevzdání bakalářské práce: 1. června 2009

20. února 2009

ult

prof. Ing. Bohumil Culek, CSc. děkan

L.S.

111 doc. Ing. Miroslav Tesař, CSc

vedoucí katedry

dne

Prohlašuji:

Tuto práci jsem vypracoval samostatně. Veškeré literární prameny a informace, které jsem v práci využil, jsou uvedeny v seznamu použité literatury.

Byl jsem seznámen s tím, že se na moji práci vztahují práva a povinnosti vyplývající ze zákona č. 121/2000 Sb., autorský zákon, zejména se skutečností, že Univerzita Pardubice má právo na uzavření licenční smlouvy o užití této práce jako školního díla podle § 60 odst. 1 autorského zákona, a s tím, že pokud dojde k užití této práce mnou nebo bude poskytnuta licence o užití jinému subjektu, je Univerzita Pardubice oprávněna ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které na vytvoření díla vynaložila, a to podle okolností až do jejich skutečné výše.

Souhlasím s prezenčním zpřístupněním své práce v Univerzitní knihovně.

V Pardubicích dne 1. 6. 2009

Filip Šmíd

SOUHRN

V práci jsou popsány metody odběru tuhých částic, stanovení jejich složeni, zkoumání transportu v ovzduší a jejich negativní účinky na lidský organismus. Jsou zde uvedeny výsledky odběru částic ze spalovacích motorů dvou automobilů a jejich následné vyhodnocování s využitím odběrových přístrojů pomocí speciálních experimentálních metod.

KLÍČOVÁ SLOVA

tuhé částice, emise, tepelné spalovací motory, výfukové plyny, částice v ovzduší

TITLE

Particulate matters in exhaust fumes

ABSTRACT

In my work I am describing methods of particulate matters withdrawal, determining their constitution, examining their dispersion in atmosphere and their negative effects on human organism. I am introducing conclusions of taking exhaust fumes samples from two internal combustion engines of two different vehicles and their sub sequential evaluation using extraction equipment and with help of special experimental methods.

KEYWORDS

Particulate matters, thermal combustion engines, exhaust fumes, particulate in atmosphere

Poděkování

Rád bych poděkoval všem, kteří mi pomáhali při tvorbě této práce a podíleli se na experimentech, zejména doc. Ing. Jaromíře Chýlkové, CSc., doc. Ing. Vladimíru Adamcovi, CSc. a Ing. Pavlu Svobodovi. Děkuji také vedoucí mé práce paní doc. RNDr. Jaroslavě Machalíkové, CSc. za poskytnutí odborné pomoci a věnování jejího času.

1. Úvod	8
2. Cíl práce	9
3. Teoretická část	10
3.1 Složení automobilových emisí	10
3.2 Moderní motory s filtrem pevných částic	11
3.2.1 Druhy filtrů pevných částic	12
3.3 Rozdělení velikosti částic	14
3.4 Vznik částic jemných frakcí	15
3.5 Hodnocení koncentrací	16
3.6 Chemické složení částic	16
3.7 Metoda výpočtu emisního toku ze spalovacích procesů v dopravě	17
3.8 Mechanismus opouštění povrchu	18
3.8.1 Resuspenze částic	18
3.8.2 Silové působení na částice	19
3.8.3 Mezní rychlost resuspenze	20
3.9 Částice ve vnitřním prostředí dopravních prostředků	21
3.9.1 Koncentrace PM v pohybujícím se automobilu	22
3.10 Principy použitých experimentálních metod	23
3.10.1 Světelná mikroskopie	23
3.10.2 Mikroskopie rastrovací sondou	24
l. Experimentální část	26
4.1 Sledované dopravní prostředky	26
4.2 Aparatura pro odběr vzorků	27
4.3 Osobní odběrové čerpadlo AirChek	29
4.4 Provedené experimentální práce, jejich výsledky a interpretace	30
4.4.1 Pozorování na světelném mikroskopu	30
4.4.2 Pozorování na rastrovacím elektronovém mikroskopu a energiově	
disperzní analýza	31
4.4.2 A Analýza filtrů dodaných z CDV	32
4.4.2 B Analýza papírové filtrační vložky	37
4.4.2 C Analýza filtrů z vozidla Tatra, odběr aparaturou AirChek	40
4.4.2 D Analýza filtrů z vozidla Tatra, odběr aparaturou vlastní konstrukce	44
4.4.2 E Analýza filtrů z vozidla Peugeot, odběr aparaturou AirChek	49
4.4.3 Dílčí závěr	52
5. Závěr	53

1 Úvod

Emise z jednotlivých druhů dopravy vytvářejí složitou směs po stránce kvalitativní i kvantitativní. Složení těchto emisí je různorodé, je výsledkem časové a prostorové distribuce vstupů a zdrojů. Lidé, zejména ti, kteří žijí v městském prostředí, jsou vystaveni znečištěnému ovzduší, které vstupuje do dýchacího ústrojí a škodliviny v něm obsažené mají významný vliv na zdraví. Problémem jsou především koncentrace tuhých částic (PM), které nejenom v České republice, ale i v řadě vyspělých evropských států překračují legislativou předepsané hodnoty.

Tuhé částice představují velmi složitou heterogenní směs z hlediska chemického složení a velikosti částic; prokazatelně negativně působí na zdraví člověka. Dlouhodobá expozice těmto částicím může představovat změny v imunitním systému, zkracovat délku života vlivem onemocněním srdce a plic aj.. Nejvíce ohroženou skupinou jsou především děti žijící v prostředí blízko zdroje těchto částic, a to nejčastěji v příměstských aglomeracích. Zdravotní dopady nejsou závislé jenom na typu škodliviny, ale také na velikosti, délce a frekvence expozice. V poslední době se hodnocení zdravotních rizik soustřeďuje na účinky tuhých částic, kde zejména u citlivých jedinců mohou vyvolat negativní účinky i nízké koncentrace PM.

Cíl práce

Cílem této práce je podat celkový přehled o problematice tuhých částic v ovzduší, především pak ve výfukových plynech, vzájemných závislostech na jejich velikosti a chemickém složení v důsledku negativních vlivů na zdraví člověka. V práci jsou uvedena možná preventivní opatření sloužící k eliminaci PM. Dále je zde podán přehled o současných poznatcích studia PM a metodách jejich pozorování.

Nejvýznamnějším cílem byla identifikace PM produkovaných dopravou a provedení vstupních experimentálních prací při studiu morfologie a chemického složení částic.

3. Teoretická část

3.1 Složení automobilových emisí

Znečištěné ovzduší ve městech způsobené dopravou má významný vliv na zdraví lidí i na stav složek životního prostředí. Ve městech má ovzduší podobné účinky jako cigaretový kouř. Látky, které jsou součásti směsi výfukových plynů, mohou způsobit celou řadu vážných zdravotních komplikací. Složení směsí je závislé na druhu paliva, typu a stavu motoru a zejména na užití zařízení na snížení emisí (částicové filtry u dieselových motorů a katalyzátory u benzinových motorů). Citlivějšími skupinami na expozici výfukovým plynům jsou zejména staří lidé a děti, dále pak osoby se srdečními nebo dýchacími chorobami.

Automobilové emise obsahují především tyto látky:

- oxid uhelnatý (CO) blokuje přenos kyslíku krví
- **oxidy dusíku (NO_x)** některé z nich způsobují již při malých koncentracích pocit dušení a nucení ke kašli, zvyšují pravděpodobnost onemocnění dýchacích cest
- uhlovodíky (HC) uhlovodíky dráždí sliznici a oči, některé skupiny uhlovodíků mohou být karcinogenní
- **tuhé částice**¹ (**PM**) představují nebezpečí pro dýchací cesty a krevní oběh
- **oxid uhličitý** (**CO**₂) sice přímo neškodí zdraví člověka, ale přispívá k tvorbě skleníkového efektu, který je považován za příčinu klimatických změn na Zemi
- oxid siřičitý (SO₂) vstřebává se v horních cestách dýchacích; automobilové emise obsahují sice jen malé množství SO₂, ale může násobit efekt dalších látek
- přízemní ozón (O₃) chemickými reakcemi výfukových plynů za účasti slunečního záření vzniká fotochemický smog, který kromě dalších škodlivých látek obsahuje i ozón ten je pro člověka jedovatý a např. snižuje schopnost plic vykonávat normální funkce
- polycyklické aromatické uhlovodíky (PAU) mnohé z nich jsou mutagenní a karcinogenní¹
- **aldehydy** jsou vstřebávány v dýchacím ústrojí, dráždí oči, sliznice, způsobují poruchy dýchání, kašel, nevolnost, astma, kožní alergie, zvyšují riziko rakoviny a leukémie
- olovo (Pb) olovnatý benzín byl v ČR od 1.1.2001 zakázán; olovo v emisích automobilů desítky předtím způsobovalo především poškození mozku u dětí včetně poklesu jejich inteligence.

¹ tuhé částice (někdy označovány i jako prachové částice nebo pevné částice)

V současné době žije téměř 25 % obyvatel zemí Evropské unie v místech, které jsou vzdáleny méně než 500 metrů od komunikací, po nichž projedou ročně více než 3 milióny vozidel. Jsou významnou příčinou zkracování průměrné délky života ve velkých městech, přitom snížení emisí PM nejmenších frakcí o 30 % by zachránilo 300–400 životů na každý milion obyvatel, kteří žijí ve městech. Znečištění ovzduší způsobuje každý rok smrt 370 000 Evropanů a 9 000 obyvatel České republiky. Dlouhodobá expozice vysokým koncentracím výfukových plynů z naftových motorů způsobuje nárůst výskytu rakoviny o 40 % a znečištěné ovzduší si vyžaduje 7x více lidských životů než dopravní nehody. Přitom v letech 1990 – 2004 bylo 43 % Evropanů žijících ve městech vystaveno množství PM, které přesáhlo platné limity [1]. V tabulce 1 je uveden vývoj produkce částic za posledních několik let.

		Rok											
Drun dopravy	1993	1995	1996	1997	1998	1999	2000	2001	2002	2003	2004	2005	2006
IAD	70	94	135	145	183	204	815	894	698	815	875	1 000	948
Silniční veřejná	926	893	986	889	1 162	1 096	1 067	1 222	1 279	1 383	1 393	1 590	1 629
Silniční nákladní	1 125	1 847	2 430	2 672	2 366	2 405	2 771	3 057	3 020	3 223	3 177	3 543	3 527
Železniční Motorová trakce	558	667	711	590	611	543	272	254	246	241	238	225	220
Vodní	78	85	115	58	66	69	13	21	10	10	16	13	16
Letecká	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Doprava celkem	2 757	3 586	4 377	4 354	4 388	4 317	4 939	5 448	5 253	5 672	5 699	6 372	6 340

Tabulka 1 Produkce PM jednotlivými druhy dopravy v ČR. [t][3]

3.2 Moderní motory s filtrem pevných částic

Filtry pevných částic dokáží zachytit až 95 % emitovaných částic. Ceny těchto filtrů se pohybují v rozmezí 10 000 – 30 000 ,- Kč [2]. Bohužel však je kladen velký důraz na přítomnost filtrů pevných částic a naopak podceňováno jejich nebezpečí. Filtry pevných částic zachycují pouze částice větší, ovšem ty nejmenší a nejnebezpečnější nanočástice se naopak ve zvýšené míře dostávají do ovzduší.

Emise z různých generací motorů představuje značné rozdíly mezi druhy emitovaných částic, přičemž jako obzvláště nebezpečné jsou nízkoemisní moderní motory. Nanočástice z moderních naftových motorů splňující normu Euro-IV jsou makrofágy² velmi rychle pohlcovány a silně je poškozují. Velké částice pocházející z naftového motoru starší konstrukce jsou v průměru dvakrát větší a tento efekt téměř nevykazují, jelikož z chemického hlediska se chovají neagresivně, odpuzují vodu a lehce se slučují do agregovaného stavu, a tím jsou pro makrofágy příliš velké na to, aby do nich pronikly. V důsledku kvalitnějšího

 $^{^{2}}$ makrofág = buňka usazená v tkáni, specializovaná na pohlcování cizorodých částic, např. odumřelých buněk

spalování směsi se extrémně snížil podíl velkých částic sazí, ale zvýšily se emise extrémně malých částic. Poté co bylo prokázáno, že nanočástice nejsou čističovými filtry účinně odfiltrovány, zůstává v ovzduší i nadále několik miliard karcinogenních ultrajemných částic.

Mimo tento efekt je také z ekologického hlediska diskutabilní fakt, že namísto údržby vozidel staršího roku výroby, která byla vyvinuta a vyráběna s životností i několika desítek let, společnost zbytečně zneužívá přírodní zdroje a plýtvá energií na výrobu stále většího množství moderních "ekologických" vozidel, která nemají ani poloviční životnost ve srovnání s vozidly vyráběnými dříve. Jedná se opět o celosvětový trend konzumní společnosti, kde je běžné si vyměnit vozidlo po dvou letech za nové [2].

V souladu s nejnovějšími poznatky a studiemi proto není vhodné podporovat pouze moderní motory na úkor motorů starší konstrukce například neúměrným zdaněním či jiným znevýhodněním starších vozidel.

Filtr pevných částic přinesl pokrok v celkovém zatížení přírody sazemi, které obsahují hlavně uhlík. Nanočástice jsou přitom stále vylučovány, a to v daleko vyšších koncentracích než bez filtru, protože bez filtru pevných částic jsou vylučovány částice velké a na ty se vážou částice malé, tudíž výsledkem je pak menší koncentrace částic nejmenších frakcí [2].

3.2.1 Druhy filtrů pevných částic

Běžné částicové filtry dieselových motorů jsou tvořeny filtračním materiálem umístěným ve výfukovém potrubí pro zachycování pevných a kapalných emisí PM. K tomu jsou vhodné pouze materiály s velkou plochou povrchu, jako jsou např. vysoce porézní keramické monolity s komorovou strukturou, pěny z vysoce legovaného pórovitého slinutého kovu nebo kovové pěny a vláknité struktury jako je vlna, vlákno nebo textilní tkanina z keramických nebo kovových vláken. Velikost pórů a rozměr vláken jsou rozhodující hlediska pro separaci částic s rozměry pod 10 µm. Dříve se používal hlavně filtr z karbidu křemíku (SiC), který obsahuje střídavě uzavřené komory, které tvoří velký povrch. V současné době se používají filtry následujících typů [4].

Komorový keramický monolit

Jeho struktura je stejná jako u keramického katalyzátoru, ale komory jsou uzavřeny střídavě. Tento filtr má velký povrch v malém objemu tělesa filtru, nízký zpětný tlak v potrubí a vysoká rychlost separace v pomalé rychlosti prostupu stěnami. K výrobě jsou používány keramické materiály a SiC.

Filtr ze slinutého kovu

Je vyráběn z kovu při zachování stejné struktury jako filtr z keramického monolitu. Základní prvek je tvořen úzkým plátem slinutého kovu o tloušť ce několika desetin milimetru se speciální strukturou pórů. V porovnání s keramickými filtry jsou tyto filtry těžší, mohutnější a více tepelně vodivé. Na obr. 1 je znázorněn proud částic z motoru procházející pláty kovu.



Obr. 1 Filtr Bosch ze slinutého kovu [5]

Filtr z vinutých vláken

Příze z vláken odolných vůči vysoké teplotě jsou navinuty na perforované trubce s použitím speciálních metod pro vytvoření struktury ve tvaru kosočtverců.

Filtr z pleteného vlákna

Keramická příze je zpracována do oválných pletenin a následně jsou formovány do třírozměrné struktury. Makroskopický povrch je 200 m²/dm³, ale mikroskopický povrch samotného vlákna je přibližně 100 – 200 m²/g.

Papírové, plstěné a vlněné filtry

Papírové filtry vyžadují nízkou teplotu výfukových plynů. Papír je možné použít do teploty 300 °C. Za stejných podmínek je možné použít i vláknité filtry tvořené vlákny náhodně strukturovanými a spojenými lepidlem. V případě vyšších teplot přichází v úvahu použití plstí keramických vláken, k filtraci horkých plynů a také vlnu z elektricky svařovaných mikrovláken kovu.

V současnosti jsou nejvíce využívány filtry komorové z keramického monolitu s různým uspořádáním struktury filtru. Průtokové filtry (flow-through) umožňují efektivnější odstranění dieselových částic než přihrádkové filtry (wall-flow). Oba typy filtrů dosahují vysoké účinnosti odstranění až 99 % z počtu emitovaných částic a 70 – 95 % z hmotnosti emitovaných částic. Částicové filtry jsou již používány i ve vozidlech městské hromadné dopravy a v nákladních vozidlech.

3.3 Rozdělení velikosti částic

Částice mohou být rozmanité a jsou distribuovány do velikostních frakcí. Směs částic produkovaných dopravou tvoří jak částice jemné frakce, tak i frakce hrubé, které se liší z hlediska vzniku a zdroje. Charakter částic souvisí s jejich složením. Zdrojem mnoha částic v dopravě jsou vedle spalovacích procesů benzínových a dieselových agregátů i emise z dopravy ve formě otěru pneumatik a vozovky, brzdového a spojkového obložení, koroze vozidel, ale i dopravního značení, ztráty z převážených substrátů, které spolu s chemickými prostředky na ochranu vozovky umožňuje vznik směsi vozovkového prachu [3].

Částice jemné frakce:

- > PM_{10} částice, jejichž aerodynamický³ průměr nepřesahuje 10 µm.
- PM₅- částice, jejichž aerodynamický průměr nepřesahuje 5 μm.
- > $PM_{2,5}$ částice, jejichž aerodynamický průměr nepřesahuje 2,5 μ m.
- PM_{0,1} nanočástice, představující vysoké riziko pro lidský organismu.
 Zahrnují polétavý prach až do velikosti 0,1 μm.



Obr. 2 Rozložení velikosti pevných částic vznikajících z dopravy [3]⁴

³ **Aerodynamický průměr částice D** - průměr koule o hustotě 1g.cm⁻³ se stejnou ustálenou rychlostí způsobenou gravitační silou v klidném ovzduší, jako má částice za obvyklých podmínek týkajících se teploty, tlaku a relativní vlhkosti. http://www.szu.cz/tema/pracovni-prostredi/prasnost-na-pracovisti-1

⁴ DGV Geometric mean diameter by volume – geometrický průměr průměrů částic / objem

Na obr. 2 je vyznačen aerodynamický průměr částic různých frakci s jejich způsobem vzniku. Nukleací se rozumí proces přeměny látky z plynné fáze na pevnou za vzniku ultrajemných částic.

Porovná-li se obsah částic ve velikostech 2,5 až 10 μ m, 1 až 2,5 μ m a 0 až 1 μ m na obr. 3 v různém ročním období, je zřejmé, že 51,8 % částic menších než 1 μ m bylo obsaženo ve frakci PM₁₀ v létě, kdežto v zimě 89,5 %.



Obr. 3 Porovnání distribuce PM₁₀, PM_{2,5} a PM_{1,0} v létě (vlevo) a na podzim (vpravo) v určité lokalitě [3]

3.4 Vznik částic jemných frakcí

Vznik částic jemných frakcí představuje několik složitých procesů, které lze rozdělit na primární a sekundární. Primární procesy se vztahují na spalovací prostor; jsou spojeny s kondenzací par v emisích (vznik nanočástic) a s následnou koagulací částic za vzniku větších částic. Jejich vznik může být spojen i s nukleací, která představuje proces přeměny látky z plynné fáze na fázi pevnou za vzniku ultrajemné frakce částic ($PM_{0,1}$). Zvětšování částic je spojeno s reakčními procesy na jejich povrchu, jako je kondenzace částic. Na vzniku částic mají také velký podíl nejrůznější anorganické i organické látky jako jsou kovy, oxid křemičitý (anorganické), polycyklické aromatické uhlovodíky, uhlíkaté částice paliva, saze, popel (organické). Emitované částice z jednoho zdroje jsou ovlivňovány podmínkami spalování. Jejich vznik závisí na složení paliva, podmínkách spalování (teplota motoru, poměr palivo / kyslík, doba zážehu nebo vznětu, rozměry spalovacího prostoru a jeho tvar) a účinnosti čištění emisí. Výše uvedené faktory ovlivňují velikost a složení částic.

Sekundární procesy zahrnují děje vedoucí ke vzniku a transformaci částic v atmosféře. Jde zejména o transformaci částic z jedné fáze do druhé. Sekundární částice vznikají i postupným agregováním ultra jemných částic. Se vznikem sekundárních částic jsou spojeny i procesy kondenzace plynných látek či chemické reakce na povrchu částic.

Protože vzniká směs heterogenní jak z hlediska velikosti, tak z hlediska složení, tak stejná koncentrace například PM_{10} na různých dvou lokalitách není z hlediska svého složení a tedy i možných negativních účinků na zdraví člověka totožná.

3.5 Hodnocení koncentrací

Pro posouzení možných rizik není důležitá pouze koncentrace pevných částic v ovzduší, ale i jejich chemické složení a velikostních frakcí. Zatímco zdravotní rizika a biologické účinky škodlivin, jako jsou oxidy dusíku a uhlíku, jsou definovány na základě závislosti dávkaodpověď ve vcelku snadném zjištění expozičních koncentrací, jiná situace se týká problematiky pevných částic v ovzduší. Původní přístup využití limitů, který se využívá pro plynné polutanty, není pro suspendované částice nejvhodnějším. Vedle informací o celkové koncentraci mají velký význam i informace o zastoupení velikostní frakcí částic a jejich složení, především o částice menší než 10 µm. Poznatky z posledních let ukazují, že i koncentrace nižší než dovolují stanovené limity mohou vyvolávat poškození zdraví, hlavně při dlouhodobé expozici. Proto dnes již nejsou částice vnímány pouze jako masa částic, která může zanášet plíce a poškozovat tak organismus, ale jako heterogenní směs částic s různými chemickými a fyzikálními vlastnostmi. Tyto vlastnosti jsou pak závislé na mechanismu vzniku a zdroji vzniku, což předurčuje jejich vlastnosti biologické.

Aktuálnost zájmu o tuto problematiku i hledání řešení dokládá skutečnost, že na základech hodnocení kvality ovzduší vyplývá, že právě znečištění pevnými částicemi činí problémy z hlediska hledání nové legislativy Evropské unie. V současné době žije v oblastech, kde jsou překračovány limity pro PM₁₀, více než 25 % české populace. Stále více zřejmý je i fakt, že doporučované limity pro pevné částice jsou na základě koncentrací PM₁₀ jsou v současnosti nedostatečné, a mělo by být bráno v úvahu doplnění národních legislativ o limity pro imisní koncentrace PM_{2,5} [3].

3.6 Chemické složení částic

V případě chemických vlastností jsou nejčastěji zjišťovány obsahy kovů, které jsou závislé na zdroji a původu částic. Některé tyto látky mohou být sorbovány na povrchu částic, což platí hlavně pro polyaromatické uhlovodíky s molekulovou hmotností vyšší než 228 [3]. Polyaromatické uhlovodíky (PAHs) různých typů jsou produkovány z určitých zdrojů:

- 1) Chrysen a benzo(k)fluoranten při spalování uhlí.
- 2) Benzo(g,h,i)pyren, koronen a fenantren jsou součástí emisí z motorových vozidel
- Fenanthren, fluoranten a pyren jsou asociovány s částečkami solí, které pocházejí z posypů v zimním období a reprezentují těkavé polyaromatické uhlovodíky z emisí motorových vozidel.

4) Spalování nafty a topných olejů vzniká vysoký podíl těkavých polyaromatických uhlovodíků (fluoren, fluoranten a pyren), menší podíl vysokomolekulárních látek – benzo(b)fluoranten a indeno(1,2,3-c,d)pyren.

K identifikaci PAHs z emisí motorových vozidel ve vztahu k ostatním spalovacím procesům se používá charakteristických poměrů PAHs. Stacionární zdroje spalování se vyznačují nízkým poměrem koronenu ku benzo(a)pyrenu (B(a)p), zatímco mobilní zdroje emisí ze spalovacích motorů se vyznačují vysokým poměrem obsahů benzo(g,h,i)pyrelenu (B(ghi)P) a koronenu k obsahu benzo(a)pyrenu. Poměry koncentrací těchto chemických látek, které jsou uvedeny v tabulce 2, lze použít k rozlišení mezi emisemi z dopravy a ostatních zdrojů [3].

Tabulka 2 Poměry obsahů PAHs charakterizujících dopravní a ostatní zdroje emisí [3]

Typ zdroje	B(a)P/koronen	B(a)P/B(ghi)P		
Mobilní zdroje	0,4 - 1,0	0,2 - 0,6		
Stacionární zdroje	>1,7	>0,8		

3.7 Metoda výpočtu emisního toku ze spalovacích procesů v dopravě

Emisní zátěž je obecně počítána jako množství emisního toku v g.m⁻¹.s⁻¹ podle následujícího vztah

$$E_{p,u} = \frac{\sum_{k=1}^{n} E_{p,u,k}}{1000 \cdot 86400} = \frac{\sum_{k=1}^{n} (I_k \cdot Ef_{p,k})}{86.4 \cdot 10^6}$$
(1)

 $E_{p,u}$ celkové emise škodliviny p, úseku u [g.m⁻¹.s⁻¹]npočet sledovaných kategorií silničních vozidel $E_{p,u,k}$ emise na úseku u, vozidla kategorie k [g.km⁻¹.den⁻¹] I_k průměrná 24-h intenzita dopravy kategorie k [den⁻¹] $Ef_{p,k}$ emisní faktor polutantu p kategorie vozidel k [g.km⁻¹]86 400počet sekund za den

Pro případ výpočtu emisního toku PM v [µg.m⁻¹.s⁻¹] platí

$$E_{PM,u} = \frac{\sum_{k=1}^{n} E_{PM,u,k}}{86,4} = \frac{\sum_{k=1}^{n} (I_k \cdot Ef_{PM,k})}{86,4}$$
(2)

Pro výpočet emisního toku se musí v prvním kroku vypočítat složení dopravního proudu, tj. jednotlivé hodnoty I_k z rovnice (1), respektive (2) pomocí rovnice (3). Hodnoty I_k jsou

počítány podle vztahu:

 $I_k = I^m \cdot c_q^m \quad (3)$

 I_k průměrná 24-h intenzita dopravy kategorie k [den-1]

 c_q^m podíl vozidel q-tého typu motoru v m-tém druhu dopravy

 I_m průměrná 24-h intenzita dopravy m-tého druhu dopravy [3]

3.8 Mechanismus opouštění povrchu

Pohyb částic v atmosféře je ovlivněn dominantně pohybem proudícího vzduchu, sedimentací způsobenou existencí gravitace, vzájemnou interakcí s pevnými povrchy (vozovky budovy atd.), depozicí na povrchových plochách resuspenzí částic vlivem intenzivního proudění nad povrchem. Pohyb částic představuje složitý proces obtížný pro matematický popis. Numerické modelování je v současné době jediný nástroj pro zjišťování pohybu částic se zahrnutím detailní geometrie a interakce mezi pohybujícími se automobily a vzduchem.

Z uvedených důvodů se numerické modelování ukazuje jako nezbytné pro výpočet rychlostních polí v geometricky složitých oblastech a návazné resuspenzi částic v městských uzemích.

Numerické modely pro sledování koncentrací suspendovaných částic v městských oblastech se člení do dvou kategorií:

- 1) Přímé modely využívající zjednodušené kvantifikace zdrojů částic.
- Nepřímé modely řešící koncentraci vhodné plynné složky (např. NO_x) a následně využívající známého vztahu mezi koncentrací příslušné plynné složky a koncentrací suspendovaných částic.

Žádný z uvedených modelů však detailně neřeší vlastnosti povrchu ani proudění v těsné blízkosti nad ním. Zásadní problém modelování představuje přesná kvantifikace všech zdrojů částic.

3.8.1 Resuspenze částic

Resuspenzí částic je označován děj, při kterém usazená částice na povrchu ztrácí kontakt s povrchem. Aby ke ztrátě kontaktu s povrchem mohlo dojít, musí existovat silové působení na částici směrem od povrchu, které musí překonat složku tíhové síly působící na částici a složku silového působení vzniklého třecí silou.

Vlastní proces resuspenze je především ovlivněn

- aktuálním rychlostním polem nad povrchem,
- množstvím deponovaných částic.
- geometrií částic,
- drsností povrchu,
- dalšími vlastnostmi (el. náboj, adheze atd.).

Resuspenze hrubých částic (d > 2,5 μ m) je nejčastější na suchých povrchových plochách, naopak jemné částice (d < 2,5 μ m) a ultrajemné částice (d > 0,1 μ m) nevykazují resuspenzi ze všech typů povrchů. Resuspenze částic je obecně znemožněna mokrými a lepivými povrchy. Dosavadní průzkumy ukazují, že částice >20 μ m se pohybují pouze několik metrů nad zemským povrchem, kdežto částice <20 μ m dosahují výšky v řádech desítek metrů nad povrchem. Větší částice jsou tedy mnohem pravděpodobněji zachyceny vegetací a drsností povrchu. V této souvislosti je počátek resuspenze větších částic spojen s počátkem valení po částic po povrchu. Nepravidelný tvar částic společně s drsností povrchu vytváří nepravidelný kontakt valící se částice s povrchem. Vzájemné kolize pohybujících se částic. Tento typ resuspenze je závislý na rychlosti pohybující se částice, úhlu dopadu a charakteru povrchové vrstvy. K resuspenzi částic dochází také v důsledku přímého silového působení na částice na částici bez předešlého pohybu částic na povrchu [4].

3.8.2 Silové působení na částice

Resuspenze částic na povrchu může být také způsobena vlivem aerodynamických, elektrostatických a mechanických sil působících na částice (obr 4).

U hrubých částic je nejvýznamnější silové působení vyvoláno pohybem vzduchu nad povrchem. Aerodynamické síly jsou závislé na relativní rychlosti vzduch – částice. Aerodynamická síla působící na částice v mezní vrstvě povrchu byla formulována ve tvaru:

$$F_d = \frac{\pi d^2 C_{fs} \rho u^2}{8},$$

kde C_{fx} je koeficient lokálního smykového napětí, ρ je hustota vzduchu, *u* rychlost volného proudu a *d* je průměr částice.



Obr. 4 Síly působící na částici usazenou na povrch [4]

Staffmanova síla

Další aerodynamickou silou, která působí na částice umístěné na povrchu, je Staffmanova síla, vyvolaná gradientem rychlosti proudu v blízkosti povrchu. Tato síla je orientována kolmo na směr proudění, působícího na částice ve viskózní tekutině.

Adhezní síla

Adhezní síla je významná pro malé částice a její velikost lze vyjádřit vztahem:

$$F_{adh} = \frac{Ad}{12x^2},$$

kde *A* je Hamekerova konstanta závislá na materiálu, nabývá hodnot $6 - 150.10^{-20}$ J, *d* je průměr částice v metrech a *x* je vzdálenost mezi částicemi v metrech.

Obecně platí, že skutečná adhezní síla bývá menší než teoreticky určená hodnota; příčinou je nedokonalý kontakt s povrchem, které bývá při výpočtu idealizován.

3.8.3 Mezní rychlost resuspenze

Kritický okamžik numerického modelování je určení mezní rychlosti vzduchu, která způsobuje resuspenzi částic deponovaných na povrchu. Mezní rychlost je 0,proměnlivá a je funkcí vlastností povrchu a charakteristik proudu.

Specifickou roli při vyhodnocování hrají maximální koncentrace částic. Maximální koncentrace se objevují krátce poté, když se rychlost větru zvýší nad mezní rychlost větru pro resuspenzi částic. V tomto okamžiku jsou do ovzduší intenzivně strhávány částice dříve deponované na povrchových plochách. Další zvyšování rychlosti větru způsobuje pokles koncentrace částic v ovzduší vlivem výraznějšího ředění znečištěného vzduchu.

Mezní rychlost větru

V oblastech s řídkou vegetací je uváděna mezní rychlost větru $u_t = 6,5$ m/s ve výšce 10 m nad zemským povrchem. Podle vlastností povrchu a proudu větru může mezní rychlost dosahovat 1 – 20 m/s. Mezní rychlost větru je závislá hlavně na meteorologických podmínkách. Aktuální hodnoty vykazují sezónní charakter.

Mezní smyková rychlost

Hodnoty jsou určené v tabulce 3 v okamžiku maximálních koncentrací prachových částic v otevřené krajině [4].

Velikostní třída částic	Výška měřícího bodu nad povrchem [m]	u*[m/s]
PM10	1	0,41 - 0,62
PM10	1,5	0,29 - 0,45
PM10	1-10	0,26 - 0,62
PM10	1-10	0,2 - 1

Tabulka 3 Smykové rychlosti odpovídající maximálním koncentracím prachových částic [4]

3.9 Částice ve vnitřním prostředí dopravních prostředků

Kvalita vzduchu, který dýcháme má významný vliv na náš zdravotní stav. V ovzduší jsou obsaženy škodlivé látky, které vznikají při spalovacích procesech a stávají se nebezpečnými pro lidské zdraví. Pevné částice jsou nositeli mnohých chemických látek s různým stupněm rizikovosti. Člověk je vystaven jejich účinkům při dýchání, kdy pronikají do dýchacího traktu. Podle epidemiologických studií bylo zjištěno, že až 10 % plicních obtíží je způsobeno je způsobeno chemickými látkami antropogenního původu. Mezi významné antropogenní zdroje patří doprava, která spalováním fosilních paliv produkuje také polyaromatické uhlovodíky, z nichž zejména benzo(a)pyren (BaP) - mají karcinogenní a mutagenní účinky.

Existují studie zabývající se expozicí určitými skupinami obyvatel, jako jsou například řidiči, policisté, taxikáři atd. Zvýšenému riziku expozice organických polutantů jsou řidiči, kteří tráví mnoho času uvnitř kabiny dopravního prostředku. Expozice je velmi silně závislá na době strávené uvnitř vozidla. Nárůst rizika rakoviny byl takto prokázán hlavně u profesionálních řidičů. Lidé dojíždějící za prací autobusem jsou vystavováni až 5x vyšším koncentracím škodlivin než cyklisté. Porovnáním expozice cyklistů a řidičů aut byla zjištěna 3x vyšší koncentrace BTEX (benzen, toluen, ethylbenzen, xylen) pro řidiče než pro cyklisty. Zdrojem částic v interiéru vozidla jsou auta, která jej obklopují.

Bylo prokázáno, že koncentrace emisí v interiérech automobilů mohou až desetinásobně překračovat úrovně ve vnějším prostředí. Dlouhodobé vystavení jejich účinkům snižuje

očekávanou délku života vlivem onemocnění srdečními a plicními chorobami. Rozhodující vliv má přitom koncentrace PM [6].

Problematice znečištění vnitřního prostředí automobilů se věnují ve značné míře v USA, protože Američané používají zejména osobní automobily velmi intenzivně. V interiéru vozidla jsou často vyšší koncentrace oxidu uhelnatého (CO), BTEX a NO₂). Zajímavé je porovnávání koncentrací PM_{2,5}, NO_x a CO uvnitř kabiny těžkých nákladních vozidel a vnějšího ovzduší při různých režimech provozu motoru na odstavném parkovišti a různé nastavení cirkulace a ventilace vzduchu. Koncentrace PM_{2,5} závisely na typu vozidla a použitého systému cirkulace vzduchu. Pokud je cirkulace vypnuta, pak naměříme nejnižší koncentrace PM. V případě, kdy je cirkulace zapnuta, naměříme nejvyšší koncentrace. Koncentrace stoupají i v případě vypnutého větrání, které způsobuje průnik spalin z motoru do interiéru vozidla i dalšími cestami. Tento jev je mnohem lépe pozorovatelný v případě sledování plynných škodlivin. Při měření koncentrací sazí byly nejvyšší koncentrace ve vnitřním prostředí vozidla pozorovány při jízdě za dieselovým vozidlem.

3.9.1 Koncentrace PM v pohybujícím se automobilu

Jednotlivé koncentrace jsou závislé na dopravní situaci a třídě komunikace, po které se automobil pohybuje. Ve studii provedené v Nizozemí se v prvním případě automobil pohyboval na velmi rušné vozovce ve městě a byly naměřeny koncentrace v rozmezí 90 – 194 μ g.m⁻³, při dopravní zácpě na dálnici při popojíždění 120 – 139 μ g.m⁻³ a při provozu na komunikaci v zemědělské oblasti 71 – 166 μ g.m⁻³. Nižší koncentrace PM v interiéru automobilu než zde uvedené byly naměřeny při větrném počasí s větším množstvím srážek. Také se uvádí, že klimatizace může redukovat koncentrace hrubé frakce PM až o 70 %, ale v případě částic jemné frakce pod 1 μ m je to pouze 2 až 15 %. Porovnání koncentrací PM_{2,5} v interiéru vozidla (osobní limuzína, SUV, školní autobus) a vnějším ovzduším na různě zatížených ulicích v různou denní dobu jsou prezentovány v tabulce 4.

		Koncentrace PM _{2.5}				
Typ komunikace		Interiér autobusu	Vnější ovzduší	V blízkosti komunikace		
	Páteřní, mimo špičku	56,4	63,5	-		
Los Angeles	Páteřní, ve špičce	32,9	48,0	52,9		
	Dálnice, mimo špičku	42,9	33,3	-		
	Dálnice, ve špičce	32,1	32,1	43,7		
	Páteřní, mimo špičku	9,7	10,8	5,8		
Sacramento	Dálnice, mimo špičku	12,4	10,3	9,6		
	Dálnice, ve špičce	6,6	5,7	5,9		
	Venkovská	2,0	-	3,1		

Zastoupení těchto částic ve frakci PM_{10} bylo v případě vnějšího ovzduší 56,9 – 94,4 %, zatímco v interiéru vozidla 76,8 – 97,2 %. To ukazuje, že filtry umístěné ve ventilačním systému automobilu a klimatizaci jsou schopné odstranit pouze částice hrubší frakce z prašného aerosolu.

Riziko spojené s expozicí PM v interiéru vozidla je samozřejmě určováno délkou pobytu v daném vozidle. Obecně je možné konstatovat zvýšené riziko pro profesionální řidiče v tranzitní dopravě, dále pak řidiče MHD, protože ve znečištěném vnitřním prostředí vozidel tráví v podstatě veškerou pracovní dobu. Zvýšené koncentrace v interiéru ohrožují zejména děti, starší osoby a osoby s astmatem a dýchacími potížemi.

Často je diskutována otázka, zda pohyb v hustém dopravním provozu na kole nebo pěšky představuje vyšší riziko ve smyslu inhalace škodlivin než v případě řízení motorového vozidla v interiéru. Jak již bylo zmíněno, řidiči jsou vystaveni několikanásobně vyšším koncentracím PM a BTEX než cyklisté pohybující se v městském provozu [7].

3.10 Principy použitých experimentálních metod

3.10.1 Světelná mikroskopie

Pozorování je založeno na zobrazení a vyhodnocení struktury v odraženém světle, k osvětlení je použito viditelné světlo, tj. proud fotonů, o vlnové délce $\lambda = 0.35$ až 0.75 µm; světelný mikroskop patří k základnímu vybavení laboratoře částicové analýzy.

Princip zobrazování

Světlo přichází z externího zdroje, iluminátoru a odráží se od polopropustné desky do objektivu. Objektivem prochází světlo na povrch vzorku, od kterého se odráží zpět do objektivu (od ploch kolmých k dopadajícím paprskům), nebo mimo objektiv (od ploch šikmých). Světlo odražené do objektivu projde planparalelní deskou a vstupuje do okuláru. Šikmé plochy na reliéfu povrchu vzorku se jeví jako tmavé, vodorovné plochy jako světlé. Tento princip zobrazování se nazývá pozorování ve světlém poli.

Světelný mikroskop

U světelného mikroskopu je vzorek umístěn zpravidla pod objektivem. Pro kvalitní pozorování je třeba zajistit, aby rovina preparátu byla kolmá k optické ose objektivu. Dodržení této podmínky bývá časti komplikované. Malá vzdálenost mezi podložním stolkem a objektivem limituje velikost vzorků. Výhodou tohoto uspořádání je možnost plynulého pozorování vzorku a snadné zaostření na žádané místo, zároveň také nízká cena v důsledku jednoduché konstrukce [8].

3.10.2 Mikroskopie rastrovací sondou

Elektronový mikroskop je přístroj, který k zobrazení předmětů využívá vlnových vlastností elektronu. Na rozdíl od světelného mikroskopu, pracujícího se soustavu optických čoček, se liší tím, že namísto světelných paprsků používá svazek elektronů. Elektron má podobné vlastnosti jako světlo, ale jeho vlnová délka je výrazně kratší a tak je možné sledovat daleko menší objekty. Rastrovací elektronový mikroskop (REM) je laboratorní přístroj, který je charakterizován postupným vytvářením obrazu, dosahování zvětšení elektronickou cestou a užitím ostře fokusovaného svazku elektronů jako pomocného prostředku k vyvolání fyzikálního signálu, jenž je teprve vlastním zdrojem informací o místě, na něž primární elektronový svazek dopadá (obr 7). Elektrony emitované katodou a urychlované kladným napětím na anodě vytvářejí primární svazek, který je elektromagnetickými čočkami ostře fokusován na povrchu sledovaného vzorku. Vychylovací cívky řádkovacího systému umožňují, aby tento svazek bod po bodu a řádek po řádku systematicky přejížděl (řádkoval) vymezenou oblast podobným principem jaký se využívá v televizní technice. V závislosti na druhu zpracovávaného signálu je možno získat informace nejen o povrchové topografii a morfologii útvarů vytvářejících povrchový reliéf, ale také o lokálních změnách v chemickém složení a o některých fyzikálních vlastnostech vzorku.



Obr. 7 Schéma rastrovacího elektronového mikroskopu [9]

Interakce primárního elektronového svazku s povrchem vzorku

Elektrony primárního elektronového svazku dopadají v REM na povrch pevného vzorku s energií tisíců až desítek tisíc eV. Pronikají do určité hloubky pod povrch a jsou látkou rozptylovány a absorbovány. Svazek elektronů o průměru 1-5 µm je z vhodného zdroje, tzv. elektronové trysky (např. žhavené wolframové vlákno) urychlován napětím až 50 kV a zaostřen na plošku tuhého vzorku. Při dopadu elektronů dochází současně k několika

procesům: část elektronů je absorbována, část odražena (pružné elektronové srážky), dochází k emisi sekundárních elektronů (nepružné srážky) a k emisi rentgenového záření.

Primární elektrony, které při průchodu hmotou ztratily značnou část své energie, se pohybující difúzním pohybem a jsou označovány jako elektrony absorbované. Absorbované elektrony tvoří 50-90% celkového proudu elektronů. Nemohou již ionizovat hlubší vrstvy atomového obalu, ale mohou excitovat elektrony na vnějších orbitech. Primární elektronový paprsek při kontaktu se vzorkem produkuje zpětně odražené elektrony (BSE-Backscattered electrons) a sekundární elektrony (SE-Secondary electrons).

Zpětně odražené elektrony jsou primární elektrony, které po ztrátě části energie opouštějí vzorek jako odražené elektrony s nižší energií. Snímání zpětně odražených elektronů je užitečné při odlišování materiálů, jelikož výtěžek zpětně odražených elektronů vzrůstá s atomovým číslem. Obraz povrchových nerovností vytvořený pomocí odražených elektronů je velmi kontrastní a vlivem přímočarého pohybu elektronů prostý jakýchkoli detailů v oblasti stínů. Sekundární elektrony (SE) jsou emitovány z povrchové vrstvy materiálu (10 nm) následkem dopadu svazku primárních elektronů. Získávání obrazu pomocí sekundárních elektronů dokumentuje topografické změny na povrchu vzorku a je hlavním a nejčastějším posláním REM. Emise sekundárních elektronů je citlivá na úhel, pod nímž na povrch dopadá primární svazek. Čím je úhel dopadu primárního svazku menší, tím silnější je emise sekundárních elektronů.

Protože oba tyto typy elektronů charakterizují morfologii povrchu vzorku, jsou registrovány a analyticky využívány. Moderní přístroje umožňují definované mixování signálů jak sekundárních tak i odražených elektronů. Toto dovoluje využití pozitivních vlastností obou režimů a získání tak požadované obrazové informace.

Aplikace REM

REM se uplatňuje především jako mikroskopická technika sloužící ke zviditelňování topografických detailů a morfologie fází přítomných ve struktuře povrchových vrstev, částic rozličných rozměrů aj. Speciální pracovní možnosti REM mají význam zejména pro identifikaci strukturních fází, tedy pro definici jejich chemického složení a krystalové stavby [9].

4. Experimentální část

4.1 Sledovaná vozidla

Tatra T 148

Tento nákladní automobil byl vyráběn v letech 1972 až 1982 a nahradil dosavadní sérii typové řady T 138. Pohonnou jednotku tvoří naftový osmiválcový vzduchem chlazený motor do "V" s ventilovým rozvodem OHV. Celkový zdvihový objem tohoto motoru je 12 667 cm³. Maximální výkon je 148,6 kW při 2000 otáčkách za minutu. Spotřeba tohoto automobilu začíná na 32 litrech a palivová nádrž pojme až 200 litrů pohonných hmot. Na obr. 1 je vyobrazena cisternová varianta, která je k dispozici na DFJP a ze které byly vzorky odebírány.



Obr. 1 Tatra T 148 ve dvoře Dopravní fakulty Jana Pernera [vlastní foto]

Peugeot 306 1.6

Automobil se vyráběl od roku 1993 do roku 2001(obr 2). Sledovaný vůz byl osazen benzinovým řadovým čtyřválcovým motorem o objemu 1587 ccm. Výkon motoru činí 65 kW při 5600 otáčkách za minutu. Spotřeba se pohybuje v rozmezí 6,8 – 8.4 litrů na 100 kilometrů a objem palivové nádrže činí 60 litrů [10].



Obr. 2 Peugeot 306 [10]

4.2 Aparatura pro odběr vzorků

Odběr vzorků z nákladního automobilu Tatra byl realizován 2.4.2009 a 29.4.2009 v areálu Dopravní fakulty Jana Pernera na Stavařově. Aparatura byla složena z podtlakového čerpadla, silikonových hadiček (délka 2 m, průměr 8 mm), stojanu, tělesa filtru a skleněné trubice (délka 1 m, průměr 8mm). Skleněná trubice byla vložena do výfukového potrubí vzhledem ke konstrukci vozidla vertikálně celou svou délkou až po nastartování nákladního automobilu. Doba čerpání pro oba vzorky byla 20 minut. Těleso filtru bylo zabezpečeno rovněž ve svislé poloze. Celá aparatura v již v sestavené podobě je dokumentována na obr. 4. Odběr vzorků byl proveden ve spolupráci s Ing. Pavlem Svobodou.

Těleso filtru bylo složeno ze dvou dílů opatřených šroubovitým závitem. V tělese filtru (obr. 3) bylo umístěno kovové sítko, na kterém byl pomocí gumových těsnění uložen filtr. V prvním testovacím odběru dne 2.4.2009 byl použit papírový filtr pro zachycení větších částic. Při druhém odběru byly použity filtry Milipore s polykarbonátovou membránou o velikosti pórů 0,6 μm.

Na obr. 4 je dokumentována rovněž druhá odběrová soustava – podtlakový přístroj k odběru vzorků AirChek, který byl zapůjčen z Centra dopravního výzkumu v Brně. Odběry vzorků byly realizovány ve spolupráci s Bc. Lukášem Kocourkem, který se problematikou částic ve výfukových plynech zabývá v rámci přípravných experimentů ke své diplomové práci. Odběr vzorků z osobního automobilu Peugeotu 306 provedl Lukáš Kocourek pomocí přístroje Airchek (doba čerpání 20 minut), v této práci byla zhotovena fotodokumentace a provedena EDX-analýza.



Obr. 3 Těleso filtru [vlastní foto]



Obr. 4 Sestavená aparatura pro odběr vzorků [vlastní foto] 1 – vlastní aparatura, 2 – AirChek 2000

4.3 Osobní odběrové čerpadlo AirChek

AirChek 2000 (Chromservis Praha) je osobní programovatelné odběrové čerpadlo, které vyniká nízkou hmotnosti, možností připojení k počítači a integrovaným senzorem průtoku (obr. 5). Tento výrobek je výsledkem výzkumu a vývoje v oblasti odběrových zařízení. Přístroj byl zapůjčen z Centra dopravního výzkumu v Brně.

Čerpadlo se skládá z akumulátorového bloku, panelu s ovládacími tlačítky, LCD displeje, nasávacího otvoru včetně ochranného filtru, LED kontrolky k indikaci provozu čerpadla, indikátoru stavu napětí článků, přezky na opasek, zásuvky pro nabíječku, zásuvky pro komunikaci s PC.

Metodika odběru

Stiskem libovolného tlačítka se přístroj aktivuje a rozsvítí se LCD displej čerpadla. Po připevnění tělesa filtru k výfukovému potrubí, ze kterého se čerpají vzorky (obr. 6) se nastaví doba vzorkování. U čerpadla AirChek lze nastavit dobu vzorkování v rozsahu 1 – 999 minut. V provedených experimentálních pracích byl nastaven časový úsek 20 minut.



Pro testovací analýzy na REM byly použity vzorky dodané z odběrů provedených v CDV Brno – dva filtry z přístroje AirChek, s nimiž byly odebírány vzorky částic z benzínového a z naftového motoru. Výsledky zjištěné na CDV byly publikovány v práci [3].

4.4 Provedené experimentální práce, jejich výsledky a interpretace

4.4.1 Pozorování na světelném mikroskopu

Úvodní pozorování bylo provedeno na světelném mikroskopu H6000 (IntracoMicro Tachlovice). Tento trinokulární bichromatický mikroskop je vybaven digitální kamerou Micrometrics 318CU, sada objektivů umožňuje dosáhnout zvětšení max. 400x (okulár 10× a objektiv 40×). Toto zvětšení je pro potřeby sledování morfologie částic nedostatečné, není vhodné ani pro pozorování částic uvolněných z filtru, ani pro malé částice, které ulpěly na filtru. Bylo provedeno i zkušební pozorování preparátu již analyzovaného na REM (tj. části filtru se zachycenými částicemi pokryté velmi tenkou vrstvou zlata), ale ani zde nebyly dosaženy uspokojivé výsledky. Na snímcích ze světelného mikroskopu jsou sice patrné póry filtru, avšak kvůli příliš malým rozměrům (tj. na hranici rozlišení) není možné pozorovat morfologii zachycených částic – viditelné jsou pouze ojedinělé velké částice.



Obr. 7a–d Zachycené částice z nákladního automobilu Tatra, světelný mikroskop, zv. 400× [vlastní foto]

4.4.2 Pozorování na rastrovacím elektronovém mikroskopu a energiově disperzní analýza

K analýze částic zachycených na filtrech byl použit rastrovací elektronový mikroskop VEGA TS 5130 SB (Tescan Brno) s energiově disperzním analyzátorem EDAX (Bruker). Tento počítačem plně řízený vysokovakuový rastrovací elektronový mikroskop s malou komorou a ručním eucentrickým stolkem (tab. 1) je umístěn v laboratoři elektronové mikroskopie na dislokovaném pracovišti v České Třebové.

Základní sestava mikroskopu VEGA TS 5130:

- SE detektor (ET typ),
- TV kamera pro pohled do komory,
- měření absorbovaného proudu,
- akustická kontrola dotyku.

Tabulka 1 Základní specifikace VEGA TS 5130 SB [11]

Rozlišení	Ve vysokovakuovém módu (SE)	3 nm při 30 kV			
Pracovní vakuum	Mód vysokého vakua	1x10 ⁻² Pa			
Zvětšení	při 30kV/30mm 4x až 1 000 000 x				
Urychlovací napětí	200 V až 30 kV				
Elektronová tryska	Wolframová žhavená katoda				
Proud ve stopě	1 pA až 2 μA				
Rastrování	Rastrovací rychlost od 200 ns do 10 ms na nebo plynule	pixel, nastavitelná po krocích			
Komora	Vnitřní průměr	ø160 mm			
Komora	Šířka vrat	120 mm			
	Тур	Excentrický			
		X = 40 mm - ruční			
	Ροειινν	Y = 24 mm - ruční			
Stolek vzorku	TOSUVY	Z = 27 mm - ruční			
		Z' = 6 mm - ruční			
	Rotace	360° kontiunální – ruční			
	Náklon	-90° - eucentrický – ruční			

Součástí vybavení REM je naprašovačka SC7620 (Quorum), která umožňuje pokrýt pozorovaný vzorek velmi tenkou vodivou vrstvou zlata nebo uhlíku. Byly využity zkušenosti z experimentálních prací provedených v laboratořích CDV Brno, kde byly testovány postupy morfologické analýzy PM. Zde bylo zjištěno, že v nízkém vakuu bez pokoveného povrchu

vzorku nebylo možné získat kvalitní obraz povrchu dvanácti tisícinásobném zvětšení, tedy nebylo možné pozorovat částic menší než 15 μm. Při vysokém vakuu bez pokoveného povrchu docházelo při ostření k rychlému nabití částic elektronovým paprskem a tím k uvolnění této částice z povrchu filtru a ztrátě pozorovaného objektu. Jako nejvhodnější byl tedy zvolen způsob sledování pevných částic ve vysokém vakuu s pokoveným povrchem vzorku. Díky pokovení tak dochází k odvodu vznikajícího elektrického náboje z místa dopadu elektronového paprsku do plochy a dále k uzemnění. To dovoluje získat velmi kvalitní obraz i při vysokých zvětšeních [3].

Při přípravě preparátů z jednotlivých odběrů realizovaných v rámci této práce byly ústřižky filtrů uloženy na vhodném kovovém nosiči na grafitovou pásku, pokoveny vrstvou zlata o tloušť ce cca 10 nm a umístěny do komory mikroskopu.

4.4.2 A Analýza filtrů dodaných z CDV

Při zkušebním ověřování metodologie přípravy vzorků pro pozorování na REM a EDXanalýzu byly použity filtry z odběrů provedených v CDV Brno. Výsledky jsou dokumentovány na obr. 8.



Obr. 8 Částice zachycené na filtrech dodaných z CDV Brno (spektra na následujících stranách)

EDX-spektra I až IV



Spektrum I – Agregáty drobných částic (naftový motor) bodová analýza

Charakteristika: oxidy železa a křemíku (k obr. 8 a)



detail obr. a, spektrum II (částice označená šipkou)

Charakteristika: oxidická částice (k obr. 8 b)

Velká částice (naftový motor) spektrum III



Charakteristika: směsná oxidická částice (k obr. 8 c)

Typická částice (benzínový motor) spektrum IV



Charakteristika: uhlíkatá částice + stopově oxidy Fe (k obr. 8 d)

4.4.2 B Analýza papírové filtrační vložky

Při zkušebním ověřování metod přípravy vzorků pro pozorování na REM a EDX-analýzu byla v etapě před dodáním filtrů Milipore ověřována funkčnost aparatury vlastní konstrukce na papírovém filtru z jemného papíru s cílem zachytit alespoň jednotlivé velké částice. Odběr byl proveden na vozidla Tatra. Výsledky jsou dokumentovány na obr. 9.



Obr. 9 Částice zachycené na papírovém filtru

Papírový filtr zachycuje pouze částice větších rozměrů, které lze uvolnit a umístit na grafitovou podložku. U jemných částic (obr. b) nelze spolehlivě odlišit částice zachycené z výfukových plynů a kontaminanty z okolního prostředí.

Spektra jsou připojena na následujících stranách.

Spektrum V



Spektrum částice 1 z obr. 9 d Charakteristika: karbonová částice

Spektrum VI



Spektrum částic2 a 3 z obr. 9 d Charakteristika: směsná částice

4.4.2 C Analýza filtrů z vozidla Tatra, odběr aparaturou AirChek

Výsledky jsou dokumentovány na obr. 10-13 Spektra jsou připojena na stranách následujících za fotodokumentací.





Spektrum VII (k obr. 11b)



C	6	K-series	84,78	84,78	95,98	127,0
S	16	K-series	0,36	0,36	0,15	0,0
Cl	17	K-series	5,91	5,91	2,27	0,2
K	19	K-series	1,77	1,77	0,62	0,1
Ca	20	K-series	0,61	0,61	0,21	0,1
Fe	26	K-series	0,85	0,85	0,21	0,1
Zn	30	K-series	1,24	1,24	0,26	0,1
Au	79	L-series	4,48	4,48	0,31	0,3
		Total:	100,00	100,00	100,00	

Charakteristika: Směsná částice s vysokým podílem hliníku

Spektrum VIII (k obr. 13c)



С 6	б	K-series	93,34	93,34	99,33	1,8
Ca 2	20	K-series	0,29	0,29	0,09	0,0
Fe 2	26	K-series	0,99	0,99	0,23	0,1
Au [79	L-series	5,39	5,39	0,35	0,2
		Total:	100,00	100,00	100,00	

Charakteristika: ve složení převažuje uhlík

4.4.2 D Analýza filtrů z vozidla Tatra, odběr aparaturou vlastní

konstrukce

Výsledky jsou dokumentovány na obr. 14-20









Spektrum IX (k obr. 15)



Spectrum: Acquisition

El	AN	Series	unn. C	norm. C	Atom. C	Error
			[wt.%]	[wt.%]	[at.%]	[%]
С	6	K-series	84,78	84,78	95,98	127,0
S	16	K-series	0,36	0,36	0,15	0,0
Cl	17	K-series	5,91	5,91	2,27	0,2
K	19	K-series	1,77	1,77	0,62	0,1
Ca	20	K-series	0,61	0,61	0,21	0,1
Fe	26	K-series	0,85	0,85	0,21	0,1
Zn	30	K-series	1,24	1,24	0,26	0,1
Au	79	L-series	4,48	4,48	0,31	0,3
		Total:	100,00	100,00	100,00	

Charakteristika: Směsná částice s vysokým podílem uhlíku

4.4.2 E Analýza filtrů z vozidla Peugeot, odběr aparaturou AirChek

Výsledky jsou dokumentovány na obr. 21-25. Spektra jsou připojena na stranách následujících za fotodokumentací.



Spektrum X (k obr. 21 až 24)



Charakteristika: částice jsou morfologicky různorodé – tvořeny jsou uhlíkem, což odpovídá karbonu (sazím) resp. organickým látkám (např. na obr. 24 pravděpodobně pylové zrno). Částice na obr. 22 a, b podle svého vzhledu ("průsvitnost") mohou být útržky povrchové vrstvy filtru, které se mechanicky oddělily např. po dopadu velké ostrohranné částice.

Spektrum XI (k obr. 25)



Charakteristika: částice na bázi Fe

4.4.3 Dílčí závěr

Na základě provedených experimentálních prací je možno shrnout výsledky do těchto závěrů:

- Použití energiově disperzní mikroanalýzy umožňuje semikvantitativní určení chemického složení částic, zachycených z proudu výfukových plynů.
- Pro záchyt je nezbytné používat speciální filtry (byla ověřena vhodnost filtrů Milipore s průměrem pórů 0,6 μm).
- Elementární složení částic je značně různorodé; převládají částice tvořené převážně uhlíkem, které mohou být dvojího původu:

a) karbon resp.saze – na jejich povrchu mohou zůstat naadsorbovány složky aditiv z paliv nebo olejů (Zn, Mg, Ca, Ba, sirné sloučeniny, alkalické kovy aj.),

b) částice organického původu (pylová zrna, drobné úlomky rostlin aj.)

z nasávaného vzduchu nebo kontaminanty z okolního prostředí.

Dále byly identifikovány částice, které obsahují jako hlavní složku kov (železo,

hliník) – lze předpokládat, že se jedná především o otěr z pohyblivých částí motoru. Ojedinělé částice obsahující křemík jsou zřejmě prachovými částicemi, nasávanými při tvorbě pracovní směsi, případně kontaminanty z okolního vzduchu.

Vzhledem k tomu, že se jedná o základní, na DFJP poprvé prováděné experimenty,

je nutno pro další posuzování souvislostí mezi morfologií částic a jejich chemickým složením analyzovat mnohonásobně větší počet částic.

Dále je možno konstatovat, že pro odběr vzorků je účinnější a také pohodlnější použít profesionální odběrové zařízení AirChek 2000; v navazujících experimentech, připravovaných pro diplomové práce v dalších letech, by bylo vhodné porovnat účinnost obou odběrových technik (ve skleněné odběrové trubici ulpívá malá část zachytávaných částic – tento problém lze alespoň zčásti řešit zkrácením trubice).

Mez stanovitelnosti se liší pro různé prvky, většinou se pohybuje kolem 0,1-0,5 hmot. %. Metoda je tedy vhodná jen pro stanovení makrokomponent, nikoli stopových obsahů. Analyzovaný objem činí několik jednotek až desítek μ m³; jeho velikost závisí na energii primárních elektronů, na středním atomovém čísle analyzované látky a na její hustotě. Při analýze lehkých prvků (Z<15) se již nezískává záření z celého objemu zasaženého elektrony, protože záření vznikající ve větší hloubce je zpravidla absorbováno; softwarový přepočet, tzv. ZAF korekce (korekce na protonové číslo, absorpci a fluorescenci) umožňuje minimalizovat chybu stanovení, nicméně u prvků identifikovaných v této práci (uhlík, kyslík) může činit až 20 %_{rel}.

Pro další prováděné práce bude potřebné také hledat finanční zdroje pro úhradu nákladů (1 filtr Millipore stojí cca 80 Kč; grafitové podložky, terčíky do naprašovačky, dusík a další provozní náklady, které se promítají do ceny hodiny práce na REM+EDX ve výši cca 1800 Kč).

ZÁVĚR

Tato bakalářská práce se zabývá využitím mikroskopických metod a energiově disperzní analýzy při studiu tuhých částic, zachycených z výfukových plynů vznětového motoru nákladního automobilu Tatra T 148 a zážehového motoru osobního automobilu Peugeot 306. Ověřovací experimenty byly provedeny na vzorcích dodaných z Centra dopravního výzkumu Brno.

Teoretická část práce je obecně zaměřena na shrnutí poznatků z oblasti snižování škodlivých emisí z dopravních prostředků, zejména tuhých částic. Závěr teoretické části je věnován principům použitých experimentálních metod.

V experimentální části práce jsou uvedeny základní technické údaje o vozidlech, na nichž byla provedena jednotlivá měření, a podmínky provedení experimentálních prací. Je zde prezentován přehled výsledků jednotlivých zkoušek s navazující interpretací. Na jejich základě je možno konstatovat, že odběr vzorků výfukových plynů je možné provádět aparaturou, sestavenou v rámci této práce, nicméně profesionální odběrové zařízení AirChek 2000 umožňuje bezproblémový, podstatně pohodlnější odběr a minimalizuje ztrátu částic záchytek v přívodní trubici. Je nutno používat speciální, pro tento účel určené filtry Milipore.

Bylo prokázáno, že použití metody světelné mikroskopie není pro studium morfologie částic na vybavení, které je k dispozici na DFJP, vhodné. Důvodem je maximální dosažitelné zvětšení 400x, což je vzhledem k malým rozměrům většiny částic na hranici rozlišovací schopnosti.

Použití systému REM + EDX je pro studium částic optimální – vyžaduje však pokrytí vzorku tenkou vodivou vrstvou. Všechno potřebné vybavení je přístupné v laboratoři elektronové mikroskopie, a proto lze postup, použitý v této práci, aplikovat na analýzy dalších vzorků. Je rovněž potřebné dořešit transport filtrů s částicemi – nesmí docházet k jejich ztrátám (to se týká především velkých, okem viditelných částic, které na filtru neulpěly a jen na něm volně leží).

Elementární složení částic je velmi různorodé; přehled je uveden v dílčím závěru kap. 4.3.2. Protože byly provedeny pouze úvodní analýzy malého počtu vybraných částic, nelze zatím usuzovat na souvislosti mezi morfologií a chemickým složením jednotlivých částic ve vztahu k typu motoru.

Část experimentálních prací byla provedena ve spolupráci s Bc. Lukášem Kocourkem, který bude v problematice analýzy PM pokračovat v akademickém roce 2009/2010 při řešení své diplomové práce.

Přínosem této práce je ověření možnosti použití rastrovací elektronové mikroskopie a energiově disperzní analýzy ke zkoumání tuhých částic zachycených z výfukových plynů spalovacích motorů.

Použité informační zdroje:

[1] Hluk & Emise. [online]. [cit. 2009-04-06]. Dostupné na WWW: <http://emise.eps.cz/index.php?section=emise&page=vliv-emisi-na-zdravi>.

[2] GLATZ, Andrej: Efektivita filtrů emisních částic i ekologie moderních motorů jsou silně diskutabilní. Biom.cz [online].[cit. 2009-04-09]. Dostupné na WWW: <http://biom.cz/cz/odborneclanky/efektivita-filtru-emisnich-castic-i-ekologie-modernich-motoru-jsou-silne-diskutabilni>.

[3] Výzkumná zpráva. [online]. [cit. 2008-12-28]. Dostupné na WWW: <http://szp.cdv.cz/show.php?file=download>: ADAMEC, V., HUZLÍK, J., LIČBINSKÝ, R. Pevné částice produkované dopravou (Závěrečná zpráva projektu COST 1P04OC633.003). Brno: CDV, 2008. 35 s.

[4] Výzkumná zpráva. [online]. [cit. 2008-12-28]. Dostupné na WWW: <http://szp.cdv.cz/show.php?file=download>:

ADAMEC, V., HUZLÍK, J., LIČBINSKÝ, R., DUFEK, J., JEDLIČKA, J., PROVALILOVÁ, I., ADAMCOVÁ, M., JÍCHA, M., KATOLICKÝ, J., POSPÍŠIL, J., BENCKO, V., PETANOVÁ, J., NOVOTNÝ, L. Prašnost dopravy a její vlivy na imisní zatížení ovzduší suspendovanými částicemi (Výroční zpráva projektu VaV 1F54H/098/520 za rok 2007). Brno: CDV, 2008. 110 s.

[5] Autopříslušenství prvovýbava. [online]. [cit. 2009-04-19]. Dostupné na WWW: <http://www.bosch.cz/press/detail.asp?f_id=423>

[6] Výzkumná zpráva. [online]. [cit. 2008-12-28]. Dostupné na WWW: <http://szp.cdv.cz/show.php?file=download>: HUZLÍK, J., LIČBINSKÝ, R., ADAMEC, V., VOJTĚŠEK, M. Pevné částice ve vnitřním prostředí automobilu (Závěrečná zpráva projektu COST 1P05OC026). Brno: CDV, 2008. 37 s.

[7] Výzkumná zpráva. [online]. [cit. 2008-12-28]. Dostupné na WWW:

<http://szp.cdv.cz/show.php?file=download>:

LIČBINSKÝ, R., EFFENBERGER, K., ADAMEC, V., HUZLÍK, J., Expozice cestujících MHD pevnými částicemi (Závěrečná zpráva projektu COST OC181, 633). Brno: CDV, 2008. 21 s.

[8] Světelná mikroskopie [online]. [cit. 2002-01-01]. Dostupné na WWW: <http://ime.fme.vutbr.cz/files/Studijni%20opory/sm/Index.html>.

[9] KOCOUREK. L. Aplikace analýzy mazacích olejů v tribotechnické diagnostice. Univerzita Pardubice: Bakalářská práce, 2008.

[10] Katalog automobilů [online]. [cit. 2009-05-17]. Dostupné na WWW: <http://peugeot.katalog-automobilu.cz/automobil/peugeot-306-1-6/>.

[11] Tescan, s.r.o. - VEGA II SB - Scanning Electron Microscope [online]. [cit. 2009-05-24]. Dostupné na WWW:

<http://www.tescan.com/product.php?id_menu=20&id=32&name=VEGA+II+SB>.