

**SBORNÍK XV. VÝROČNÍ KONFERENCE
ČESKÉ AEROSOLOVÉ SPOLEČNOSTI**

30. - 31. října 2014, Valtice

**PROCEEDINGS OF 15TH ANNUAL CONFERENCE
OF THE CZECH AEROSOL SOCIETY**

30th - 31st October 2014, Valtice



Vydala Česká aerosolová společnost
Published by the Czech Aerosol Society
Editor: Lucie Kubelová
ISBN: 978-80-86186-64-1

OBSAH – CONTENT

| | |
|--|-----------|
| OBSAH – CONTENT | 2 |
| PROGRAM | 5 |
| ÚVOD – INTRODUCTION | 8 |
| Vladimír ŽDÍMAL | |
| ORGANICKÉ SLOUČENINY V PM₁ AEROSOLU V MLADÉ BOLESLAVI 2013 A OSTRAVĚ 2014 V ZIMNÍM OBDOBÍ | 11 |
| Kamil KRŮMAL, Pavel MIKUŠKA, Zbyněk VEČEŘA | |
| IDENTIFIKACE ZDROJŮ JEMNÉHO (PM_{0,15-1,15}) A HRUBÉHO AEROSOLU V MLADÉ BOLESLAVI V ZIMĚ 2013 | 15 |
| Petra POKORNÁ, Jan HOVORKA, Pavel MIKUŠKA, Kamil KRŮMAL, Martina PÍŠOVÁ | |
| AEROSOL PARTICLE NUMBER, MASS AND SIZE DISTRIBUTION IN RESIDENTIAL AREA NEAR STEELWORKS: CASE STUDY OF OSTRAVA-RADVANICE AND BARTOVICE DISTRICT | 21 |
| Cecilia LEONI, Jan HOVORKA | |
| URBAN AND SUBURBAN INTERMODAL FRACTION OF ATMOSPHERIC AEROSOL IN WINTER 2014 | 23 |
| Jana KOZÁKOVÁ, Jan HOVORKA, Jaroslav SCHWARZ | |
| DISTRIBUCE NANOČÁSTIC AEROSOLU NAD DÁLNICÍ | 27 |
| Jan HOVORKA, Veronika DOČEKALOVÁ, Filip KOBRZEK, Petr MAREČEK, Jan BENDL | |
| ROZPTYL ZNEČIŠŤUJÍCICH LÁTKOV V BLÍZKOSTI CESTNEJ KOMUNIKÁCIE | 29 |
| Dušan JANDAČKA, Daniela ĎURČANSKÁ | |
| CHARAKTERIZACE AEROSOLŮ Z PROSTŘEDÍ SILNIČNÍHO TUNELU | 35 |
| Roman LIČBINSKÝ, Jiří HUZLÍK, Jiří FAIMON, Kateřina KREISLOVÁ | |
| EXTRAKCE BIODOSTUPNÉHO PODÍLU KOVŮ V AEROSOLU A POULIČNÍM PRACHU | 39 |
| Pavel COUFALÍK, Pavel MIKUŠKA, Kamil KRŮMAL, Zbyněk VEČEŘA, Michal VOJTÍŠEK, Tomáš MATOUŠEK, Ondřej ZVĚŘINA | |
| SMPS SPECTRA DEPENDENCE ON AIR MASSES ORIGIN AT KOŠETICE STATION | 41 |
| Naděžda ZÍKOVÁ, Vladimír ŽDÍMAL | |
| COMPARISON OF SUMMER AND WINTER SUBMICRON AEROSOL COMPOSITION STUDIED BY THE AEROSOL MASS SPECTROMETER | 43 |
| Lucie KUBELOVÁ, Petr VODIČKA, Jaroslav SCHWARZ, Vladimír ŽDÍMAL | |
| COMPARISON OF SOURCE APPORTIONMENT RESULTS FROM SUMMER AND WINTER MEASURING CAMPAIGN AT A PRAGUE-SUCHDOL SITE | 45 |
| Otokar MAKEŠ, Petr VODIČKA, Jaroslav SCHWARZ | |
| SEARCH FOR LINKS BETWEEN ORGANIC AEROSOLS MEASURED BY AEROSOL MASS SPECTROMETER AND EC/OC ANALYZER | 47 |
| Petr VODIČKA, Lucie KUBELOVÁ, Otokar MAKEŠ, Jaroslav SCHWARZ | |
| IMPACT OF SIZE EFFECTS ON FORMATION OF NANOPARTICLES FROM SUPERSATURATED VAPOR | 49 |
| Valeri LEVDANSKY, Jiří SMOLÍK, Vladimír ŽDÍMAL, Pavel MORAVEC | |
| INFLUENCE OF SIZE EFFECTS ON UPTAKE OF IMPURITY ATOMS BY AEROSOL NANOPARTICLES GROWING IN VAPOR CONDENSATION | 51 |
| Valeri LEVDANSKY, Jiří SMOLÍK, Vladimír ŽDÍMAL | |

| | |
|--|-----------|
| A COMPARISON OF TITANIA NANOPARTICLE PRODUCTION IN TWO DIFFERENT REACTORS BY MOCVD METHOD | 53 |
| Pavel MORAVEC, Jiří SMOLÍK, Jaroslav SCHWARZ, Petr VODIČKA, Valeri V. LEVDANSKI, Martin KOŠTEJN | |
| DIFFUSION COEFFICIENT OF H₂SO₄ IN AIR LABORATORY MEASUREMENTS USING LAMINAR FLOW TECHNIQUE..... | 59 |
| Lenka ŠKRABALOVÁ, David BRUS, Vladimír ŽDÍMAL, Eric HERMANN | |
| STATISTICKÁ ANALÝZA CHEMICKÉHO SLOŽENÍ MĚSTSKÉHOAEROSOLU PM1 V BRNĚ A ŠLAPANICÍCH..... | 63 |
| Pavel MIKUŠKA, Martina MIKUŠKOVÁ, Kamil KRŮMAL, Zbyněk VEČEŘA, Jaroslav MICHÁLEK | |
| CHARACTERISATION OF PARTICULATE MATTER IN DIFFERENT ARCHIVES..... | 65 |
| Ludmila MAŠKOVÁ, Jiří SMOLÍK, Petr VODIČKA | |
| SPECIFIKA HODNOCENÍ KVALITY VNITŘNÍHO PROSTŘEDÍV TECHNICKÉM MUZEU V BRNĚ..... | 67 |
| Hana GROSSMANNOVÁ | |
| COMPARISON OF LUNG DEPOSITED SURFACE AREA OF SUBMICRON PARTICLES IN WORKING AIR AND THE ENVIRONMENT | 69 |
| Vladimír MIČKA, Šárka BERNATÍKOVÁ, Hana TOMÁŠKOVÁ, Zdeňka KALIČÁKOVÁ, Eduard JEŽO, Karel LACH | |
| VARIABILITY OF AEROSOLS AND CHEMICAL COMPOSITION OF PM₁₀, PM_{2.5} AND PM₁ ON THE PLATFORM OF THE PRAGUE UNDERGROUND METRO..... | 73 |
| Michael CUSACK, Nicholas TALBOT, Jakub ONDRÁČEK, Maria-Cruz MINGUILLON, Jaroslav SCHWARZ, Petr OTÁHAL, Karel KLOUDA, Vladimír ŽDÍMAL | |
| PROBLEMATIKA VÝBUŠNOSTI PRACHOVZDUŠNÝCH SMĚSÍ V PRŮMYSLOVÝCH PROSTORECH..... | 77 |
| Petr SOUČEK | |
| AN EXPERIMENTAL AND THEORETICAL ASSESSMENT OF THE DISSOCIATION OF AMMONIUM NITRATE AEROSOL..... | 79 |
| Nicholas TALBOT, Vladimír ŽDÍMAL, Jakub ONDRÁČEK, Jaroslav SCHWARZ | |
| THE EFFECT OF RESUSPENSION ACTIVITIES TO PM₁₀ MASS AND NUMBER CONCENTRATIONS IN AN INDOOR MICROENVIRONMENT..... | 83 |
| Norbert SERFOZO, Sofia Eirini CHATOUTSIDOU, Mihalis LAZARIDIS | |
| KONSTRUKCE A PROVOZNÍ OPTIMALIZACE AUTOMATICKÉHO PNEUMATICKÉHO ROZPRAŠOVAČE V RESUSPENZNÍ KOMOŘE..... | 87 |
| Miroslav KLÁN, Jan HOVORKA, Martin CIVIŠ | |

PROGRAM:

| |
|--|
| STŘEDA – WEDNESDAY 29.10.2014 |
| 18:00 – 19:00 Registrace - Registration |

| | |
|---|--|
| ČTVRTEK - THURSDAY 30.10.2014 | |
| DOPOLEDNE - MORNING | |
| 8:00 – 9:00 Registrace - Registration | |
| 9:00 Zahájení konference – Opening of the conference | |
| 9:15 | ORGANICKÉ SLOUČENINY V PM1 AEROSOLU V MLADÉ BOLESLAVI 2013 A OSTRAVĚ 2014 V ZIMNÍM OBDOBÍ Kamil KŘŮMAL, Pavel MIKUŠKA, Zbyněk VEČEŘA |
| 9:30 | IDENTIFIKACE ZDROJŮ JEMNÉHO (PM_{0,15-1,15}) A HRUBÉHO (PM_{1,15-10}) AEROSOLU V MLADÉ BOLESLAVI V ZIMĚ 2013 Petra POKORNÁ, Jan HOVORKA, Pavel MIKUŠKA, Kamil KŘŮMAL, Martina PÍŠOVÁ |
| 9:45 | AEROSOL PARTICLE NUMBER, MASS AND SIZE DISTRIBUTION IN RESIDENTIAL AREA NEAR STEELWORKS: CASE STUDY OF OSTRAVA-RADVANICE AND BARTOVICE DISTRICT Cecilia LEONI, Jan HOVORKA |
| 10:00 | URBAN AND SUBURBAN INTERMODAL FRACTION OF ATMOSPHERIC AEROSOL IN WINTER 2014 Jana KOZÁKOVÁ, Jan HOVORKA, Jaroslav SCHWARZ |
| 10:15 | VELIKOSTNÍ DISTRIBUCE K-PAU NA LOKALITĚ MLADÁ BOLESLAV V ZIMĚ 2013 Jan BENDL, Jan TOPINKA, Jan HOVORKA |
| Přestávka - Break | |
| 11:00 | DISTRIBUCE NANOČÁSTIC AEROSOLU NAD DÁLNICÍ Jan HOVORKA, Veronika DOČEKALOVÁ, Filip KOBRZEK, Petr MAREČEK, Jan BENDL |
| 11:15 | ROZPTYL ZNEČIŠŤUJÍCÍCH LÁTKOK V BLÍZKOSTI CESTNEJ KOMUNIKÁCIE Dušan JANDAČKA, Daniela ĎURČANSKÁ |
| 11:30 | CHARAKTERIZACE AEROSOLŮ Z PROSTŘEDÍ SILNIČNÍHO TUNELU Roman LIČBINSKÝ, Jiří HUZLÍK, Jiří FAIMON, Kateřina KREISLOVÁ |
| 11:45 | EXTRAKCE BIODOSTUPNÉHO PODÍLU KOVŮ V AEROSOLU A POULIČNÍM PRACHU Pavel COUFALÍK, Pavel MIKUŠKA, Kamil KŘŮMAL, Zbyněk VEČEŘA, Michal VOJTÍŠEK, Tomáš MATOUŠEK, Ondřej ZVĚŘINA |
| Oběd – Lunch | |

| ČTVRTEK - THURSDAY 30.10.2014 ODPOLEDNE - AFTERNOON | |
|--|---|
| 13:30 | SMPS SPECTRA DEPENDENCE ON AIR MASSES ORIGIN AT KOŠETICE STATION Naděžda ZÍKOVÁ and Vladimír ŽDÍMAL |
| 13:45 | COMPARISON OF SUMMER AND WINTER SUBMICRON AEROSOL COMPOSITION STUDIED BY THE AEROSOL MASS SPECTROMETER Lucie KUBELOVÁ, Petr VODIČKA, Jaroslav SCHWARZ, Vladimír ŽDÍMAL |
| 14:00 | COMPARISON OF SOURCE APPORTIONMENT RESULTS FROM SUMMER AND WINTER MEASURING CAMPAIGN AT A PRAGUE-SUCHDOL SITE Otakar MAKEŠ, Petr VODIČKA, Jaroslav SCHWARZ |
| 14:15 | SEARCH FOR LINKS BETWEEN ORGANIC AEROSOLS MEASURED BY AEROSOL MASS SPECTROMETER AND EC/OC ANALYZER Petr VODIČKA, Lucie KUBELOVÁ, Otakar MAKEŠ, Jaroslav SCHWARZ |
| 14:30 | ČAS ČLENSKÁ SCHŮZE |
| Přestávka - Break | |
| 15:30 | IMPACT OF SIZE EFFECTS ON FORMATION OF NANOPARTICLES FROM SUPERSATURATED VAPOR Valeri LEVDANSKY, Jiří SMOLÍK, Vladimír ŽDÍMAL, Pavel MORAVEC |
| 15:45 | INFLUENCE OF SIZE EFFECTS ON UPTAKE OF IMPURITY ATOMS BY AEROSOL NANOPARTICLES GROWING IN VAPOR CONDENSATION Valeri LEVDANSKY, Jiří SMOLÍK, Vladimír ŽDÍMAL |
| 16:00 | A COMPARISON OF TITANIA NANOPARTICLE PRODUCTION IN TWO DIFFERENT REACTORS BY MOCVD METHOD Pavel MORAVEC, Jiří SMOLÍK, Jaroslav SCHWARZ, Petr VODIČKA, Valeri V. LEVDANSKI, Martin KOŠTEJN |
| 16:15 | DIFFUSION COEFFICIENT OF H₂SO₄ IN AIR LABORATORY MEASUREMENTS USING LAMINAR FLOW TECHNIQUE Lenka ŠKRABALOVÁ, David BRUS, Vladimír ŽDÍMAL, Eric HERMANN |
| 16:30 | PREZENTACE EKOMONITORING A TSI - ECOMONITORING AND TSI PRESENTATION |
| 19:00 Společenský večer - Conference dinner | |

| PÁTEK – FRIDAY 31.10.2014 | |
|---|---|
| 9:00 | STATISTICKÁ ANALÝZA CHEMICKÉHO SLOŽENÍ MĚSTSKÉHO AEROSOLU PM₁ V BRNĚ A ŠLAPANICÍCH Pavel MIKUŠKA, Martina MIKUŠKOVÁ, Kamil KŘŮMAL, Zbyněk VEČEŘA, Jaroslav MICHÁLEK |
| 9:15 | CHARACTERISATION OF PARTICULATE MATTER IN DIFFERENT ARCHIVES Ludmila MAŠKOVÁ, Jiří SMOLÍK, Petr VODIČKA |
| 9:30 | SPECIFIKA HODNOCENÍ KVALITY VNITŘNÍHO PROSTŘEDÍ V TECHNICKÉM MUZEU V BRNĚ Hana GROSSMANNOVÁ |
| 9:45 | COMPARISON OF LUNG DEPOSITED SURFACE AREA OF SUBMICRON PARTICLES IN WORKING AIR AND THE ENVIRONMENT Vladimír MIČKA, Šárka BERNATÍKOVÁ, Hana TOMÁŠKOVÁ, Zdeňka KALIČÁKOVÁ, Eduard JEŽO, Karel LACH |
| 10:00 | VARIABILITY OF AEROSOLS AND CHEMICAL COMPOSITION OF PM₁₀, PM_{2.5} AND PM₁ ON THE PLATFORM OF THE PRAGUE UNDERGROUND METRO Michael CUSACK, Nicholas TALBOT, Jakub ONDRÁČEK, Maria-Cruz MINGUILLON, Jaroslav SCHWARZ, Petr OTÁHAL, Karel KLOUDA, Vladimír ŽDÍMAL |
| Přestávka - Break | |
| 10:45 | PROBLEMATIKA VÝBUŠNOSTI PRACHOVZDUŠNÝCH SMĚSÍ V PRŮMYSLOVÝCH PROSTORECH Petr SOUČEK |
| 11:00 | AN EXPERIMENTAL AND THEORETICAL ASSESSMENT OF THE DISSOCIATION OF AMMONIUM NITRATE AEROSOL Nicholas TALBOT, Vladimír ŽDÍMAL, Jakub ONDRÁČEK, Jaroslav SCHWARZ |
| 11:15 | THE EFFECT OF RESUSPENSION ACTIVITIES TO PM₁₀ MASS AND NUMBER CONCENTRATIONS IN AN INDOOR MICROENVIRONMENT Norbert SERFOZO, Sofia Eirini CHATOUSIDOU, Mihalis LAZARIDIS |
| 11:30 | KONSTRUKCE A PROVOZNÍ OPTIMALIZACE AUTOMATICKÉHO PNEUMATICKÉHO ROZPRAŠOVAČE V RESUSPENZNÍ KOMOŘE Miroslav KLÁN, Jan HOVORKA, Martin CIVIŠ |
| 11:45 Zakončení konference – End of the conference | |
| Oběd - Lunch | |

ECM ECO Monitoring

ÚVOD – INTRODUCTION

Vážené kolegyně, vážení kolegové,

Stalo se již tradicí, že se v podzimních měsících koná Výroční konference České aerosolové společnosti. Letos se koná již patnáctý ročník, díky iniciativě našich moravských kolegů tentokrát ve Valticích. Letošní ročník se od toho loňského přece jen bude trochu lišit. Dlouholetý předseda a zakladatel společnosti Jiří Smolík se loni rozhodl znovu na post předsedy nekandidovat a v zimních volbách byl zvolen nový výbor společnosti. Na ustavující schůzi výboru, konané v Praze, si výbor zvolil toto rozložení práce (bez titulů):

Předseda: Vladimír Ždímal

Místopředseda: Zbyněk Večeřa

Vědecký tajemník: Jan Hovorka

Hospodář: Jakub Ondráček

Revizoři: Pavel Mikuška, Jaroslav Schwarz

Pokladník: Pavel Moravec (kooptován)

Rád bych chtěl tímto poděkovat Jiřímu Smolíkovi za jeho dlouholetou práci ve prospěch České aerosolové společnosti doma i v zahraničí. Rád bych také poděkoval členům minulého výboru za jejich práci, a části z nich i za ochotu znovu kandidovat. Rád bych poděkoval také vám všem za účast ve volbách nového výboru, a aktivní účast jak na konferencích pořádaných společností, tak na řadě dalších konferencí, workshopů a dalších akcí, spojených s aerosolovou tematikou, kde jako členové tuto společnost, byť nepřímou, reprezentujete. Členům výboru děkuji za důvěru, kterou jste ve mne, jako nového předsedu, vložili.

Také bych chtěl poděkovat i našemu věrnému sponzorovi, firmě ECM ECO Monitoring, spol s.r.o.

Ve chvíli, kdy píšete tento úvodník, je na konferenci zaregistrováno 28 příspěvků. Vzhledem k vašemu narůstajícímu zájmu o aktivní účast na konferenci a snaze skončit v pátek kolem poledne bylo rozhodnuto o zkrácení času jednotlivých prezentací z dřívějších 20 na 15 minut včetně dotazů. Kromě běžného odborného programu konference jsem si tentokrát dovolil zařadit i krátkou členskou schůzi, při které vám bude představen nový výbor a jeho rámcové plány do budoucna.

Těším se na setkání s vámi ve Valticích ☺

V Praze dne 15.10.2014

Vladimír Ždímal

Předseda ČAS

ORGANICKÉ SLOUČENINY V PM1 AEROSOLU V MLADÉ BOLESLAVI 2013 A OSTRAVĚ 2014 V ZIMNÍM OBDOBÍ

Kamil KŘŮMAL, Pavel MIKUŠKA, Zbyněk VEČEŘA

Ústav analytické chemie, Akademie věd České republiky, v.v.i., Veveří 97, 602 00 Brno,
krumal@iach.cz

Klíčová slova: atmosférický aerosol, PM1, organické markery

SUMMARY

In this work the organic compounds and organic markers used for the identification of sources of aerosols were measured. Monosaccharide anhydrides and resin acids (emissions from biomass combustion) and polyaromatic hydrocarbons (emissions from traffic and incomplete combustion) were observed especially. Hopanes, steranes (traffic, coal combustion) and alkanes were next groups of analysed organic compounds. Markers were studied in the size fraction PM1 because this fraction of aerosols is the most harmful to human health.

Aerosols were sampled in winter season in the city Mladá Boleslav in 2013 and Ostrava in 2014. Monosaccharide anhydrides and resin acids were the most abundant organic compounds which resulted from combustion of biomass.

ÚVOD

V atmosféře se nachází mnoho organických sloučenin vázaných na aerosolové částice, které jsou produkovány nejrůznějšími zdroji: primární (přírodní, antropogenní) a sekundární (reakce v atmosféře). Antropogenními zdroji aerosolu jsou např. spalování ropy, plynu, fosilních paliv, dřeva nebo odpadů, dále automobilová doprava, průmysl, skládky odpadů a další (Křůmal a kol., 2012). Atmosférické aerosoly působí škodlivě také na lidské zdraví. Dlouhodobá expozice vysokých koncentrací atmosférického aerosolu se projevuje zvýšením úmrtnosti, počtu nádorových onemocnění plic a kardiovaskulárních onemocnění (Brunekreef a Holgate, 2002). Škodlivost atmosférických aerosolů na lidské zdraví je dána nejen velikostí jejich částic, ale i jejich chemickým složením (Křůmal a kol., 2012).

Bylo sledováno chemické složení frakce PM1 v Mladé Boleslavi a v Ostravě se zaměřením na analýzu molekulových markerů, které se využívají pro identifikaci emisních zdrojů aerosolů.

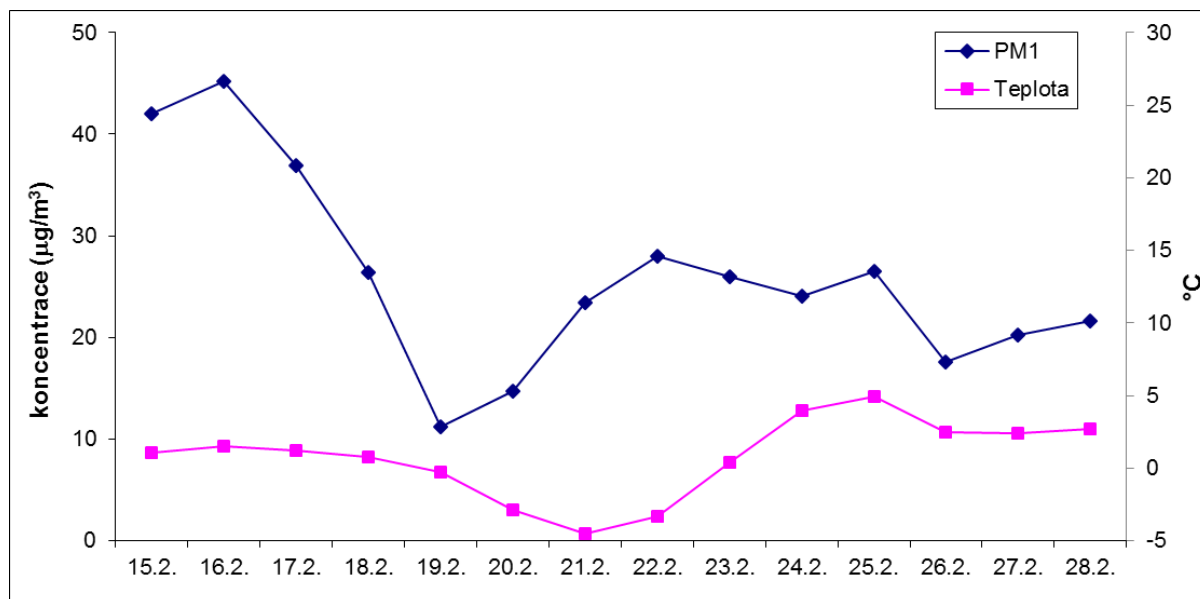
EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Organické sloučeniny byly analyzovány v městském aerosolu v Mladé Boleslavi (15. 2. – 28. 2. 2013) a v Ostravě (6. 2. – 6. 3. 2014) ve frakci PM1. PM1 aerosol byl odebírán pomocí velkoobjemového vzorkovače DHA-80 (Digitel) na křemenné filtry o průměru 150 mm (průtok vzduchu 30 m³.h⁻¹).

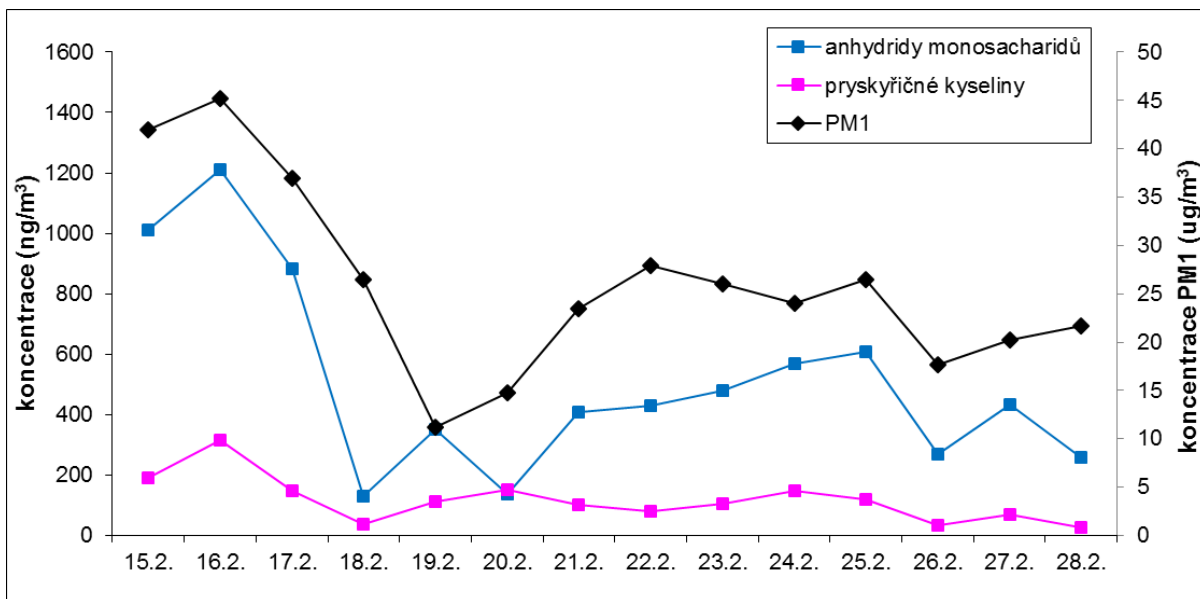
Filtry byly rozstříhány na 2 části. První část byla použita pro společnou extrakci anhydridů monosacharidů, pryskyřičných kyselin, monosacharidů, disacharidů a alditolů (cukerných alkoholů) pomocí směsi dichlormethan/methanol (1:1 v/v) v ultrazvukové vodní lázni. Extrakty byly odpařeny pod proudem dusíku do sucha a derivatizovány směsí MSTFA + 1% TMCS (N-methyl-N-trimethylsilyltrifluoroacetamid + 1% trimethylchlorosilan) obsahující pyridin. Takto derivatizované vzorky byly odpařeny do sucha, rozpuštěny v hexanu a analyzovány pomocí GC-MS. Ve druhé části byly analyzovány alkany, hopany, sterany a polycyklické aromatické uhlovodíky (PAU). Extrakce probíhaly směsí hexan/dichlormethan (1:1 v/v). Extrakty byly frakcionovány na koloně se silikagelem do dvou frakcí. Hexanová frakce obsahovala alkany, hopany a sterany a hexan/dichlormethanová frakce obsahovala PAU. Po zkoncentrování frakcí následovala analýza pomocí GC-MS.

VÝSLEDKY A DISKUSE

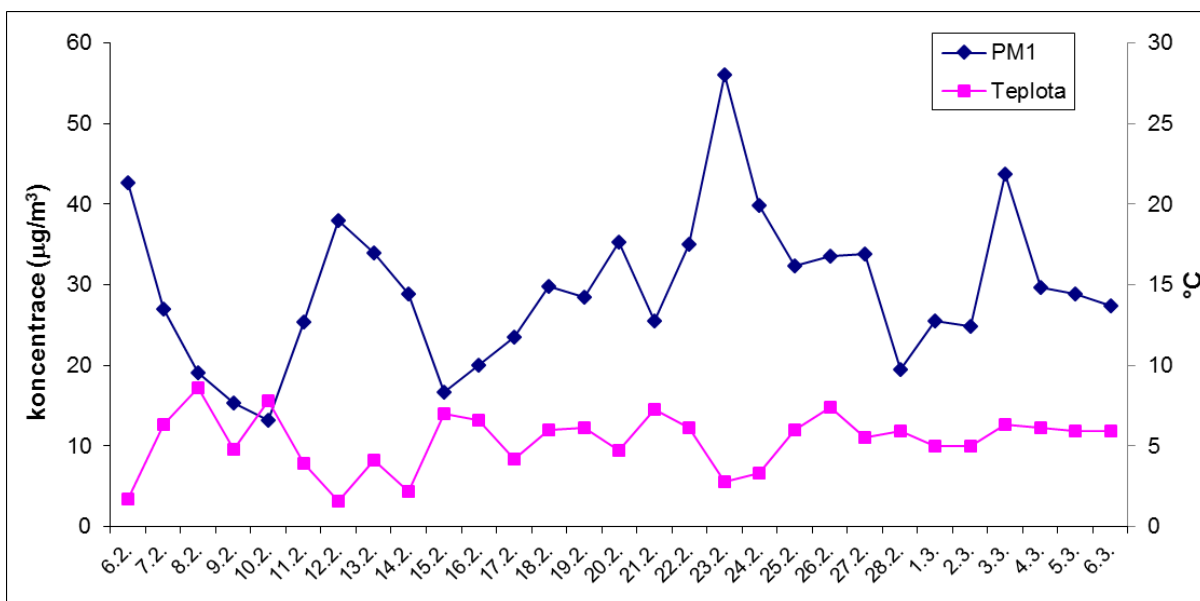
Hmotnostní koncentrace PM1 v Mladé Boleslavi se pohybovaly mezi 11 – 45 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ (Obr. 1 a 2) a v Ostravě 13 – 56 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ (Obr. 3 a 4). Nejvyšší koncentrace byly nalezeny pro anhydridy monosacharidů a pryskyřičné kyseliny, což souvisí s vyšším spalováním biomasy (dřeva) v zimním období. Emisním zdrojem PAU může být spalování jakéhokoliv organického materiálu (spalování biomasy, fosilních paliv, odpadů, emise z automobilové dopravy a průmyslu a další). Mezi organické markery dopravy a spalování uhlí patří hopany a sterany. Sterany se do ovzduší emitují pouze z motorových olejů, zatímco hopany z dopravy (motorové oleje) a ze spalování uhlí. Pro identifikaci spalování různých typů uhlí se užívají diagnostické poměry R- a S- isomerů 17 α (H),21 β (H)-homohopanu. Emisní zdroje můžeme od sebe rozlišit také pomocí diagnostických poměrů PAU, avšak jejich využití je problematické, protože hodnoty těchto poměrů se vzájemně překrývají. Další nevýhodou použití diagnostických poměrů je reaktivita PAU v atmosféře v přítomnosti NO₂, O₃ a OH radikálů (Křůmal a kol., 2010; Křůmal a kol., 2012; Křůmal a kol., 2013).



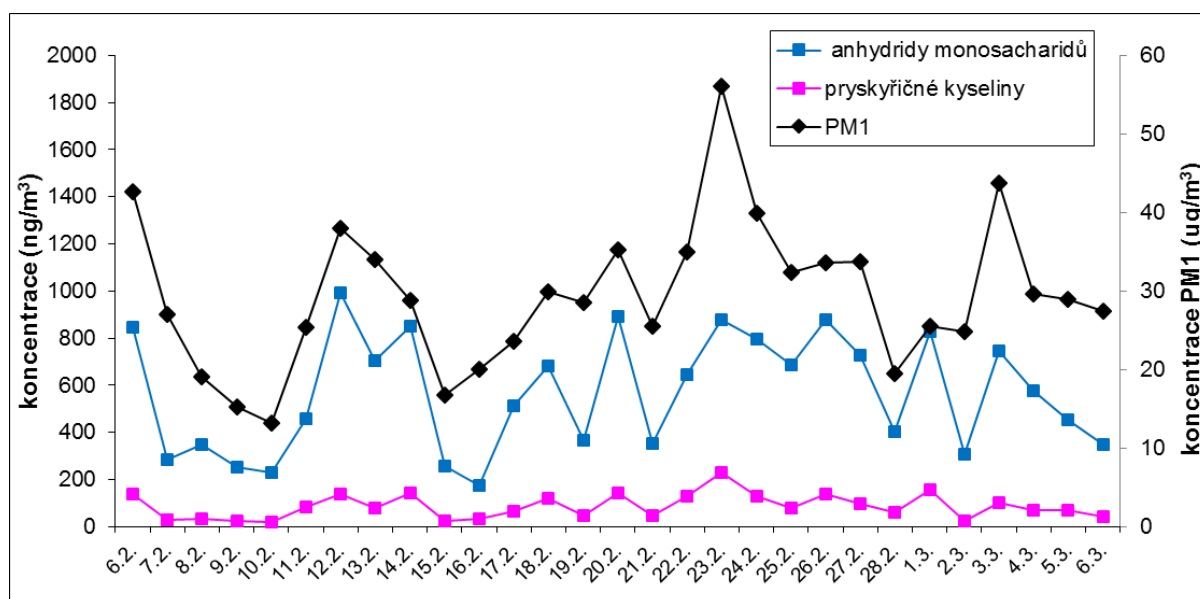
Obr. 1: Hmotnostní koncentrace PM1 v Mladé Boleslavi (15. 2. – 28. 2. 2013).



Obr. 2: Suma hmotnostních koncentrací analyzovaných organických sloučenin během jednotlivých dní (15. 2. – 28. 2. 2013) v aerosolové frakci PM1 v Mladé Boleslavi.



Obr. 3: Hmotnostní koncentrace PM1 v Ostravě (6. 2. – 6. 3. 2014).



Obr. 4: Suma hmotnostních koncentrací analyzovaných organických sloučenin během jednotlivých dní (6. 2. – 6. 3. 2014) v aerosolové frakci PM1 v Ostravě.

ZÁVĚR

Sledované organické markery pocházejí ze spalování organického materiálu (biomasa, fosilní paliva) a korelují s hmotnostními koncentracemi PM1. Nejvyšší koncentrace byly nalezeny pro anhydridy monosacharidů a pryskyřičné kyseliny, které pocházejí ze spalování biomasy. Dalšími identifikovanými emisními zdroji byla doprava (hopany, sterany, alkaný a PAU) a spalování uhlí (hopany, PAU).

PODĚKOVÁNÍ

Tato práce byla podporována Grantovou agenturou České republiky P503/12/G147 a výzkumným záměrem Ústavu analytické chemie AV ČR, v. v. i., RVO:68081715.

LITERATURA

Brunekreef B., Holgate S. T., Air pollution and health, *Lancet*, 360, 1233-1242, (2002).

Křůmal K., Mikuška P., Vojtěšek M., Večeřa Z., Seasonal variations of monosaccharide anhydrides in PM1 and PM2.5 aerosol in urban areas, *Atmospheric Environment*, 44, 5148-5155, (2010).

Křůmal K., Mikuška P., Večeřa Z., Využití organických markerů pro identifikaci zdrojů atmosférických aerosolů, *Chemické Listy*, 106, 95-103, (2012).

Křůmal K., Mikuška P., Večeřa Z., Polycyclic aromatic hydrocarbons and hopanes in PM1 aerosols in urban areas, *Atmospheric Environment*, 67, 27-37, (2013).

IDENTIFIKACE ZDROJŮ JEMNÉHO (PM_{0,15-1,15}) A HRUBÉHO AEROSOLU V MLADÉ BOLESLAVI V ZIMĚ 2013

Petra POKORNÁ¹, Jan HOVORKA¹, Pavel MIKUŠKA², Kamil KŘŮMAL², Martina PÍŠOVÁ¹

¹Ústav pro životní prostředí, Přírodovědecká fakulta UK v Praze, pokorna@natur.cuni.cz

² Ústav analytické chemie AV ČR, v.v.i., Brno

Klíčová slova: hrubý a jemný aerosol, Positive Matrix Factorization, hodinové koncentrace prvků, 3DRUM, organické markery spalování biomasy a hnědého uhlí

SUMMARY

The bilinear receptor model Positive Matrix Factorization – PMF was used to apportion sources of fine (PM_{0.15 - 1.15}) and coarse (PM_{1.15 - 10}) aerosol in residential district of Mladá Boleslav. The PMF analyzed datamatrix of hourly values of mass and aerosol elemental composition for 27 elements for fine and coarse aerosol and OC/EC for fine aerosol. The sampling campaign was conducted from 14th to 27th February 2013 at a single site. Also, the parallel small-scale network measurement of PM₁₀ was conducted and assured representativeness of the datasets recorded at the site. The PMF was optimized for four factors for fine and three for coarse aerosol. They were: combustion of biomass (49 %) and fossil fuels (34 %), traffic (16 %) and industry (1 %) for fine aerosol and combustion of biomass and coal (80 %), road dust resuspension (14 %) and abrasion (6 %) for coarse aerosol. Nevertheless, high correlation between temporal variation of combustion sources and concentrations of levoglucosan, mannosan and picene, tracers of biomass/coal combustion, confirmed source apportionment of fine aerosol particles.

ÚVOD

Zhoršení kvality ovzduší způsobené především atmosférickým aerosolem je celosvětový problém měst v blízkosti průmyslových oblastí (Sun a kol., 2004; Karar a Gupta, 2006; Querol a kol., 2007; Vecchi a kol., 2008; Juda-Rezler a kol., 2011). Severní sídliště v Mladé Boleslavi, situované v bezprostřední blízkosti automobilového závodu Škoda Auto a. s., je nejosídlenější oblastí města (počet obyvatel 19 000 z celkového počtu 45 000). Mezi lety 2008 – 2013 došlo k překročení 24 hodinových limitů pro PM₁₀ stanovené směrnicí EU 2008/50/CE dvakrát, a 44 respektive 55 krát v letech 2010 a 2011 (ČHMÚ, 2012). Vypracování účinné strategie kontroly emisí suspendovaných částice PM_x závisí na znalosti příspěvku jednotlivých zdrojů k celkovým koncentracím PM_x (Taiwo a kol., 2014). Proto se receptorového modelování jeví jako vhodný nástroj k identifikaci a kvantifikaci zdrojů emisí přispívajících k úrovni znečištění ovzduší (Watson a kol., 2002; Viana a kol., 2008; Belis a kol., 2013). Pro precizní identifikaci zdrojů je bezpodmínečný odběr velikostně segregovaného aerosolu s vysokým časovým rozlišením (Zhou a kol., 2004; Ogulei a kol., 2005; Han a kol., 2006; Peré-Trepart a kol., 2007; Vecchi a kol., 2009; Bernardoni a kol., 2011; Richard a kol., 2011, Pokorná a kol., 2013, 2015). Positive Matrix Factorization – PMF, receptorový model vyvinutý Paaterem (1997), je účinný nástroj k identifikaci zdrojů na receptoru. Příspěvek se zabývá odhadem zdrojů jemného a hrubého aerosolu metodou PMF aplikovanou na hodinová

data hmotnostních koncentrací a elementárního složení $PM_{0,15 - 1,15}$ a $PM_{1,15 - 10}$ v průběhu zimní kampaně na Severním sídlišti v Mladé Boleslavi.

MĚŘENÍ

Po dobu měření na mobilní stanici byly kontinuálně odebírány tři velikostní frakce aerosolu A ($1,15 - 10 \mu m$), B ($0,34 - 1,15 \mu m$) a C ($0,15 - 0,34 \mu m$) s integrační dobou 60 minut rotačním impaktorem 3DRUM (Davis Rotating Unit for Monitoring, UC Davis - DRUM). Současně byly zaznamenávány s integrační dobou 5 minut velikostní distribuce počtu částic v rozmezí 523 - 19 810 nm pomocí aerodynamického spektrometru částic (Aerodynamic Particle Sizer - APS 3321, TSI) a v rozmezí 14,6 - 736,5 nm pomocí skenovacího třídiče částic (Scanning Mobility Particle Sizer - SMPS 3936L25, TSI) a měřeny 5 minutové koncentrace PM_{10} Beta prachoměrem (FH 62 I-R, Thermo ESM Andersen). Dále byly odebírány 24 hodinové vzorky PM_1 velkobjemovým vzorkovačem (DHA-80, Digitel) a měřeny hodinové koncentrace organického uhlíku (Organic Carbon - OC) a elementárního uhlíku (Elemental Carbon - EC) semi-kontinuálním analyzátozem (Sunset Laboratory) V neposlední řadě byla měřena 5minutová data rychlosti a směru větru (WindSonic M, Gill), teploty, vlhkosti (Comet 200-80/E), a 1 minutová data srážkového úhrnu (Laser Precipitatio Monitor, Thies).

Vzorky tří velikostních frakcí z 3DRUM byly následně analyzovány rentgenové fluorescenční spektrometrií (Synchrotron X-ray Fluorescence - S-XRF) v Lawrence Berkeley National Laboratory, USA pro 28 prvků (Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, As, Se, Br, Rb, Sr, Y, Zr, Mo and Pb).

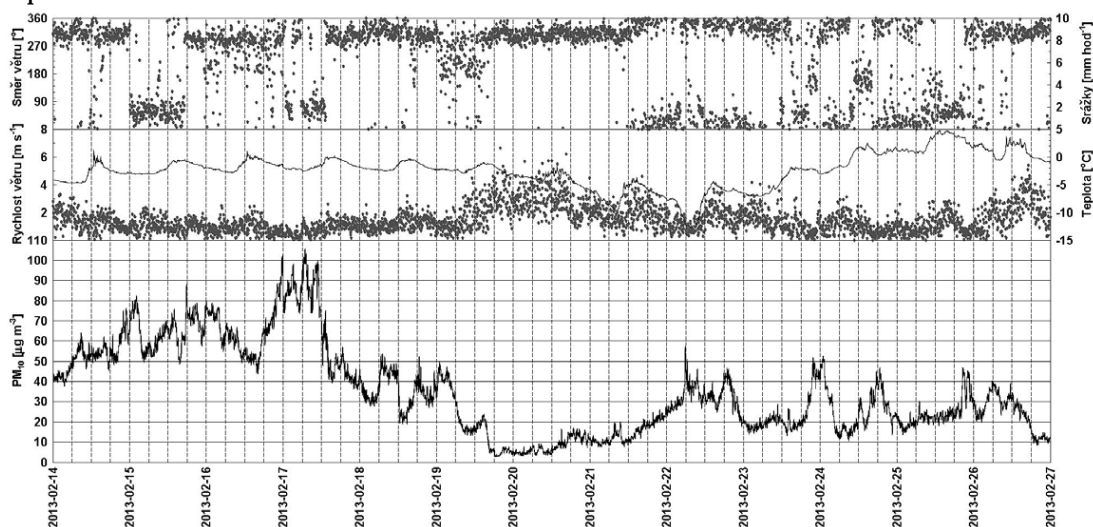
Křemenné filtry použité pro odběr PM_1 byly před použitím vypáleny při $500 \text{ }^\circ\text{C}$ za účelem odstranění organických látek a před a po expozici váženy na mikrováhách (M5P, Sartorius). Vzorky byly analyzovány plynovou chromatografií a hmotnostní spektrometrií (Křůmal a kol., 2010; Křůmal a kol. 2013) na levoglukosan, mannosan a pícen.

Datová matice pro model EPA PMF 4.2.0.0 byly připraveny z dat elementární analýzy $PM_{0,15 - 1,15}$ (suma B a C frakce z 3DRUM) a $PM_{1,15 - 10}$ (A frakce z 3DRUM), hmotnostních koncentrací $PM_{0,15 - 1,15}$ a $PM_{1,15 - 10}$ s integrační dobou 60 minut a $PM_{2,5}$ OC/EC pro $PM_{0,15 - 1,15}$. Hmotnostní koncentrace $PM_{0,15 - 1,15}$ a $PM_{1,15 - 10}$ byly spočítány 5 minutových distribucí stanovených APS a SMPS o hustotě částic $1,5 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ (Shen a kol., 2002). Lineární regrese mezi hodinovými koncentracemi PM_{10} získanými SMPS-APS a Beta prachoměrem ($R^2 = 0,87$) potvrdila správnost volby hustoty částic použitou k přepočtu velikostní distribuce počtu částic na velikostní distribuci hmoty.

Paralelně s měřením na mobilní stanici probíhalo měření PM_{10} přenosnými laserovými nefelometry DustTrak - DT (model 8520, TSI) s integrační dobou 5 minut v síťovém uspořádání. DT byly umístěny ve výšce od 3,5 do 24 m nad terénem a ve vzájemné vzdálenosti od 650 do 5000 m. Hodnoty PM_{10} naměřené DT byly korigovány na chybu nefelometrické detekce porovnáním s 5minutovými hodnotami PM_{10} z měření SMPS a APS. Rovnice lineární regrese mezi PM_{10} měřenými DT13 a APS a SMPS s průsečíkem v nule měla sklon o hodnotě 0,32 a $R^2 = 0,83$. Hodnoty PM_{10} měřené všemi DT pak byly následně vynásobeny korekčním faktorem 0,32. Korigované hodnoty PM_{10} naměřené DT5-13 byly následně statisticky testovány na koeficient divergence - COD (Kim a kol., 2005) o kritické hodnotě 0,2 (Pinto a kol., 2004).

VÝSLEDKY

Odběrová kampaň probíhající od 14. do 27. února charakterizovaly mírné zimní teploty (medián = -2,2 °C), převládající SV až SZ proudění s nízkou rychlostí proudění větru (medián = 1,3 m.s⁻¹) a hmotnostní koncentrace PM₁₀ pod stanovenými 24hodinovými imisními limity pro PM₁₀ (medián = 28,7 µg.m⁻³) Obr. 1. Jemná frakce aerosolu na PM₁₀ tvořila během celé odběrové kampaně v průměru 89 % a hrubá frakce v průměru 11 % Tab. 1.



Obr. 1: Průběh rychlosti a směru větru, srážkového úhrnu, teploty ovzduší a koncentrace PM₁₀ měřené na Severním sídlišti v Mladé Boleslavi za období 14. – 27.2. 2013.

| Velikostní frakce (µg,m ⁻³) | Medián (µg,m ⁻³) | Průměr | SD |
|---|------------------------------|--------|------|
| A 1,15 – 10 µm | 2,5 | 4,2 | 4,2 |
| B 0,34 – 1,15 µm | 17,3 | 21,2 | 14,8 |
| C 0,15 – 0,34 µm | 8,4 | 8,5 | 4,0 |

Tab. 1: Medián, průměr a směrodatná odchylka (SD) hmotnostní koncentrace tří velikostních frakcí za období 14. – 27.2. 2013.

Po dobu odběrové kampaně nebyly rozdíly koncentrací PM₁₀ mezi monitory DT5 – DT13 statisticky významné (COD pro všechny kombinace DT byl < 0.2). Městské ovzduší lze proto hodnotit z hlediska koncentrací PM₁₀ jako velmi dobře smíchané.

Pro odhad optimálního počtu faktorů byl model testován pro dva až sedm faktorů. Počet faktorů byl vybrán na základě vyhodnocení parametrů poskytnutých modelem s přihlédnutím k uvažovaným místním zdrojům. Výsledkem modelu byly čtyři faktory pro jemný a tři faktory pro hrubý aerosol.

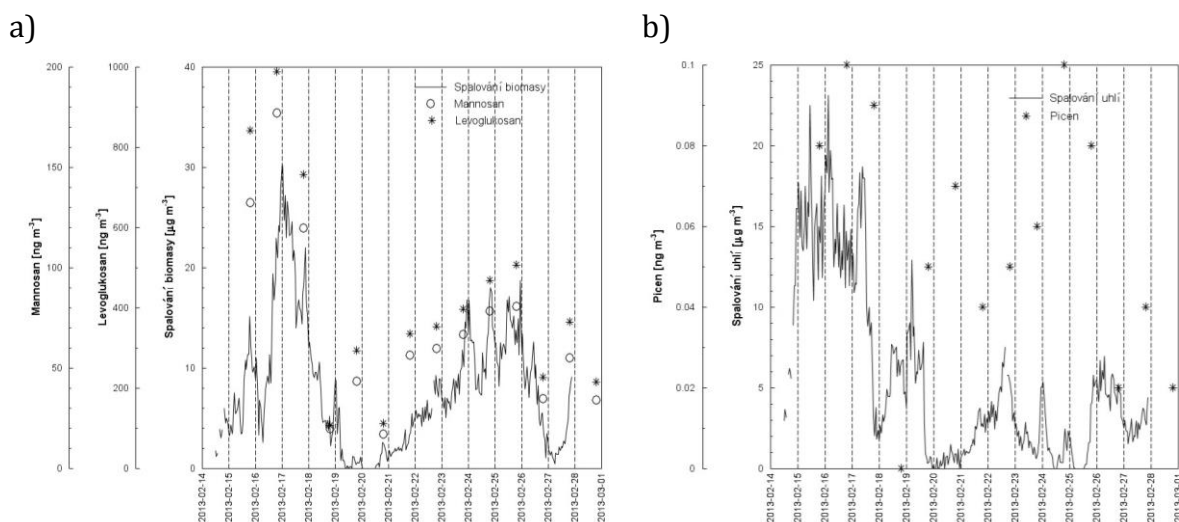
První faktor jemné frakce byl určen jako *spalování biomasy* na základě vysokých koncentrací Cl, K, Zn, OC a EC. Příspěvek faktoru byl významný především v průběhu víkendů 16. – 17. a 23. – 24. února. Příspěvek rostl v odpoledních hodinách a dosahoval maxim okolo půlnoci. Tento denní poukazuje na spalování biomasy v lokálních topeništích na předměstí Mladé Boleslavi. Faktor za sledované období přispíval 49 % k

celkové hmotě $PM_{0,15-1,15}$. Časový průběhu spalování biomasy koreluje s levoglukosanem a mannosanem (Obr. 2a), látkami indikujícími spalování biomasy.

Druhý faktor s vysokým obsahem S, K, OC a EC odpovídá *spalování uhlí*. Příspěvek faktoru byl značný na začátku odběrové kampaně, který charakterizovala průměrná rychlost větru do $1 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ a průměrná teplota $-2 \text{ }^\circ\text{C}$. Příspěvek faktoru k celkové koncentraci $PM_{0,15-1,15}$ byl 34 %. Časový průběhu faktoru velmi dobře koreluje s picenem (Obr. 2b), sloučeninou indikující spalování hnědého uhlí.

Faktor *doprava* byl určen především na základě vysoké koncentrace prvků zemské kůry, OC/EC a přítomnosti Cu prvku typického pro abrazi brzdových destiček. Faktor zahrnuje emise výfukových plynů automobilů a abrazi. Příspěvek faktoru byl po celou odběrovou kampaň konstantní a tvořil 16 % z hmoty $PM_{0,15-1,15}$.

Faktor s vysokým obsahem kovů především Mn, Fe, Cu a Zn odpovídá *průmyslu*. Výrazný příspěvek faktoru dne 15. a 25. února jsou způsobeny změnou směru větru s převládajícím směrem proudění z východu. Celkový příspěvek faktoru k $PM_{0,15-1,15}$ byl 1 %.



Obr. 2: Časový průběhu faktoru a) spalování biomasy a 24hodinových koncentrací levoglukosanu a mannosanu, b) spalování uhlí a 24hodinových koncentrací picenu.

Spalování biomasy a uhlí, faktor s vysokým obsahem S, K a kovů, byl dominantním zdrojem hrubé frakce aerosolu s příspěvkem 80 % k celkové koncentraci $PM_{1,15-10}$.

Druhý faktor byl určen na základě vysokých koncentrací prvků zemské kůry jako *resuspenze silničního prachu*. Příspěvek faktoru k $PM_{1,15-10}$ byl 14 %.

Faktor s vysokým obsahem Cu a Zn odpovídá *abrazi brzdových destiček a pneumatik*. Příspěvek faktoru k celkové hmotě $PM_{1,15-10}$ tvořil 6 %.

ZÁVĚRY

Po dobu zimní odběrové kampaně 2013 byla na Severním sídlišti v Mladé Boleslavi získána data s vysokým časovým rozlišením umožňující identifikace zdrojů jemné a hrubé aerosolové frakce pomocí receptorového modelu PMF. Na základě modelovaných dat hmotnostní koncentrace, elementární analýzy a koncentrací OC/EC s integrační dobou odběru 60 minut byly získány časové příspěvky zdrojů a příspěvek zdrojů k $PM_{0,15-1,15}$ a $PM_{0,15-10}$. Spalování a doprava byly společné zdroje pro obě frakce,

avšak průmysl přispíval pouze k frakci jemné. Vysoké časové rozlišení dat umožnilo postihnout denní chod spalování biomasy především o víkendech. Oproti našemu očekávání, spalování biomasy bylo dominantním zdrojem $PM_{0,15-1,15}$, které následovalo spalování uhlí. Výsledky modelování byly podpořeny analýzou markerů spalování biomasy a uhlí v PM_1 . Ze síťového měření PM_{10} vyplývá, že poloha monitorovací stanice byla reprezentativní a tudíž modelové výsledky zdrojů atmosférického aerosolu byly validní pro danou oblast.

PODĚKOVÁNÍ

Studie byla podpořena Grantovou agenturou České republiky v rámci projektu CENATOX (P503/12/G147).

LITERATURA

- Belis, C.A., Karagulian, F., Larsen, B.R., Hopke, P.K., 2013. Critical review and meta-analysis of ambient particulate matter source apportionment using receptor models in Europe. *Atmospheric Environment*, 69, 94-108.
- Bernardoni, V., Vecchi, R., Valli, G., Piazzalunga, A., Fermo, P., 2011. PM_{10} source apportionment in Milan (Italy) using time-resolved data. *Science of The Total Environment* 409, 4788-4795.
- ČHMÚ, Český hydrometeorologický ústav, Znečištění ovzduší a atmosférická depozice v datech, Česká republika, Tabeleční ročenka 2012.
- Han, J.S., Moon, K.K., Lee, S.J., Kim, Y.J., Cliff, S.S., Yi, S.M., 2006. Size-resolved source apportionment of ambient particles by positive matrix factorization at Gosan background site East Asia. *Atmospheric Chemistry and Physics* 6, 211-223.
- Juda-Rezler, K., Reizer, M., Oudinet, J.P., 2011. Determination and analysis of PM_{10} source apportionment during episodes of fair pollution in Central Eastern Europe urban areas: The case of wintertime 2006. *Atmospheric Environment* 45, 6557-6566.
- Karar, K., Gupta A.K., 2006. Seasonal variations and chemical characterization of ambient PM_{10} at residential and industrial sites of an urban region of Kolkata (Calcutta), India. *Atmospheric Research* 81, 36-53.
- Kim, E., Hopke, P.K., Pinto, J., and Wilson, W., 2005. Spatial variability of fine particle mass, components, and source contributions during the regional air pollution study in St. Louis. *Environmental Science and Technology*, 39, 4172-4179.
- Křůmal, K., Mikuška, P., Vojtěšek, M., Večeřa, Z., 2010. Seasonal variations of monosaccharide anhydrides in PM_1 and $PM_{2.5}$ aerosol in urban areas. *Atmospheric Environment* 44, 5148-5155.
- Křůmal, K., Mikuška, P., Večeřa, Z., 2013. Polycyclic aromatic hydrocarbons and hopanes in PM_1 aerosols in urban areas. *Atmospheric Environment* 67, 27-37.
- Ogulei, D., Hopke, P. K., Zhou, L., Paatero, P., Park, S. S., Ondov, J. M., 2005. Receptor modeling for multiple time resolved species: The Baltimore supersite. *Atmospheric Environment* 39, 3751-3762.
- Paatero, P., 1997. Least squares formulation of robust nonnegative factor analysis. *Chemometrics and Intelligent Laboratory System* 37, 23 – 35.
- Peré-Trepart, E., Kim, E., Paatero, P., Hopke, P.K., 2007. Source apportionment of time and size resolved ambient particulate matter with rotating DRUM impactor. *Atmospheric Environment* 41, 5921 – 5933.

- Pinto, J. P., Lefohn, A. S., Shadwick, D. S. 2004. Spatial variability of PM_{2.5} in urban areas in the United States. *Journal of the AirW&aste Management Association* 54, 440–449.
- Pokorná, P., Hovorka, J., Kroužek, J., Hopke, P.K., 2013. Particulate matter source apportionment in a village situated in industrial region of Central Europe. *Journal of the Air & Waste Management Association* 63, 1412–1421.
- Pokorná, P., Hovorka, J., Klán, M., Hopke, P.K., 2015. Source apportionment of size resolved particulate matter at a European air pollution hot spot, *Science of the Total Environment*, 502, 172-183.
- Querol, X., Viana, M., Alastuey, A., Amato, F., Moreno, T., Castillo, S., Pey, J., Rosa, J., Sánchez de la Campa, A., Artínano, B., Salvador, P., García Dos Santos, s., Fernández-Patier, R., Moreno-Grau, S., Negral, L., Minguillón, M.C., Monfort, Gil, J. I., Inza, A., Ortega, L.A., Santamaría, J.M., Zabalza, J., 2007. Source origin of trace elements in PM from regional background, urban and industrial sites of Spain. *Atmospheric Environment* 41, 7219 – 7231.
- Richard, A., Gianini, M. F. D., Mohr, C., Furger, M., Bukowiecki, N., Minguillon, M. C., Lienemann, P., Flechsig, U., Appel, K., DeCarlo, P. F., Heringa, M. F., Chirico, R., Baltensperger, U., Prevot, A. S. H., 2011. Source apportionment of size and time resolved trace elements and organic aerosols from an urban courtyard site in Switzerland. *Atmospheric Chemistry and Physics* 17, 8945-8963.
- Shen, S., Jaques, P.A., Zhu, Y., Geller, M.D., Sioutas, C., 2002. Evaluation of the SMPS-APS system as a continuous monitor for measuring PM_{2.5}, PM₁₀ and coarse (PM_{2.5}-10) concentrations. *Atmospheric Environment* 36, 3939-3935.
- Sun, Y., Zhuang, G., Wang, Han, Y., Guo, J., Dan, M., Zhang, W., Wang, Z., Hao, Z., 2004. The air-borne particulate pollution in Beijing - concentration, composition, distribution and sources. *Atmospheric Environmnet* 38, 5991-6004.
- Taiwo, A.M., Deddows, D.C.S., Calzolari, G., Harrison, R.M., Lucarelli, F., Nava, S., Shi, Z., Valli, G., Vecchi, R., 2014. Receptor modelling of airborne particulate matter in the vicinity of a major steelworks site.
- Vecchi, R., Chiari, M., D 'Alessandro, A., Fermo, P., Lucarelli, F., Mayyei, F., Nava, S., Piayyalunga, A., Prati, P., Silvani, F., Valli, G., 2008. A mass closure and PMF source apportionment studz on the submikron aerosol fraction at urban sites in Italy. *Atmospheric Environment* 42, 2240-2253.
- Vecchi, R., Bernardoni, V., Fermo, P., Lucarelli, F., Mazzei, F., Nava, S., Prati, P., Piazzalunga, A., Valli, G., 2009. 4-hours resolution data to sudy PM₁₀ in “hot spot” area in Europe. *Environmental Monitoring and Assessment* 154, 283-300.
- Viana M., Kuhlbusch, T.A.J., Querol, X., Alastuey, A., Harrison, R.M., Hopke, P.K., Winiwarter, W., Vallius, M., Szidat, S., Prévôt, A.S.H., Hueglin, C., Bloemen, H., Wählin, P., Vecchi, R., Miranda, A.I., Kasper-Giebl, A., Maenhaut, W., Hitzberger, R., 2008. Source apportionment of particulate matter in Europe: A review of methods and results. *Journal of Aerosol Science* 39, 827-849.
- Watson, J.G., Zhu, T., Chow, J.C., Engelbrecht, J., Fujita, E.M., Wilson, W.E., 2002. Receptor modeling application framework for particle source apportionment. *Chemosphere* 49, 1093-1136.
- Zhou, L., Hopke, P. K., Paatero, P., Ondov, J. M. , Pancras, J. P., Pekney N. J., Davidson, C. I., 2004. Advanced factor analysis for multiple time resolution aerosol composition data. *Atmospheric Environment* 38, 4909-4920.

**AEROSOL PARTICLE NUMBER, MASS AND SIZE DISTRIBUTION IN RESIDENTIAL
AREA NEAR STEELWORKS:
CASE STUDY OF OSTRAVA-RADVANICE AND BARTOVICE DISTRICT**

Cecilia LEONI, Jan HOVORKA

*Institute for Environmental Studies, Faculty of Science, Charles University in Prague,
Benatska-2, Prague 2, 12801, Czech Republic - leonic@natur.cuni.cz*

Keywords: Air pollution, Aerosol size distribution, Ultrafine particles, Industrial Plume

INTRODUCTION

The development of metallurgic industry and coke ovens leads to heavy air pollution in the Moravian-Silesian region. In Ostrava Radvanice and Bartovice district The PM₁₀ annual limits are exceeded in 2002-2013, particularly in winter (87 exceedings in 2013) and B[a]P is 10 times higher than the EU limits (Sram *et al.*, 2011).

Because of the alarming situation, a complete air pollution investigation is needed. This study reports field campaign results on: (1) aerosol particle number and mass concentrations, and (2) aerosol particle size distributions in the airshed of the residential district of Ostrava Radvanice and Bartovice.

EXPERIMENTAL SETUP

A sampling campaign was carried out from the 5th of February to the 7th of March 2014, with an isothermal mobile station. Five minute integrates of particulate and gaseous components and meteorological parameters were recorded. Fine and coarse particle concentrations and size distributions were measured using a SMPS model 3936L25 (TSI Inc., size range: 14-723 nm) and an APS model 3321 (TSI Inc., size range 0.54-20 μm). Gaseous components CO, SO₂ NO_x, O₃, CH₄ were measured with Horiba 360 series analyzers. The meteorological parameters were wind speed/direction (WindSonic M, Gill), global radiation (Thies), ambient air temperature (Rotronic) and humidity (Commeter).

RESULTS AND CONCLUSION

We recorded peaks of particle number and mass concentrations associated with peaks of SO₂ and CO, indicated as *pollution events*. The concentrations of particle number, mass, SO₂ and CO were respectively 2.8, 4, 7, and 4 times higher during the *pollution events* than the *off events* (Tab. 1).

Tab. 1: Frequency % and total averages of *pollution* and *off-pollution* events on the entire sampling.

| | <i>Pollution Events</i> | | | | <i>Off-pollution Events</i> | | | |
|-------------|-------------------------|--------------------------------------|--------------------------|--------------------------|-----------------------------|--------------------------------------|--------------------------|--------------------------|
| | CO ppm | SO ₂ μgm ⁻³ | PNC #cm ⁻³ | PMC μgm ⁻³ | CO ppm | SO ₂ μgm ⁻³ | PNC #cm ⁻³ | PMC μgm ⁻³ |
| Frequency % | 22.7 | 10.5 | 13.1 | 26 | 77.3 | 88.5 | 86.8 | 74.1 |
| Average | 2 | 50 | 3.6·10 ⁴ | 53 | 0.5 | 7 | 1.3·10 ⁴ | 13.5 |

The *pollution events* are characterized by a monomodal particle number size distribution at 30 nm within the SMPS size range and a bimodal particle mass size distribution at 0.7 and 8 μm for the APS size range (Fig. 1).

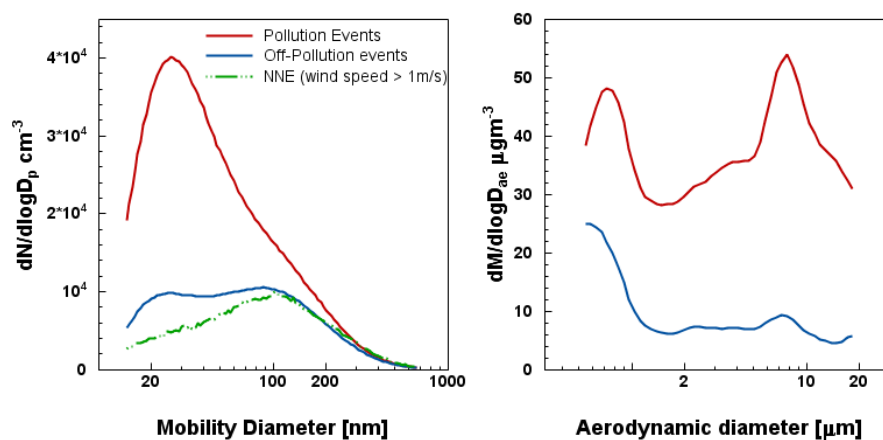


Fig. 1: Average aerosol particle size distributions during/off the *pollution* events.

The pollution events were clearly registered when the station was downwind of the steelworks, i.e. the wind was blowing from the SW with speed $> 1 \text{ ms}^{-1}$. With calm air condition, the influence of the steelworks was visible also during the *off-pollution* events as a result of the turbulent pollution dispersal from the presumptive source. The source influence disappeared with the NNE wind and speed $> 1 \text{ ms}^{-1}$ (Fig.1).

High concentrations of particles of 30-40 nm size were found near iron foundries in previous studies (Cheng *et al.*, 2008, Marris *et al.*, 2012). Sintering process and raw iron production were found as the major sources of coarse $\text{PM}_{1.15-10}$ (Pokorná *et al.*, 2015). SO_2 and CO are emitted by the coke oven and the blast furnace (US EPA, 1986).

Based on the experimental data and in accordance with the literature, we may conclude that the higher particle number and mass concentrations and the higher gases concentrations may be attributed to the plume originating at the steelworks and passing above the station.

ACKNOWLEDGEMENT

This work was supported by the Czech Grant Agency (P503/12/G147).

REFERENCES

- Pokorná *et al.*, 2015, Source apportionment of size resolved particulate matter at a European air pollution hot spot, *Science of the Total Environment*, 502, 172-183
- Sram *et al.*, 2011, The European Hot Spot of B[a]P and $\text{PM}_{2.5}$ Exposure - The Ostrava Region, Czech Republic: Health Research Results, *ISRN Public Health, Epidemiology*, S232.
- Cheng *et al.*, 2008, Measurement of ultrafine particle concentrations and size distribution in an iron foundry, *Journal of Hazardous Materials*, 158, 124-130.
- Marris *et al.*, 2012, Fast changes in chemical composition and size distribution of fine particles during near-field transport of industrial plumes, *Science of the Total Environment*, 427-428, 126-138.
- US EPA, 1986, Emission Factors & AP 42, Fifth Edition, Volume 1 Chapter 12: Metallurgical Industry, Iron and Steel Production

URBAN AND SUBURBAN INTERMODAL FRACTION OF ATMOSPHERIC AEROSOL IN WINTER 2014

Jana KOZÁKOVÁ^{1,2}, Jan HOVORKA¹, Jaroslav SCHWARZ²

¹ Institute for Environmental Studies, Faculty of Science, Charles University in Prague
Benátská 2, 128 01, Praha 2, Czech Republic

² Laboratory of Aerosols Chemistry and Physics, Institute of Chemical Process
Fundamentals of the ASCR, v. v. i. Rozvojová 1/135, 165 02, Praha 6-Suchbát
kozakova@icpf.cas.cz

Keywords: Intermodal fraction, PM_{2.5-1}, Sioutas impactor

INTRODUCTION

Fine (PM₁) and coarse (PM_{10-2.5}) aerosols differ not only in size but also in the chemical composition, health effects, type of sources, and others. A dividing line between fine and coarse aerosol is not clearly defined. These fractions overlap in the aerodynamic particle size range 1-2.5 µm, also called the intermodal fraction. Sources of both coarse and fine aerosols contribute to the intermodal fraction to a different extent relating to different meteorological conditions and types of locations. According to several studies, the intermodal fraction highly correlated with coarse aerosol in dry areas during high wind speed episodes (Kegler et al., 2001, Claiborn et al., 2011). In contrast, other studies have shown higher or comparable correlation with fine aerosol (Geller et al., 2012, Jalava et al., 2006).

The aim of this study is to characterize the intermodal fraction in urban and suburban localities and estimate to what extent fine/coarse aerosol sources contribute to this fraction.

EXPERIMENTAL SETUP

The measuring campaign took place from 5.2.-7.3.2014 at an urban site (Ostrava Radvanice) and a suburban site (Plesná), Czech Republic. The urban site Radvanice is the residential area near a large industrial zone (southwest of the site) and traffic roads. The suburban site Plesná is the residential area situated on the northwestern outskirts of the Ostrava city. At both sites, we measured with various online and offline instruments. The results obtained daily using Personal Cascade Impactor Sampler (PCIS) are presented in this abstract.

RESULTS AND CONCLUSIONS

The results from PCIS showed that the intermodal fraction represented 3 - 26% of the total PM₁₀ in both sites. In contrast, PM₁ represented 64 - 93% and PM_{10-2.5} 3 - 29% of the total PM₁₀. The Table 1 summarizes the statistic characterization of 24 - hours concentrations from PCIS.

Table 1. The statistic characterization of 24 h - concentrations from PCIS.

| | Radvanic | | | Plesná | | |
|--------------------------------------|-----------------|---------------------|----------------------|-----------------|---------------------|----------------------|
| | PM ₁ | PM _{2.5-1} | PM _{10-2.5} | PM ₁ | PM _{2.5-1} | PM _{10-2.5} |
| Average ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) | 40.4 | 3.5 | 5.1 | 31.9 | 2.9 | 2.4 |
| Median ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) | 38.5 | 3.0 | 4.1 | 27.7 | 2.7 | 2.1 |
| Min ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) | 14.3 | 1.7 | 2.2 | 9.1 | 0.7 | 0.6 |
| Max ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) | 89.6 | 10.8 | 12.2 | 61.1 | 7.2 | 11.3 |
| Standard deviation | 16.6 | 2.1 | 2.7 | 15.8 | 1.9 | 2.2 |

24 h - concentrations of all three fractions, daily average wind speed and prevailing wind direction during the whole campaign in Radvanice and Plesná is shown in the Figures 1 and 2.

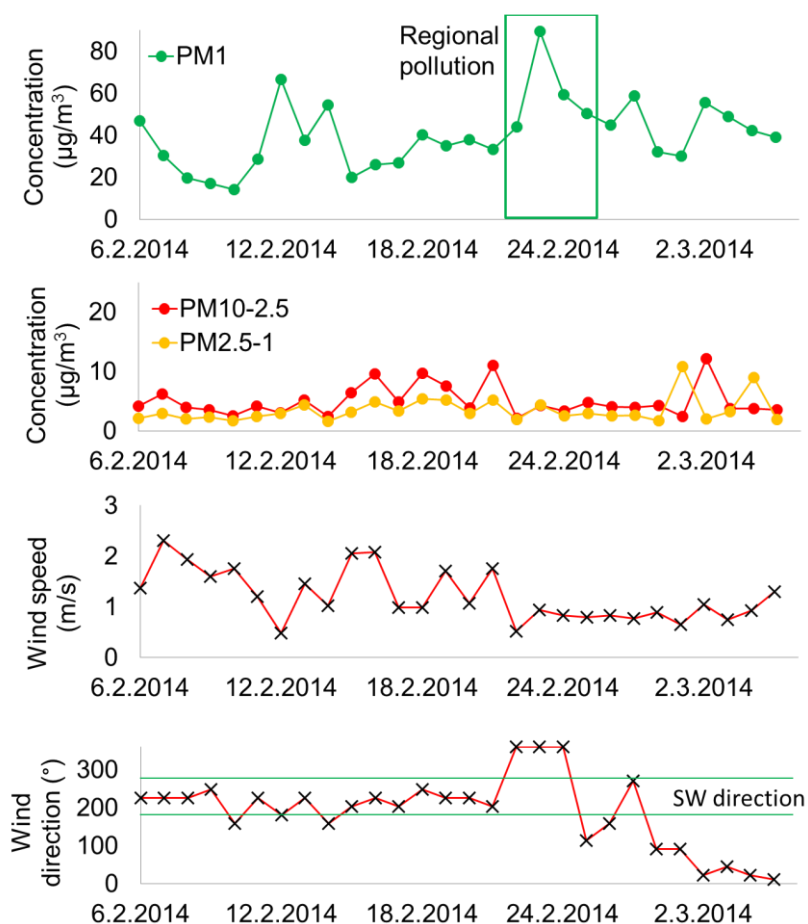


Figure 1. 24-h concentrations of PM₁, PM_{2.5-1} and PM_{10-2.5}, daily average wind speed and prevailing wind direction in Radvanice during the whole measuring campaign.

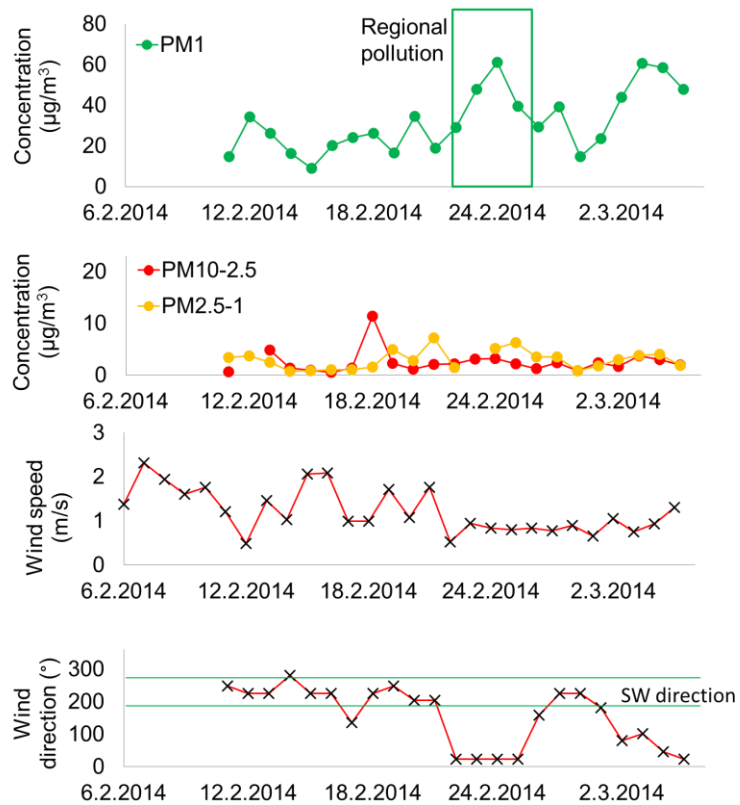


Figure 2. 24-h concentrations of PM₁, PM_{2.5-1} and PM_{10-2.5}, daily average wind speed and prevailing wind direction in Plesná during the whole measuring campaign (wind speed data used from Radvanice).

Statistical dependence between the intermodal fraction and other monitored variables can be determined with Spearman correlation coefficients (Fig. 3.).

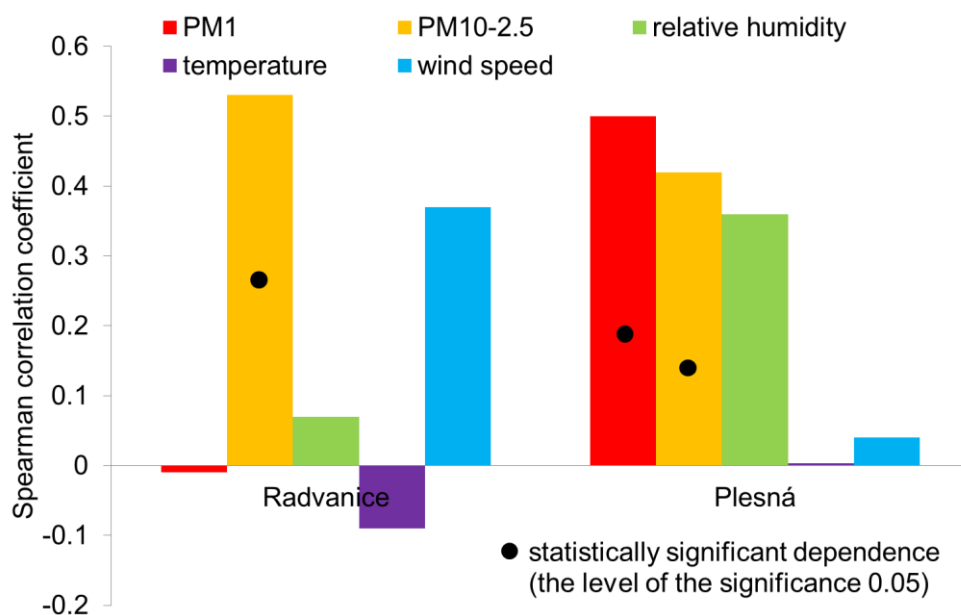


Figure 3. Spearman correlation coefficients between PM_{2.5-1} and other monitored variables.

The higher average concentrations of all three fractions were observed in Radvanice how we expected due to the large industrial source. PM_{2.5-1} was associated with the coarse fraction in Radvanice and with fine and coarse fractions in Plesná.

A certain positive association was observed between PM_{2.5-1} and wind speed in Radvanice despite of the result of the test – not statistically significant dependence (p-value 0.06). During days with SW prevailing wind direction (from the industrial source) in Radvanice we observed higher wind speed (1.7 times) and lower PM₁ concentrations (1.6 times) than for days with other prevailing wind direction. It did not apply to the intermodal and coarse fraction (SW prevailing wind direction and higher wind speed – higher concentrations).

In-depth aerosol source identification of the intermodal fraction will be conducted with the help of ion chromatography (IC), inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) and transmission electron microscopy (TEM) applied to aerosol samples.

ACKNOWLEDGEMENT

The project is supported by the Czech Grant Agency (P503/12/G147) and the Charles University Grant Agency (274213).

REFERENCES

- Kegler, S.R., Wilson, W. E. and Marcus, A.H., PM 1, intermodal (PM_{2.5-1}) mass, and the soil component of PM 2.5 in Phoenix, AZ, 1995-1996, *Aerosol Sci. Technol.*, 35, 914-920, (2001)
- Claiborn, C.S., Finn, D., Larson, T.V. and Koenig, J.Q., Windblown dust contributes to high PM_{2.5} concentrations, *J. Air Waste Manage. Assoc.*, 50, 1440-1445, (2011)
- Geller, G.D., Fine, P.M. and Sioutas, C., The Relationship between real-time and time-integrated coarse (2.5–10 µm), intermodal (1–2.5 µm), and fine (<2.5 µm) particulate matter in the Los Angeles basin, *J. Air Waste Manage. Assoc.*, 54, 1029–1039, (2012)
- Jalava, P.I., Salonen, R.O., Halinen, A.I., Penttinen, P., Pennanen, A.S., Sillanpaa, M., Sandell, E., Hillamo, R., Hirvonen, M.-R., In vitro inflammatory and cytotoxic effects of size-segregated particulate samples collected during long-range transport of wildfire smoke to Helsinki, *Toxicology and Applied Pharmacology*, 215, 341–353, (2006).

DISTRIBUCE NANOČÁSTIC AEROSOLU NAD DÁLNICÍ

Jan HOVORKA¹, Veronika DOČEKALOVÁ¹, Filip KOBRZEK²,
Petr MAREČEK², Jan BENDL¹

¹Ústav pro životní prostředí, Př.F. UK v Praze, Benátská 2, 12801 Praha 2

²AirshipClub.com, Nad Šálkovnou 9, 147 00 Praha 4
jan.hovorka@natur.cuni.cz

Klíčová slova: nanoaerosol, mezní vrstva atmosféry, dálnice

SUMMARY

Unmanned airship, remotely controlled with GPS 1Hz position tracking, electrically powered with propulsion vectoring and average cruising speed of 4 ms⁻¹, was used. The airship maneuverability allows vertical/horizontal data localization within 8m but depends on wind speed and strength of thermal vertical motion. Therefore, the airship measurements were conducted from early morning to about midday for two days in June 2014 above the D1 highway SE of Prague. There was a traffic flow from 4500 up to 7500 cars per hour at the D1 during the measurements. The airship carried temperature sensor and a TSI's NanoScan SMPS and an Optical Particle Counter. Each monitor was connected to the separate heated inlets. First, longitudinal flights aloft the highway and nearby field situated up-wind were conducted with 60s integration time at heights 40 - 200m. There were three modal (15, 40 and 100nm) number size distributions recorded, with PNC in the range of 10-6200cm⁻³. 15 nm particles exhibited diurnal rather than vertical variability contrary to particles in other two modes. Second, transversal flights aloft the highway were conducted to record 1Hz PNC of 15nm particles at heights 40-200m. Vertical profile reveals remarkable 15nm particle enrichment at heights about 100m aloft the highway, which cannot be predicted from earthbound measurements.

ÚVOD

Disperze aerosolových nanočástic do mezní vrstvy atmosféry nad dálnicí je dnes převážně stanovena na základě pozemních měření (Zhu a kol., 2002). Za účelem experimentálně stanovit prostorovou variabilitu počtu a velikostních distribucí nanočástic atmosférického aerosolu nad dálnicí jsme provedli letová měření.

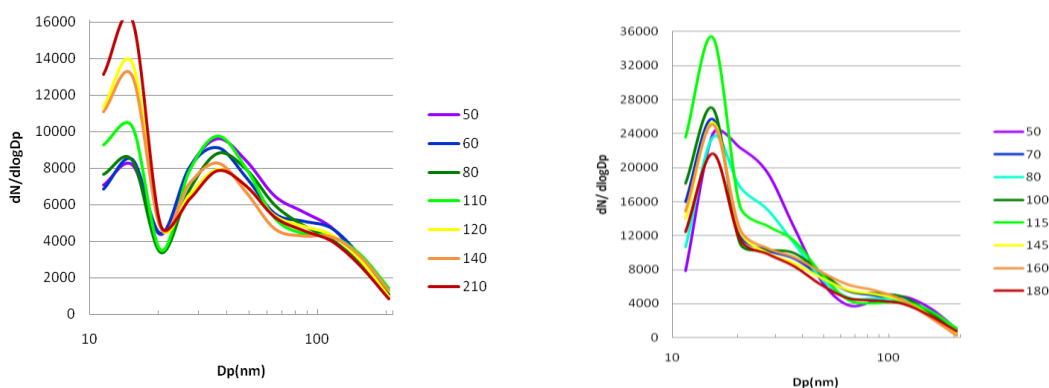
METODY MĚŘENÍ

Pro letová měření byla využita vzducholod' s užitečným vztlakem 15kg, 1Hz GPS lokalizací, poháněná elektromotory s vrtulemi s proměnnou osou rotace na cestovní rychlost kolem 4 ms⁻¹. Letová měření probíhala ve výškách 40-200m s vertikální/horizontální lokalizací kolem 8m, v blízkosti a nad úsekem dálnice D1 nedaleko obce Nupaky, (GPS: 49°59'23.1"N, 14°35'32.9"E). V rozmezí velikostí 10-420 nm byly měřeny 1s koncentrace počtu částic a 60s velikostní distribuce počtu částic aerosolu spektrometrem NanoScan (SMPS Nanoparticle Sizer 3910, TSI). Pozemní měření zahrnovala stanovení meteorologických parametrů, početních

koncentrací submikronového aerosolu (P-trak 8525, TSI) a hmotnostních koncentrací frakcí PM_x (DustTrak DRX-8533, TSI).

VÝSLEDKY A DISKUSE

Při měření vertikálního profilu podél dálnice byly změřené velikostní distribuce trimodální (15, 40 a 100nm), ve shodě s literaturou (Zhu a spol., 2002), ale bez ohledu na to, zda vzducholod' letěla nad dálnicí (Obr.1a). nebo blízkým polem (Obr 1b). Oproti očekávání, počty částic ve vertikálním profilu mezní vrstvy atmosféry pravidelně neklesaly. Naopak, počty 15 nm částic se spíše měnily s denním chodem, nežli ve vertikálním profilu. Počty částic ostatních dvou modů vykazovaly podstatně méně výrazný denní chod.



Obrázek 1. vlevo: Vertikální profil velikostních distribucí aerosolu nad dálnicí. Vpravo: Nad polem v blízkosti dálnice

Při měření vertikálních profilů kolmo na dálnici, byly nejvyšší koncentrace 15nm částic naměřeny ve výškách nad 100m nad dálnicí. Takové zjištění se dá jen obtížně vysvětlit jako důsledek primární emise při provozu aut na dálnici, ale spíše jako vznik sekundárního aerosolu z primárně plynných emisí.

ZÁVĚRY

Detekce zvýšených koncentrací nanočástic ve výškách nad 100m spojených s provozem dálnice dovoluje odhadnout šíření těchto částic na podstatně větší vzdálenosti od dálnice, než je všeobecně přijímaná představa založená na pozemních měřeních.

PODĚKOVÁNÍ

Studie byla podpořena Grantovou agenturou České republiky v rámci projektu CENATOX (P503/12/G147)

LITERATURA

Zhu Y, Hinds W.C., Kim S., Sioutas C., Concentration and size distribution of ultrafine particles near a major highway, *J.Air&Waste Manage.Assoc.*, 52, 1032-1042, (2002)

ROZPTYL ZNEČISŤUJÚCICH LÁTOK V BLÍZKOSTI CESTNEJ KOMUNIKÁCIE

Dušan JANDAČKA¹, Daniela ĎURČANSKÁ¹

¹Žilinská univerzita v Žiline, Stavebná fakulta, Katedra cestného stavitel'stva
Slovensko, dusan.jandacka@fstav.uniza.sk

Kľúčové slová: znečistenie ovzdušia, znečisťujúce látky, tuhé častice, oxidy dusíka, meteorologické parametre, cestná doprava

SUMMARY

Monitoring the status of air quality is the set of activities leading to the discovery of the environment, to his guiding and monitoring the evolution in time. Knowledge of the environment is not the primary objective of monitoring, but a means of predictions its further developing and designing measures its sustainability. A clear statement of the objectives of monitoring is a vital precondition for the correctness of the decision about monitoring pollutants, how and where should be monitor and how the accuracy and precision should be required. Many factors impact on an air quality that determines its development and changes. Air pollution is subject to the especially primary source of pollution and consequently secondary influences which have different impact on current concentrations of pollutants in the air. This contribution deals with problems of the monitoring of air pollution from road traffic and the influence of the location of the monitoring station from the primary source of pollution on detected concentrations of selected pollutants.

ÚVOD

Šírenie znečisťujúcich látok v ovzduší je zložitý proces, ktorý nie je podriadený len výdatnosti jednotlivých zdrojov produkujúcich toto znečistenie. Samozrejme, samotný zdroj jednotlivých polutantov je určujúci pre množstvo látok, ktoré sa dostanú do okolitého ovzdušia. Pri šírení vyprodukovaných emisií zo zdroja nastupujú ďalšie fyzikálne faktory, ktoré determinujú rozptyl znečisťujúcich látok do okolitého prostredia. Sú to predovšetkým meteorologické parametre, stabilita atmosféry, členitosť okolitého terénu. K šíreniu znečistenia v okolí cestných komunikácií bolo spracovaných niekoľko štúdií, ktoré do istej miery potvrdili rôzne úrovne koncentrácií znečistenia vzhľadom na vzdialenosť monitorovacieho miesta od predpokladaného zdroja (Sharma et al., 2009, Jung et al., 2011). Vo všeobecnosti je potvrdený vzťah väčšia vzdialenosť od cestnej komunikácie = nižšie koncentrácie znečisťujúcich látok. Toto však môže byť odlišné pri rôznych fragmentáciách priestoru okolo komunikácie prírodnými alebo umelými prekážkami alebo špecifickým procesom rozptylu znečisťujúcich látok. Nie menej dôležitý charakter má vrstvenie znečistenia vo vertikálnom smere, ktoré vykazuje pokles s vyššou výškou nad terénom (Adamec et al., 2006, Wu et al., 2002, Morawska et al., 1999, Hitchnins et al., 2000, Roorda-Knape et al., 1998).

Experimentálne merania prezentované v tomto príspevku sa uskutočnili počas dvoch meracích cyklov od 11. 1. 2014 do 16. 1. 2014 na monitorovacom stanovišti pri diaľnici D1 v areáli bývalej SSÚD Predmier a od 18. 3. 2014 do 23. 3. 2014 na monitorovacom stanovišti pri diaľničnom privádzači na D3 Žilina, Strážov.

Na monitorovacom stanovišti pri diaľnici D1 boli experimentálne merania realizované za účelom zistenia vplyvu vzdialenosti umiestnenia monitorovacej stanice

od cestnej komunikácie na zmenu koncentrácií znečisťujúcich látok v ovzduší. Výber monitorovacieho stanovišťa pri diaľničnom privádzači Žilina, Strážov bol orientovaný na zistenie vplyvu protihlukovej steny (PHS) na šírenie znečistenia ovzdušia od cestnej dopravy.

Mobilná meracia stanica kvality ovzdušia Žilinskej univerzity (MMSKO ŽU) bola umiestnená vo vzdialenosti cca 7,0 m od krajnice diaľnice. Meracia stanica Envitech (MMSKO ENV) bola umiestnená od MMSKO ŽU cca 30 m smerom od diaľnice D1 k obci Predmier (37 m od krajnice cestnej komunikácie) (Obr. 1). Vzhľadom na tvar okolitého terénu (rovinatý terén obklopený pahorkovitým reliéfom tvoriaci údolie rieky Váh v smere juhozápad ↔ severovýchod) sa prejavuje aj prúdenie vetra v danom území (Obr. 1). Prevládajúce vetry sú v smere orientácie údolia rieky Váh a zároveň je v tomto smere orientovaná aj diaľnica D1.

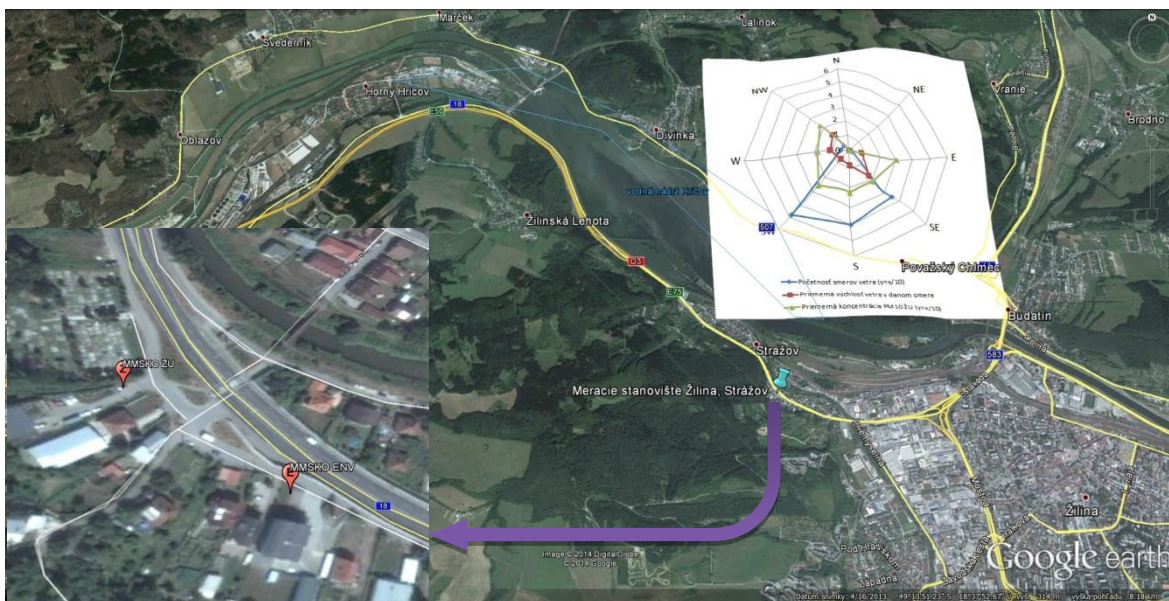


Obr. 1: Umiestnenie monitorovacieho stanovišťa pri diaľnici D1, ružica prevládajúcich smerov vetra (modrá), ružica rýchlostí vetra (červená) a koncentračná ružica PM10 (zelená), (zdroj podklad: Google earth)

Monitorovacie stanovište pri diaľničnom privádzači na D3 Žilina, Strážov bolo umiestnené po pravej strane v smere do Žiliny. MMSKO ŽU bola umiestnená pri firme KABE, ako monitorovacie stanovište bez protihlukovej steny (PHS) cca 35 m od krajnice cestnej komunikácie. MMSKO ENV bola umiestnená v areáli firmy TECHPLASTY s.r.o., ako monitorovacie stanovište za protihlukovou stenou (PHS) s výškou cca 4,5 m vo vzdialenosti od krajnice cestnej komunikácie cca 15 m. Vzdialenosť medzi monitorovacími stanicami bola približne 100 m (Obr. 2).

Cestná komunikácia je v danej lokalite orientovaná v smere severozápad – juhovýchod. Zo severnej strany je cestná komunikácia obklopená niekoľkými rodinnými domami, železničnou traťou a riekou Váh. Zo západnej strany vystupuje mierny pahorkovitý terén, pričom tvorí bariéru prúdenia vetra z tejto strany. Zo svetových strán juhozápad, juh, juhovýchod a východ sa otvára mesto Žilina.

Prevládajúce vetry v danej oblasti prúdili od mesta Žilina – z juhu, juhozápadu, juhovýchodu. Boli smerované prevažne od monitorovacích staníc (Obr. 2). Daná lokalita je veľmi členitá nielen z hľadiska terénu, ale tiež vzhľadom na výskyt rôznorodých umelých prekážok a bariér, ktoré ovplyvňujú predovšetkým prúdenie vetra a prirodzené prevetrávanie územia.



Obr. 2: Umiestnenie monitorovacieho stanovišťa pri diaľničnom privádzači Žilina, Strážov na D3, veterná ružica (modrá), ružica rýchlostí vetra (červená) a koncentračná ružica PM₁₀ (zelená) (zdroj podklad: Google earth)

Merané boli znečisťujúce látky NO, NO₂, NO_x a PM₁₀ a boli použité nasledovné metódy merania:

- NO_x, NO₂ STN EN 14211:2013 Ochrana ovzdušia. Vonkajšie ovzdušie. Štandardná chemiluminiscenčná metóda merania koncentrácie oxidu dusičitého a oxidu dusnatého,
- PM₁₀ STN ISO 10473:2002 Ochrana ovzdušia. Vonkajšie ovzdušie. Meranie hmotnosti tuhých častíc zachytených na filtri. Metóda absorpcie žiarenia beta.

Ďalej boli zisťované meteorologické parametre (teplota, vlhkosť, rýchlosť a smer vetra, tlak) a intenzita dopravy.

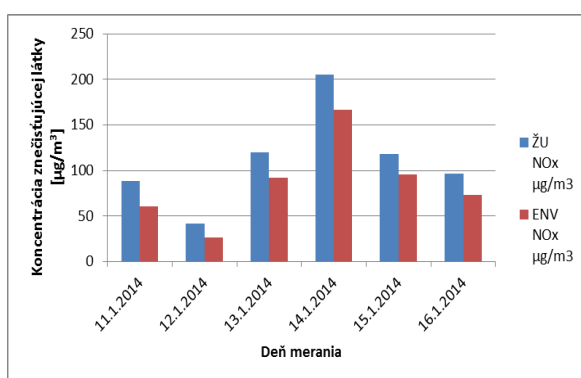
VÝSLEDKY MERANÍ

Jedným z cieľov danej rozborovej úlohy bolo zistenie vplyvu vzdialenosti monitorovacej stanice od CK na koncentrácie znečisťujúcich látok. Pre tento účel boli zrealizované experimentálne merania pri diaľnici D1 v areáli bývalej SSÚD Predmier.

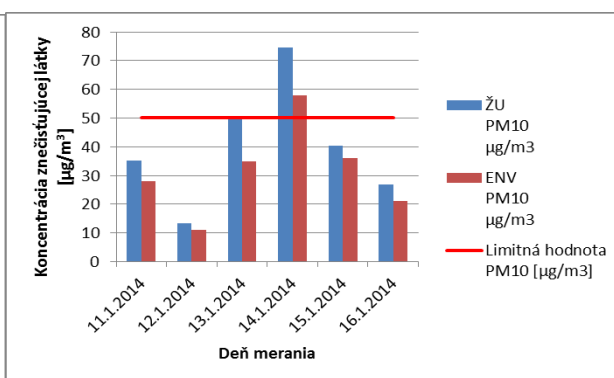
Z realizovaných experimentálnych meraní vyplynuli niektoré skutočnosti, ktoré zásadne vplývajú na primerané hodnotenie kvality ovzdušia vo vybraných lokalitách súvisiacich so zisťovaním úrovne znečistenia. Priemerná koncentrácia PM₁₀ za sledované obdobie zistená na MMSKO ENV (32 µg/m³) bola o 8 µg/m³ nižšia než priemerná koncentrácia PM₁₀ na MMSKO ŽU (40 µg/m³). Zníženie priemernej koncentrácie PM₁₀ za sledované obdobie na vzdialenejšom mieste od D1 tak predstavuje 20 %. Prekročenie dennej limitnej hodnoty pre PM₁₀ 50 µg/m³ bolo zaznamenané len v jednom prípade, a to 14.1.2014, kedy bola nameraná koncentrácia PM₁₀ 75 µg/m³ na MMSKO ŽU a 58 µg/m³ na stanici MMSKO ENV (Obr. 4).

Aj napriek poveternostným podmienkam v sledovanom období, pri ktorých prevládali vetry orientované v smere pozdĺž diaľnice resp. v smere od monitorovacích staníc ku diaľnici, bol zistený pokles koncentrácie PM₁₀ so zväčšujúcou sa vzdialenosťou

od primárneho zdroja znečistenia (cestná doprava). Taktiež pri oxidoch dusíka sa vplyv väčšej vzdialenosti od CK na ich koncentrácie prejavil. Pri koncentráciách NO $\mu\text{g}/\text{m}^3$ bol badateľný pokles koncentrácií na MMSKO ENV, čo predstavovalo v priemere za meracie obdobie $13,8 \mu\text{g}/\text{m}^3$ t. j. 29 % pokles koncentrácie vo väčšej vzdialenosti od CK. Najväčšia priemerná 24-hodinová koncentrácia NO bola zaznamenaná 14.1.2014 $102 \mu\text{g}/\text{m}^3$ na MMSKO ŽU a $80,4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ na MMSKO ENV. Tak ako koncentrácie NO aj koncentrácie NO_2 a NO_x boli namerané nižšie na vzdialenejšej meracej stanici MMSKO ENV. Pri NO_2 to predstavuje v priemere za meracie obdobie pokles o hodnotu $4,9 \mu\text{g}/\text{m}^3$ t. j. 13 % a pri NO_x $25,8 \mu\text{g}/\text{m}^3$ t. j. 23 %. Najväčšie priemerné 24-hodinové koncentrácie NO_2 boli zistené 14.1.2014 $49,3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ na MMSKO ŽU a $43,8 \mu\text{g}/\text{m}^3$ na MMSKO ENV a v ten istý deň boli najväčšie koncentrácie aj pre NO_x $205,3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ na MMSKO ŽU a $166,8 \mu\text{g}/\text{m}^3$ na MMSKO ENV (Obr. 3). Limitná hodnota stanovená pre NO_2 $200 \mu\text{g}/\text{m}^3$ nebola prekročená ani v jednom prípade počas monitorovacieho obdobia.



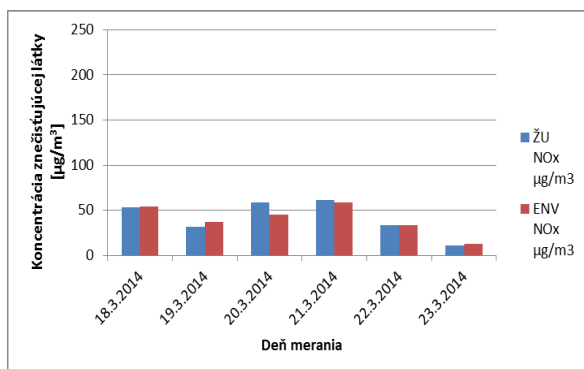
Obr. 3: Porovnanie priemerných denných koncentrácií NO_x na meracom stanovišti pri diaľnici D1 vo vzdialenosti 7 m (ŽU) a 37 m (ENV) od krajnice CK



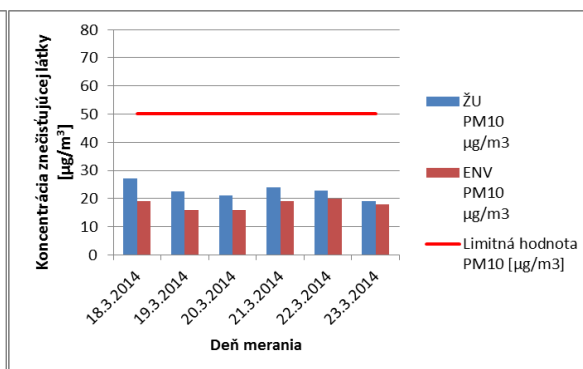
Obr. 4: Porovnanie priemerných denných koncentrácií PM_{10} na meracom stanovišti pri diaľnici D1 vo vzdialenosti 7 m (ŽU) a 37 m (ENV) od krajnice CK

Druhým cieľom rozborovej úlohy vzhľadom na uskutočnené experimentálne merania bolo zistenie vplyvu protihlukovej steny na šírenie znečistenia ovzdušia od cestnej dopravy. Monitorovacie stanovište bolo umiestnené pri diaľničnom privádzači Žilina, Strážov po pravej strane CK v smere do Žiliny.

Predpokladaný vplyv protihlukovej steny na zníženie koncentrácií znečisťujúcich látok sa badateľne prejavil iba pri PM_{10} . Priemerná koncentrácia PM_{10} za sledované obdobie zistená na MMSKO ENV ($18 \mu\text{g}/\text{m}^3$) bola o $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ nižšia než priemerná koncentrácia PM_{10} na MMSKO ŽU ($23 \mu\text{g}/\text{m}^3$). Zníženie priemernej koncentrácie PM_{10} za sledované obdobie za protihlukovou stenou oproti miestu bez steny tak predstavuje 22 %. Počas sledovaného obdobia nebolo na monitorovacom stanovišti zistené žiadne prekročenie dennej limitnej hodnoty pre PM_{10} $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (Obr. 6). Najvyššia zistená denná priemerná hodnota koncentrácie PM_{10} v sledovanom období bola na MMSKO ŽU $27 \mu\text{g}/\text{m}^3$ a na MMSKO ENV $20 \mu\text{g}/\text{m}^3$. V prípade koncentrácií NO , NO_2 a NO_x na mieste za PHS a na mieste bez PHS boli zistené iba minimálne rozdiely, takže pri týchto plynných znečisťujúcich látkach prakticky nebol zistený vplyv PHS na namerané koncentrácie (Obr. 5).



Obr. 5: Porovnanie priemerných denných koncentrácií NOx na meracom stanovišti pri diaľničnom privádzači Žilina, Strážov bez PHS (ŽU) a s PHS (ENV)



Obr. 6: Porovnanie priemerných denných koncentrácií PM₁₀ na meracom stanovišti pri diaľničnom privádzači Žilina, Strážov bez PHS (ŽU) a s PHS (ENV)

ZÁVERY

Experimentálne merania prebiehali na diametrálne dvoch odlišných stanovištiach. Pri diaľnici D1 sa jedná o otvorený priestor, rovinaté územie bez akýchkoľvek umelých prekážok, ktoré by ovplyvňovali a narúšali prirodzené šírenie znečistenia ovzdušia podriadené len produkcii samotného zdroja znečistenia a meteorologickým faktorom. Pri diaľničnom privádzači Žilina, Strážov sa jedná o lokalitu s veľkou členitosťou okolitého terénu, výraznú zástavbu rodinných aj firemných budov a samozrejme išlo o úsek CK s rozsiahlymi protihlukovými stenami, kde tieto zložky prostredia predstavujú významné bariéry prirodzeného šírenia znečistenia ovzdušia. Výsledky realizovaných meraní preukázali odlišnosť šírenia znečisťujúcich látok, predovšetkým čo sa týka rozloženia priestoru v okolí cestnej komunikácie. Pri diaľnici D1 sa potvrdil výrazný pokles koncentrácií meraných znečisťujúcich látok vzhľadom na rôznu vzdialenosť monitorovacej stanice od cestnej komunikácie. Pri cestnej komunikácii Žilina, Strážov sa zistil vplyv protihlukovej steny na koncentrácie tuhých častíc, a to znížením koncentrácií tuhých častíc za protihlukovou stenou. Pri oxidoch dusíka nebol zistený výrazný vplyv protihlukovej steny na zníženie ich koncentrácií. Dôležitú úlohu mohol zohrať fakt, že MMSKO ENV (s PHS) bola umiestnená bližšie k CK ako MMSKO ŽU (bez PHS), čo mohlo znížiť prejavenie efektu vplyvu PHS na koncentrácie oxidov dusíka. Vzhľadom na zistené skutočnosti je dôležitou úlohou prípravy monitorovania kvality ovzdušia citlivo a precízne voliť miesto a obdobie monitorovania, keďže aj nepatrná odchýlka okolitých podmienok monitorovania môže výrazne ovplyvniť výsledky.

POĎAKOVANIE



Tento príspevok vznikol vďaka podpore v rámci OP Výskum a vývoj pre projekt „Podpora a rozšírenie Centra výskumu v doprave „CVD-PLUS“ (ITMS: 26220220160) ktorý je spolufinancovaný zo zdrojov Európskeho fondu regionálneho rozvoja.

LITERATÚRA

- Adamec, V. et al.: Prašnost dopravy a její vlivy na imisní zatížení ovzduší suspendovanými částicemi. Výroční zpráva projektu 1F54H/098/520 za rok 2006. CDV Brno.
- Ďurčanská, D. a kol. 2014. Analýza metód vyhodnocovania znečisťovania ovzdušia z cestnej dopravy: rozborová úloha. Žilina: Žilinská univerzita v Žiline, 2014. 84 s.
- Hitchnins, J., Morawska, L., Wolff, R., Gilbert, D.: Concentrations of submicrometre particles from vehicle near a major roads. *Atmos. Environ.* 34. 2000, p. 51-59. ISSN: 1352-2310.
- Jung, K. H., Artigas, F., Shin J. Y.: Seasonal Gradient Patterns of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and PM Concentrations near a Highway. *Atmosphere*, 2011, vol.2, p. 533-552. ISSN: 2073-4433.
- Morawska, L., Thomas, S., Gilbert, D., Greenaway, C., Rijnders, E.: A study of the horizontal and vertical profile of submicrometer particles in relation to a busy road. *Atmos. Environm.* 33. 1999, p. 1261-1274. ISSN: 1352-2310.
- Roorda-Knape, M. C., Janssen, N. A. H., De Harthog, J. J., Van Vliet, P. H. N., Harssema, H., Brunekreef, B.: Air pollution from traffic in city districts near major motorways. *Atmos. Environ.* 32. 1998, p. 1921-1930. ISSN: 1352-2310.
- Sharma, A., Massey, D. D., Taneja, A.: Horizontal gradients of traffic related air pollutants near a major highways in Agra, India. *Indian Journal of Radio a Space Physics*. Vol. 38, 2009, p. 338 - 346. ISSN: 0975-105X.
- Wu, Y. Hao, J., Fu, L., Wang, Z., Tang, U.: Vertical and horizontal profiles of airborne particulate matter near major roads in Macao. China. *Atmos. Environ.*, 36, 2002, p. 4907-4918. ISSN: 1352-2310.

CHARAKTERIZACE AEROSOLŮ Z PROSTŘEDÍ SILNIČNÍHO TUNELU

Roman LIČBINSKÝ¹, Jiří HUZLÍK¹, Jiří FAIMON², Kateřina KREISLOVÁ³

¹ Centrum dopravního výzkumu, v. v. i., Brno, Česká Republika, roman.licbinsky@cdv.cz

² Masarykova univerzita, Brno, Česká Republika, faimon@sci.muni.cz

³ SVÚOM s. r. o., Praha, Česká Republika, kreislova@svuom.cz

Klíčová slova: chemické složení, morfologie, doprava, silniční tunel

SUMMARY

Presently, traffic represents one of the most significant sources of PM air pollution in urban areas. Road tunnel environment is a suitable site for characterization of traffic related emissions. However, very weak correlation between PM concentration and traffic intensity was found for both fine and coarse fraction. Two different types of PM_{2.5} particles were distinguished based on the metals concentrations.

ÚVOD

Pevné částice (PM) jsou významnou škodlivinou v ovzduší zejména z důvodu jejich negativních dopadů na zdraví člověka, jako jsou onemocnění dýchacích cest a kardiovaskulárního systému (Pope et al., 2002). V současné době je za jeden z nejvýznamnějších zdrojů znečištění ovzduší PM v městských oblastech považována doprava. Částice produkované dopravou vznikají při spalování paliva v moteorech automobilů, obrusem různých mechanicky namáhaných částí vozidel (pneumatiky, brzdové a spojkové obložení atd.), korozi karoserie nebo podpůrné infrastruktury (svodidla, dopravní značky) nebo resuspenzí (Caplain et al., 2006). Vhodným prostředím pro charakterizaci částic produkovaných dopravou je silniční tunel (Sanchez-Ccoyllo et al., 2009), přičemž k identifikaci zdrojů částic je důležitá znalost chemického složení (Salma et al., 2002).

METODY MĚŘENÍ

Odběry vzorků PM byly realizovány v rámci 8 týdenních kampaní v období od prosince 2011 do prosince 2013 v tunelu Mrázovka, který je součástí městského okruhu v Praze. Tunel je 1,260 m dlouhý s jízdními směry v oddělených tunelových troubach. Za účelem stanovení koncentrací PM_{2.5} a PM₁₀ bylo vzorkování realizováno na nitrátcelulóзовé filtry přístroji Leckel MVS6 (Sven Leckel Ingenierbüro GmbH, Německo) v intervalu výměny filtrů po 24 hodinách. Koncentrace uvedených frakcí byly následně stanoveny gravimetrickou analýzou na vahách MX-5 (Mettler-Toledo GmbH, Švýcarsko). Za účelem obrazové a chemické analýzy individuálních částic bylo vzorkování realizováno s využitím stejných přístrojů, ale pouze po dobu 15 minut se záchytem PM na speciální filtry z polykarbonátové membrány s velikostí pórů 0,6 μm, které jsou určeny právě pro elektronovou mikroskopii vzhledem k dokonale hladkému povrchu. Velikostní distribuce byla měřena přístrojem Environcheck 107 (Grimm Aerosol Technik GmbH & Co. KG, Německo).

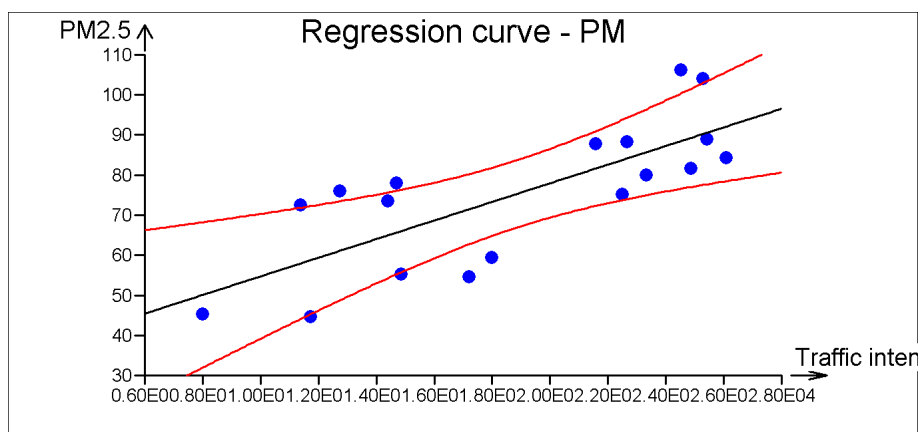
Nitrátcelulóзовé exponované filtry byly rozloženy mikrovlnným rozkladným systémem Speed Wave four (Berghof, Germany) v uzavřených teflonových nádobkách za

vysokých teplot a tlaků ve směsi ultračistých kyselin dusičné a chlorovodíkové. Koncentrace kovů byly následně stanoveny metodou ICP – MS (ICP – MS Triple Quad 8800, Agilent Technologies, Japonsko).

Polykarbonátové exponované filtry, resp. výseče z nich, byly umístěny na terčíky s obostraně lepící uhlíkovou páskou a následně pokoveny cca. 20 nm vrstvou zlata (SCD 050, Bal-Tec, Lichtenstein). Takto připravené vzorky byly pozorovány a analyzovány skenovacím elektronovým mikroskopem VEGA TS 5136 LSU (Tescan, Česká republika) s energiově – disperzním rentgenovým detektorem (Quantax X – Flash 6/10, Bruker nano, Německo) ve vysokém vakuu (0.02 Pa) s vysokým napětím katody (30 kV). K obrazové analýze byly využívány nízkenergetické sekundární elektrony emitované z k-orbitalů atomů prvků při interakci vzorku s proudem elektronů. Chemické složení bylo stanoveno na základě emitovaného charakteristického rentgenového záření.

VÝSLEDKY, DISKUSE, ZÁVĚRY

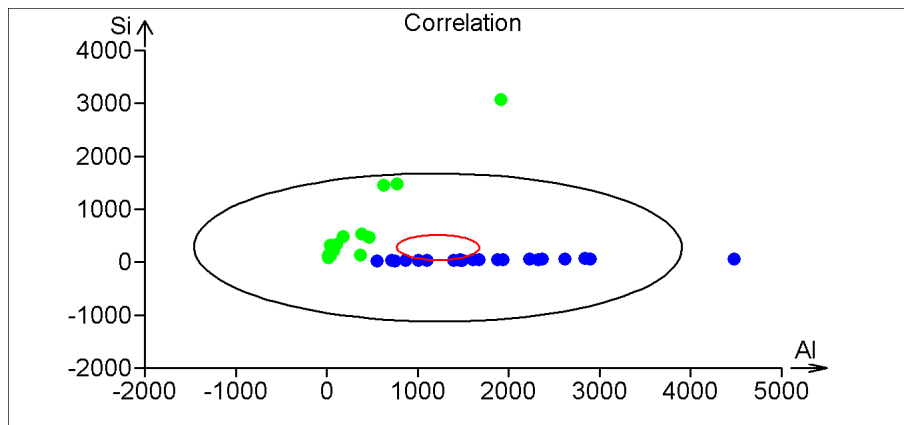
Stanovené 24 hodinové koncentrace pevných částic, zejména pak hrubé frakce $PM_{2.5-10}$ vykazují velkou variabilitu a to jak v porovnání jednotlivých kampaní, tak v rámci jednotlivých dnů. Největší podíl hrubé frakce byl stanoven během dopolední dopravní špičky a naopak nejmenší podle očekávání v nočních hodinách. Vysoký podíl hrubé frakce v období dopravní špičky může být způsobený resuspenzí pouličního prachu resp. prachu deponovaného při okraji komunikace v tunelu z důvodu většího množství projíždějících vozidel. Nicméně korelace mezi koncentracemi PM a intenzitou dopravy je velmi malá a to pro obě sledované frakce, ale přesto je statisticky významná (obr. 1). To je poměrně překvapující vzhledem k faktu, že silniční tunel je považován za prostředí, kde je doprava považována za dominantní až výhradní zdroj znečištění ovzduší.



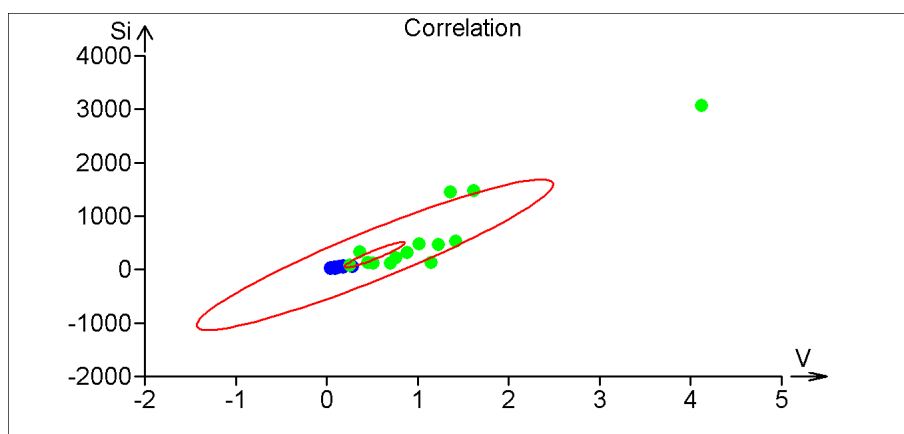
Obr. 1: Vztah mezi intenzitou dopravy a koncentrací $PM_{2.5}$

Na základě stanovených koncentrací vybraných kovů byly identifikovány dva typy $PM_{2.5}$, vyskytující se v různých obdobích realizovaných odběrů. První typ je reprezentován částicemi odebranými v období zimní sezóny 2012 (prosinec) – 2013 (únor) a v grafech jsou znázorněny zelenými tečkami, zatímco druhý typ představovaly částice odebrané ve všech dalších realizovaných odběrových kampaních vč. zimního období 2011 (prosinec). Tyto typy jsou charakterizovány různým poměrem některých prvků, např. Ca/Si, Si/Al nebo Mo/V (viz. obr. 2 a 3). Zejména korelace Si a Al, tedy prvků zemské kůry prokazuje různý původ částic v těchto obdobích, jelikož se jedná o prvky, které se vzájemně zastupují v běžných horninotvorných minerálech resp. resuspenzi

různých částic v různých obdobích. Naopak rozdíl v koncentracích vanadu je možné zdůvodnit používáním paliva o jiném složení. Vanad je obsažen ve stopových množstvích v ropě, ale koncentrace se poměrně významně liší v závislosti na jejím původu. Česká republika nakupuje tuto komoditu ze dvou zdrojů, a sice z Norska nebo Ruska. Rozdíl koncentrací vanadu je v tomto případě 1,6 resp 38 mg.kg⁻¹ (Blažek - Rábl, 2006).

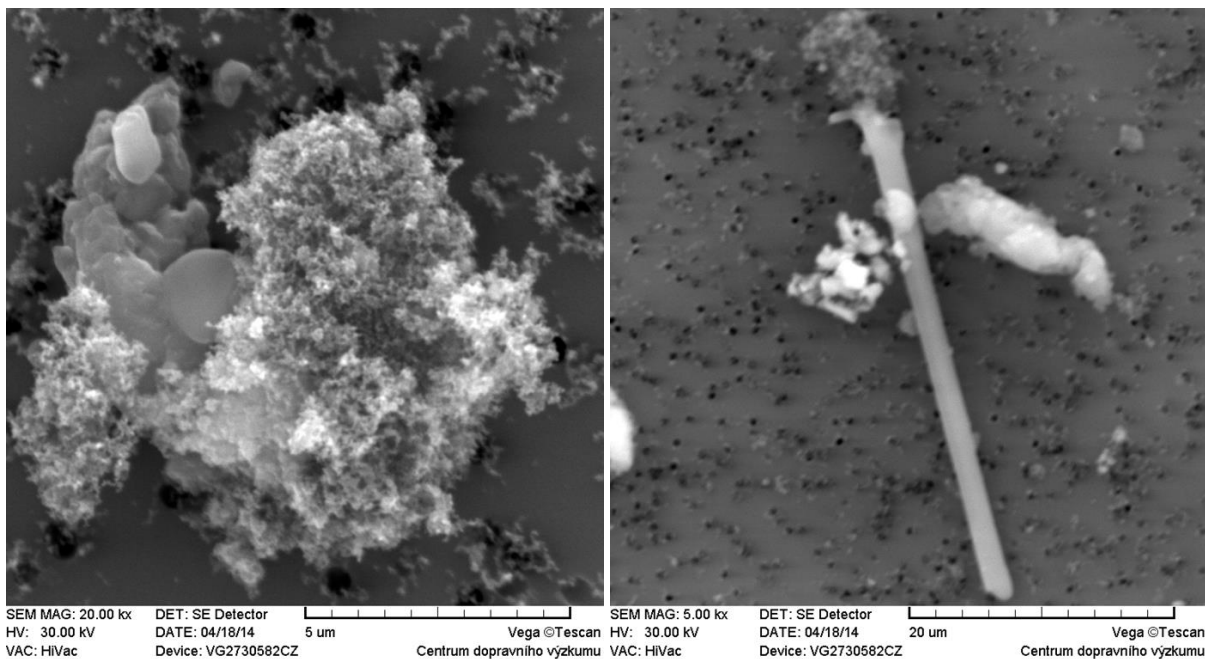


Obr. 2: Příklad korelace mezi prvky zemské kůry.



Obr. 3: Příklad korelace mezi vybranými kovy.

Vzhledem k výše uvedeným zjištěním byla provedena analýza jednotlivých částic odebraných v jednotlivých obdobích, a to jak morfologická, tak chemická. Pozorovány byly kulovité částice s rozměry cca. 50 nm spojené do řetězců nebo nepravidelných agregátů různých velikostí, tvořené výhradně uhlíkem, jejichž vznik je spojen se spalováním paliva v motorech automobilů. V některých případech byly tyto částice absorbovány na povrchu ostrohranných částic (fotografie na obr. 4 vlevo). Ostrohranné částice mají svůj původ v mechanických procesech spojených s obrusem pneumatik, povrchu vozovky, brzdového obložení, korozi karoserie či jiných částí automobilu nebo také v resuspenzi prachu deponovaného při okrajích komunikace. Detailnější identifikaci původu umožňuje stanovení chemického složení jednotlivých částic. Velmi často byly pozorovány na exponovaných filtrech částice z různých zdrojů (fotografie vpravo na obr. 4). Nicméně na základě analýzy jednotlivých částic se nepodařilo prokázat rozdíl v morfologii mezi typy PM_{2.5} identifikovanými na základě celkové chemické analýzy.



Obr. 4: Fotografie PM v elektronovém mikroskopu.

PODĚKOVÁNÍ

Příspěvek byl zpracován s podporou projektu č. TA01031043 “Kvantifikace vlivu specifického znečištění na degradaci materiálů a protikorozní ochrany v tunelech” a projektu Dopravní VaV centrum (CZ.1.05/2.1.00/03.0064).

LITERATURA

- Blažek J., Rábl V. *Základy zpracování a využití ropy*. VŠCHT Praha, 2. vydání, 254 s. (2006)
ISBN: 80-7080-619-2
- Caplain, I., Cazier, F., Nouali, H., Mercier, A., Déchaux, J. C., Nollet, V., Joumard, R., André, J. M., Vidon, R. Emissions of unregulated pollutants from European gasoline and diesel passenger cars. *Atmos. Environ.*, 40, 5954–5966, (2006).
- Pope, C. A., Burnett, R. T., Thun, M. J., Calle, E. E., Krewski, D., Ito, K. and Thurston, G. D. Lung cancer, cardiopulmonary mortality and long-term exposure to fine particulate air pollution. *J. Amer. Med. Assoc.*, 287, 1132-1141, (2002).
- Salma, I., Maenhaut, W., Záray, G. Comparative study of elemental mass size distributions in urban atmospheric aerosol. *J. Aerosol Sci.*, 33, 339-356, (2002).
- Sanchez-Ccoyllo O.R., Ynoue R.Y., Martins L.D., Astolfo R., Miranda R.M., Freitas E.D., Borges A.S., Fornaro A., Freitas H., Moreira A. and Andrade M.F. Vehicular particulate matter emissions in road tunnels in Sao Paulo, Brazil. *Environ. Monit. Assess.*, 149, 241–249, (2009).

EXTRAKCE BIODOSTUPNÉHO PODÍLU KOVŮ V AEROSOLU A POULIČNÍM PRACHU

Pavel COUFALÍK¹, Pavel MIKUŠKA¹, Kamil KRŮMAL¹, Zbyněk VEČEŘA¹,
Michal VOJTÍŠEK², Tomáš MATOUŠEK¹, Ondřej ZVĚŘINA^{3,4}

¹ Ústav analytické chemie, AV ČR, Brno, Česká republika

² Fakulta strojního inženýrství, ČVUT Praha, Česká republika

³ Ústav chemie, Masarykova univerzita, Brno, Česká republika

⁴ Ústav ochrany a podpory zdraví, Masarykova univerzita, Brno, Česká republika
coufalik@iach.cz

Klíčová slova: extrakce, biodostupnost, těžké kovy

SUMMARY

The determination of total contents and bioavailable proportions of selected metals in street dust, urban aerosol and emissions from biofuel combustion was performed in this research. Extraction solutions simulating body fluids evinced significantly different extraction ability.

ÚVOD

Zatížení městského prostředí prachovými částicemi o velikosti menší než 10 µm může zvyšovat denní příjem toxických látek populací. Na částice aerosolu a resuspendovaného prachu je vázáno množství organických sloučenin, anorganických iontů a kovů, které mohou způsobovat závažné zdravotní komplikace. Pro posouzení biodostupnosti kovů v organismu bylo navrženo několik postupů *in vitro* (Oomen *et al.*, 2012; Stopford *et al.*, 2003). Jedná se o extrakční postupy simulující uvolnění v plicních kapalinách nebo v žaludečních šťávách. Cílem této práce bylo porovnání používaných extrakcí pro určení biodostupného podílu kovů v částicovém materiálu městské aglomerace a v emisích ze spalování biopaliv.

METODY MĚŘENÍ

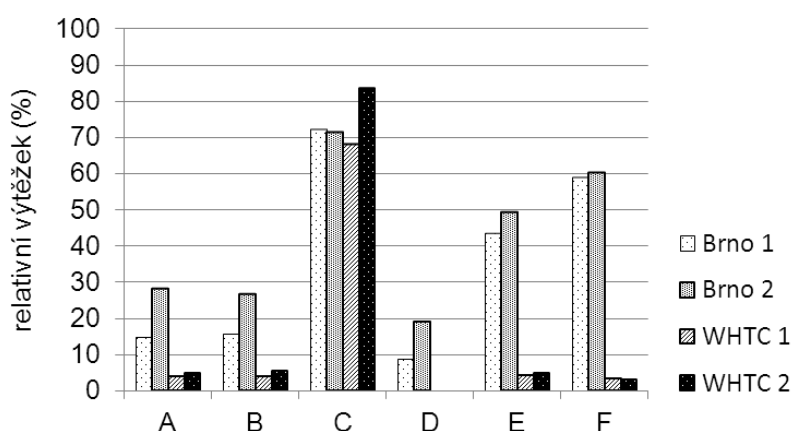
Na území města Brna byl proveden sezónní odběr pouličního prachu na dvaceti místech. Celkem bylo odebráno 80 vzorků. Dále bylo provedeno vzorkování aerosolu (PM1) v Brně (vzorek Brno 1 a Brno 2) pro testovací studii k připravované kampani cílené na sezónní variabilitu složení aerosolu. Extrakční účinnost plicních simulantů byla dále testována na vzorcích emisí (PM1) ze spalování bionafty (vzorky WHTC 1 a WHTC 2).

Vzorky pouličního prachu byly podrobeny extrakcím v deionizované vodě, extrakci SBET (Oomen *et al.*, 2002) a extrakci v emulzi fosfatidylcholinu z vaječného žloutku. Vzorky PM1 (aerosol i emise) byly extrahovány v následujících plicních simulantech: Gambleův roztok (A), Gambleův roztok s dipalmitoyl fosfatidylcholinem – DPPC (B), umělá lysosomální kapalina (C) (Stopford *et al.*, 2003), fyziologický roztok (E), deionizovaná voda (F) a nově navržený simulant extrakce v plicních sklípcích (D) obsahující DPPC. Koncentrace kovů v extraktech byly stanoveny pomocí ICP-MS Agilent 7700; rtuť byla stanovena na AA spektrometru AMA-254.

VÝSLEDKY A DISKUZE

Celkové obsahy rtuti v pouličním prachu na území města Brna se pohybovaly mezi 0,03 a 2,67 mg/kg v závislosti na ročním období, dopravě a meteorologických podmínkách. Rtuť v pouličním prachu ovšem vykazovala velmi nízkou biodostupnost. Hlavní výsledky byly shrnuty v publikaci Coufalík *et al.* (2014).

Ve vzorcích PM1 byly stanoveny celkové koncentrace Al, Ce, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, V, Zn i jejich biodostupné podíly. Extrakčně definovaný biodostupný podíl je značně závislý na extrakční síle roztoku. Příkladem může být určení biodostupného podílu mědi (obr. 1). Nejvyšší biodostupnost byla zaznamenána pro vanad. Nejvyšší extrakční sílu měla umělá lysosomální kapalina, zatímco tradičně používaný Gambleův roztok byl značně slabší extraktant. Nově navržený simulant extrakce v plicních sklípcích (modelový plicní surfaktant) měl překvapivě nižší extrakční sílu než deionizovaná voda navzdory nižšímu povrchovému napětí.



Obr. 1: Relativní výtěžky extrakce mědi v roztocích simulující plicní kapaliny

ZÁVĚRY

Testované extrakční roztoky používané pro určení biodostupného podílu kovů *in vitro* vykazují značnou variabilitu v extrakční účinnosti. Postup určení biodostupného podílu kovů v aerosolech by tak měl být předmětem širší vědecké diskuse.

PODĚKOVÁNÍ

Tato práce byla podporována grantem GA ČR č. P503/13/1438S a č. P503/14/25558S a výzkumným záměrem Ústavu analytické chemie AV ČR, v.v.i., č. RVO: 68081715.

LITERATURA

- Coufalík, P., Zvěřina, O., Mikuška, P., Komárek, J., Seasonal variability of mercury contents in street dust in Brno, Czech Republic, *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 93, 503-508, (2014).
- Oomen, A.G., Hack, A., Minekus, M., et al., Comparison of five *in vitro* digestion models to study the bioaccessibility of soil contaminants, *Environ. Sci. Technol.*, 36, 3326-3334, (2002).
- Stopford, W., Turner, J., Cappellini, D., Brock, T., Bioaccessibility testing of cobalt compounds, *J. Environ. Monit.*, 5, 675-680, (2003).

SMPS SPECTRA DEPENDENCE ON AIR MASSES ORIGIN AT KOŠETICE STATION

Naděžda ZÍKOVÁ^{1,2} and Vladimír ŽDÍMAL¹

¹Laboratory of Aerosol Chemistry and Physics, Institute of Chemical Process Fundamentals, Czech Academy of Sciences, zikova@icpf.cas.cz

²Department of Meteorology and Environment Protection, Charles University in Prague

Keywords: air mass, HYSPLIT, atmospheric aerosol, SMPS, background station

INTRODUCTION

The variability in atmospheric aerosol (AA) concentrations is considerable even at rural background stations with suppressed direct anthropogenic influence (Zíková & Ždímal, 2013), and strongly depends, among other meteorological parameters, on wind speed and direction. The wind direction, however, gives only limited information on the air masses origin, so the more detailed analysis of air mass trajectories was done to describe the variability of the AA at the Košetice station.

METHODS

Backward trajectories coming to the Košetice observatory at 06:00 between 1.5.2008 and 30.4.2013 were computed and analysed, using HYSPLIT (HYbrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory) model (Draxler & Rolph, 2013). The trajectories were computed 4 days back, i.e. -96 hours, based on the NOAA-NCEP/NCAR Reanalysis. According to the total spatial variance analysis, the trajectories were then clustered into 9 clusters.

For the description of the individual clusters, mainly in the means of synoptic origin, the clusters were compared with the synoptic types recorded for every day in the CHMI (Racko, 2014) according to the Catalog of 23 synoptic types for the Czech Republic (HMÚ, 1986).

The data were compared with the SMPS (Scanning Mobility Particle Sizer) measurements of particle number size distributions (PNSD) in the size range from 10 to 800 nm. For each of the clusters, the median of total number concentration was computed, as well as the median of concentrations in cumulative size classes. Typical PNSD for individual clusters were also computed, separately for night- and day-time, to separate the influence of New Particle Formation (NPF) events.

RESULTS

The lowest total concentrations were recorded during air masses from clusters 8 and 9 (Fig. 1 left), attributed to the clean marine air from Atlantic ocean not remaining too long time over continent, and thus not being strongly influenced by anthropogenic emissions. The highest concentrations were measured in the air masses from clusters 3, 4, and 7, consisting of trajectories coming from east to north, mainly over the land.

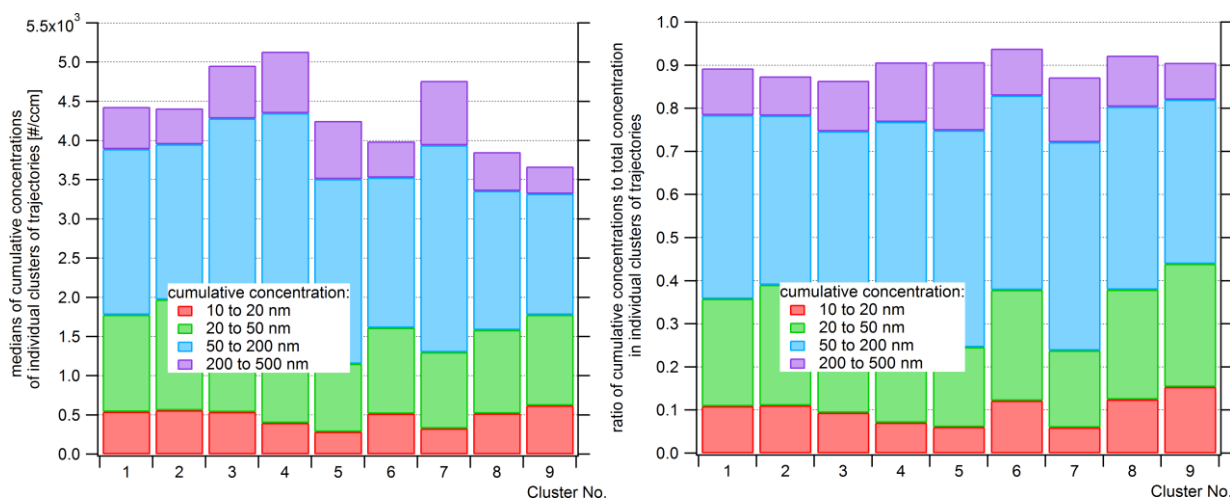


Figure 1. Left: Cumulative concentrations in the individual clusters. Right: Ratio of cumulative concentrations to total concentration in the cluster.

Considering the concentrations of the nucleation mode particles, the cluster 9 shows the highest numbers, and also the highest ratio of the nucleation mode concentrations to total concentration (Fig. 1 right). It is the consequence of high number of NPF events in the air masses of this cluster. The lowest concentrations of nucleation mode particles were found in the cluster No.5; the nucleation mode is responsible only for 6 % of total concentrations. The highest concentrations of particles of Aitken mode were measured in the air masses from clusters 2 and 9. Both of the clusters are connected with anti-cyclonic situations, bringing air masses from southeast. The air masses contain aged aerosol, with main share of aerosol particles in accumulation and droplet modes.

ACKNOWLEDGEMENTS

We thank to the project CSF No. P503/12/G147 for a financial support, and Dr. Milan Váňa and his colleagues from Košetice observatory for a valuable cooperation.

LITERATURE

Draxler, R. R., & Rolph, G. D. (2013). HYSPLIT (HYbrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory). *NOAA Air Resources Laboratory, College Park, MD*. Retrieved from <http://www.arl.noaa.gov/HYSPLIT.php>

HMÚ. (1986). *Katalog povětrnostních situací pro území ČSSR* (p. 94). Praha: HMÚ.

Racko, S. (2014). Typizace povětrnostních situací pro území České republiky. Retrieved June 30, 2014, from http://www.chmi.cz/portal/dt?portal_lang=cs&menu=JSPTabContainer/P4_Historicka_data/P4_1_Pocasi/P4_1_12_Typizace_situaci&last=false

Zíková, N., & Ždímal, V. (2013). Long-Term Measurement of Aerosol Number Size Distributions at Rural Background Station Košetice. *Aerosol and Air Quality Research*, 13(5), 1–11. doi:10.4209/aaqr.2013.02.0056

COMPARISON OF SUMMER AND WINTER SUBMICRON AEROSOL COMPOSITION STUDIED BY THE AEROSOL MASS SPECTROMETER

Lucie KUBELOVÁ^{1,2}, Petr VODIČKA¹, Jaroslav SCHWARZ¹, Vladimír ŽDÍMAL¹

¹ ICPF, AS CR, Prague, Czech Republic, kubelova@asuch.cas.cz

² Department of Environmental Studies, Faculty of Science, Charles University, Prague, Czech Republic

Keywords: Atmospheric aerosols, Chemical composition, AMS, PM1

INTRODUCTION

Aerosol particles are proven to affect climate change, visibility, and human health. To gain a better understanding of their origin and behavior, it is necessary to describe their chemical composition and number size distribution with a high time resolution. In the Czech Republic or any of its neighboring countries except Germany, no results have been published from such measurement yet.

This abstract summarizes the results of two measurement campaigns conducted at a Prague background station Suchdol with focus on data from the compact-Time of Flight-Aerosol Mass Spectrometer (c-ToF-AMS). The data were collected during summer 2012 and winter 2013.

EXPERIMENTAL SETUP

The measurements were done at Prague Suchdol suburban site, which is located approximately six kilometers north west from the Prague city center. During the two measurement campaigns, we deployed the c-ToF-AMS, field Organic Carbon/Elemental Carbon (OC/EC) analyser and PM1 filter sampling analysed by Ion Chromatography (IC). The c-ToF-AMS provides us with highly time resolved chemical composition and size distribution of aerosol particles (Drewnick, 2005). The aerosol was analyzed with one minute time resolution and the vaporization and ionization occurred at 600°C and 70eV, respectively.

RESULTS AND CONCLUSIONS

To obtain correct mass concentration using the AMS, it is necessary to set correct Collection Efficiency (CE), i.e. the fraction of particles that are detected by the instrument from all particles introduced to the system. In order to determine an appropriate value of CE for our measurement we compared AMS data with results from Ion Chromatography (IC). We found that for our summer and winter campaign the appropriate CEs were 0.29 and 0.35, respectively. This result was justified by further comparison of AMS data with measurement from Scanning Mobility Particle Sizer (SMPS) and field OC/EC analyzer.

By comparison of the c-ToF-AMS data with the results of the HYSPLIT model (Draxler and Hess, 1998), we found a clear inverse relation between the boundary layer

thickness and the level of pollution. Further, we selected episodes of significantly higher and lower pollution level from the whole measurement campaign and compared them with the air mass trajectories. Episodes of higher pollution were connected with arrival of continental air masses whereas episodes of lower pollution with arrival of marine air masses.

Further, we calculated the diurnal cycles and wind roses using the OpenAir Software. The diurnal cycles of compounds measured by the c-ToF-AMS were influenced by the daily traffic, boundary level height, mixing with upper atmospheric layers, and winter heating.

We also carried out the analysis of organic fragments f43, f44, and f60, i.e. the ratio of particular mass to charge fragment versus the total organic mass. The values of f43 and f44 point to the oxidation state of the aerosol, whereas the value of f60 indicates the influence of biomass burning. We found that winter organic aerosol was influenced by biomass burning (unlike the summer one) and it was of more local origin.

ACKNOWLEDGEMENT

The authors of this work gratefully appreciate financial support by the Czech Science Foundation under project No. CSF P209/11/1342.

REFERENCES

- Draxler, R.R., and G.D. Hess, 1998: An overview of the HYSPLIT_4 modeling system of trajectories, dispersion, and deposition. *Aust. Meteor. Mag.*, **47**, 295-308.
- Drewnick, F., Hings, S., DeCarlo, P.F., Jayne, J.T., Gonin, M., Fuhrer, K., Weimer, S., Jimenez, J.L., Demerjian, K.L., Borrmann, S., Worsnop, D.R., A new time-of-flight aerosol mass spectrometer (TOF-AMS) - Instrument description and first field deployment, *Aerosol Sci. Technol.*, **39**, 637-658, (2005).
- Middlebrook, A. M., Bahreini, R., Jimenez, J. L. and Canagaratna, M. R. (2012). Evaluation of Composition-Dependent Collection Efficiencies for the Aerodyne Aerosol Mass Spectrometer using Field Data. *Aerosol Science and Technology* 46:258-271
- Ropkins, K., Carslaw, D., 2012. openair - Data Analysis Tools for the Air Quality Community. *R J.* **4**, 20–29.

COMPARISON OF SOURCE APPORTIONMENT RESULTS FROM SUMMER AND WINTER MEASURING CAMPAIGN AT A PRAGUE-SUCHDOL SITE

Otakar MAKEŠ, Petr VODIČKA, Jaroslav SCHWARZ

Institute of Chemical Process Fundamentals, AS CR, Prague, Czech Republic
makes@icpf.cas.cz

Keywords: Atmospheric aerosols, AMS, Factor analysis

INTRODUCTION

Organic aerosol (OA) is the most abundant but still poorly characterized component of airborne particulate matter. This situation is even more complicated in large cities where many anthropogenic sources of primary organic aerosol (POA) are situated. In recent years, aerosol mass spectrometry has been increasingly applied to obtain highly time-resolved chemical composition of ambient aerosol. This is considerably important for clarification of organic aerosol life cycles and sources. Two measuring campaigns, which lasted about six weeks in summer 2012 and in winter 2013, were performed at suburban site Prague – Suchdol. Aerosol data were measured by Aerodyne compact time-of-flight aerosol mass spectrometer (AMS) which is able to characterize the size resolved chemical composition of non-refractory submicron (PM_{10}) fraction.

DATA PROCESSING

Organic aerosol data were averaged to 30 min. intervals and analyzed by receptor modelling based on positive matrix factorization. Firstly, a set of factors is identified by unconstrained technique using Multi-linear engine (ME-2) (Paatero, 1999). Mass spectra of these factors correspond both to primary organic aerosol (POA) sources and secondary organic aerosol (SOA) sources. We distinguished various primary sources depending on season. In summer season we identified hydrocarbon-like organic aerosol (HOA) from traffic and OA emitted by and biomass burning (BBOA). In winter season we found two types of POA both connected with local heating. Wood burning (WBOA) and Coal burning (COAL) aerosols. POA portion was ranging from 10% to 20% of total organic aerosol in summer and from 10% to 40% in winter season. In both parts of the year SOA consists of two types of oxygenated organic aerosol varying in volatility and degree of oxidation. Semi-volatile oxygenated organic aerosol (SV-OOA) shows maximal concentration during the night and minima in the afternoon. Low-volatile oxygenated organic aerosol (LV-OOA) has an opposite daily pattern and is more oxidized than SV-OOA. Mass spectra of all detected POA factors were then put more precisely by ME-2 partially constrained technique: a-value approach (Canonaco, 2013).

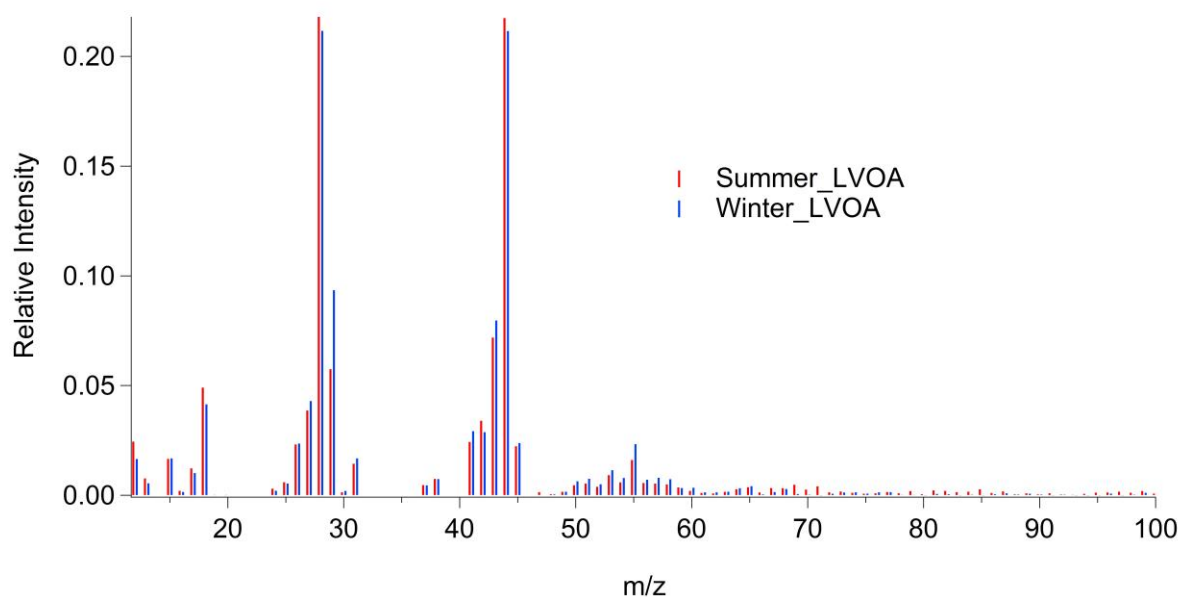


Fig. 1: Comparison of summer and winter LVOA mass spectra

RESULTS AND CONCLUSIONS

In both seasons ME-2 analysis resolves two POA sources and two SOA sources. The same SOA sources were identified in summer and winter. Pearson's correlation coefficient R showed high degree of similarity ($R_{LVOA_{summer}, LVOA_{winter}} = 0.99$, $R_{SVOA_{summer}, SVOA_{winter}} = 0.79$). During winter season we were not able to resolve HOA factor clearly. We may assume that the low amount of HOA was included in COAL factor due to high similarity of HOA to COAL factor ($R_{HOA, COAL} = 0.81$). Summer BBOA factor showed high similarity to WBOA factor ($R_{BBOA, WBOA} = 0.81$).

ACKNOWLEDGEMENT

This work was supported by the Czech Science Foundation under grant P209/11/1342.

REFERENCES

Canonaco, F., Crippa, M., Slowik, J. G., Baltensperger, U., and Prévôt, A. S. H.: Atmos. Meas. Tech., 6, 3649–3661, doi:10.5194/amt-6-3649-2013, 2013

Paatero, P. The multilinear engine – a table-driven least squares program for solving multilinear problems, including the n-way parallel factor analysis model. J Comput Graph Stat. 1999;8:854–888.

SEARCH FOR LINKS BETWEEN ORGANIC AEROSOLS MEASURED BY AEROSOL MASS SPECTROMETER AND EC/OC ANALYZER

Petr VODIČKA, Lucie KUBELOVÁ, Otakar MAKEŠ, Jaroslav SCHWARZ

Institute of Chemical Process Fundamentals, AS CR, Prague, Czech Republic
vodicka@icpf.cas.cz

Keywords: Atmospheric aerosols, ECOC, AMS, PM1, organic fractions

INTRODUCTION

Carbonaceous aerosols form a major part of particulate matter suspended in the atmosphere. The organic part of aerosol represents a diverse group of substances that can be analyzed in different ways. In this work, the possible linkages between organic fractions measured by Compact Time-of-Flight Aerosol Mass Spectrometer (AMS; from Aerodyne) and a semi-online EC/OC analyzer (from Sunset Laboratories) were searched. Each of these instruments provides a different kind of information. Organic fractions from EC/OC analyzer provide knowledge about a different volatility of organic carbon (OC) while AMS provide information about a chemical composition of characteristic mass fragments. Thus, the main objective of this work was to determine whether the organic fractions from EC/OC analyzer can indirectly provide also information on the chemical composition or somehow more characterize type of aerosol.

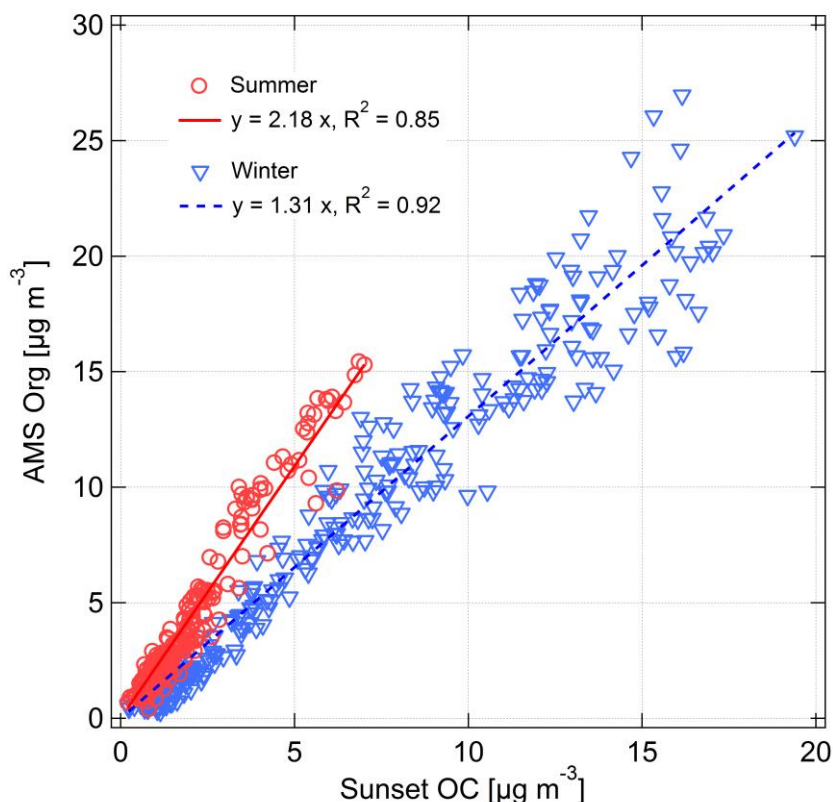


Fig. 1: Comparison of organic mass concentration (Org) measured by the AMS and organic carbon (OC) measured by EC/OC analyzer during winter and summer.

EXPERIMENTAL SETUP

We compared two sets of data from urban background site - the first measured in summer (22.-26.6. a 13.-31.7.2012) and the second in winter (8.1.-4.2.2013).

In addition to elemental and organic carbon (EC and OC), measured in PM₁ fraction, the EC/OC analyzer provided also concentrations of OC fractions in the following temperature ranges - OC1: <200°C, OC2: 200-300°C, OC3: 300-450°C and OC4: 450-650°C. Pyrolytic carbon (PC=OC-OC1-OC2-OC-OC4) was also quantified and OC data were corrected on a dynamic blank.

Total organic mass (Org) and following organic fragments were taken from AMS measurements. The peak m/z 44 represent highly oxidized CO₂⁺ fragment which can be attributed to organic acids. The peak m/z 43 consists from fragments C₂H₃O⁺ and C₃H₇⁺. The m/z 57 is comprised of two fragments (C₃H₅O⁺ and C₄H₉⁺) which are considered as tracers for primary organic emissions of fossil fuel combustion. Finally, the m/z 60 is generally linked to the presence of biomass burning organic aerosol. Several corrections were applied on the AMS data - baseline setting, m/z and airbeam corrections, recalculations based on right ionization and collection efficiency.

Furthermore, meteorology, trace gases concentrations and resulting factors from ME-2 (multilinear engine) analyses on organic aerosol data from AMS were taken to this comparison.

RESULTS AND CONCLUSIONS

Figure 1 shows different slope between Org and OC in winter and summer which points to the probable changes on the oxidation states of organic aerosols during seasons (e.g. Chan et al., 2010). However, contrary to other works (e.g. Poulain et al., 2011), analysis of diurnal variations of Org/OC ratios did not show any significant daily pattern.

Other possible links between all the measured data were compared by using of correlation matrices. Details from all these analyses will be presented during the lecture.

ACKNOWLEDGEMENT

This work was supported by the Czech Science Foundation under grant P209/11/1342.

REFERENCES

- Chan, T. W., et al. Observations of OM/OC and specific attenuation coefficients (SAC) in ambient fine PM at a rural site in central Ontario, Canada, *Atmos. Chem. Phys.*, 10, 2393-2411, (2010).
- Poulain, L., Spindler, G., Birmili, W., Plass-Dülmer, C., Wiedensohler, A., Herrmann, H. Seasonal and diurnal variations of particulate nitrate and organic matter at the IFT research station Melpitz, *Atmos. Chem. Phys.*, 11, 12579-12599, (2011).

IMPACT OF SIZE EFFECTS ON FORMATION OF NANOPARTICLES FROM SUPERSATURATED VAPOR

Valeri LEVDANSKY^{1,2}, Jiří SMOLÍK², Vladimír ŽDÍMAL², Pavel MORAVEC²

¹Heat and Mass Transfer Institute NASB, Minsk, Belarus, vlev5@yahoo.com

²Institute of Chemical Process Fundamentals AS CR, v.v.i., Prague, Czech Republic

Keywords: Aerosol nanoparticles, Formation, Size effects

INTRODUCTION

The mechanism of nanoparticle formation in condensation of a supersaturated vapor is of interest for different kinds of atmospheric phenomena and processes of nanotechnology (e.g. manufacture of nanoparticles). Homogeneous nucleation is the initial stage of nanoparticle formation. The critical cluster size is one from the main parameters in the classical nucleation theory. The value of the critical cluster size is usually found from the Kelvin equation which does not depend on the condensation coefficient. In the general case the size dependence of the condensation coefficient can influence the critical cluster size (Levdansky, 2002). The size dependence of the cohesive energy in the nanoparticle can also affect the size of the critical cluster. Below we consider the joint influence of above-mentioned size effects on the critical cluster size, the rate of nucleation and the growth rate of arising nanoparticles.

RESULTS AND DISCUSSION

The rate of homogeneous nucleation can be written in the form (Schmelzer, 2003)

$$J_n = A \exp\left(-\frac{W^*}{kT}\right). \quad (1)$$

Here k is the Boltzmann constant, T is the temperature, A is the pre-exponential factor characterizing the kinetics of incorporation of monomers (atoms or molecules) into the critical cluster and including also the Zeldovich correction factor, W^* is the work of the critical cluster formation that can be written as $W^* = \sigma\pi d^{*2}/3$, where σ is the surface tension, d^* is the diameter of the critical cluster.

Taking into account (Levdansky, 2002; Levdansky *et al.*, 2014), we can write the following equations for the growth rate of the nanoparticle in the free-molecular regime v_p and the critical diameter of nanoparticles (clusters) d^* in view of the size dependence of the condensation coefficient and the cohesive energy (for simplicity, we further assume that the surface tension is constant and the condensation coefficient for the flat surface is equal to unity):

$$v_p = \frac{nv}{4n_c} \left[\exp\left(-\frac{6\sigma V}{dkT}\right) - \frac{1}{S} \exp\left(\frac{4\sigma_{\text{eff}} V}{dkT}\right) \right], \quad (2)$$

$$d^* = \frac{4\sigma V[2.5 + E_{c\infty}\delta/(\sigma V)]}{kT \ln S}. \quad (3)$$

Here d is the diameter of the nanoparticle, n is the number density of vapor atoms near the nanoparticle, n_c is the number density of atoms in the nanoparticle, v is the mean thermal velocity of vapor atoms, $S = n/n_{e\infty}$, $n_{e\infty}$ is the number density of the saturated vapor for the flat surface, $E_{c\infty}$ is the cohesive energy for bulk matter, V is the volume per atom in the nanoparticle (cluster), $\sigma_{\text{eff}} = \sigma[1 + E_{c\infty}\delta/(\sigma V)]$, where δ is the Tolman length.

Figure 1 shows the dependence of the dimensionless critical diameter of the nanoparticle (cluster) $d_0 = d^*kT/(4\sigma V)$ on the saturation ratio S at $E_{c\infty}\delta/(\sigma V) = 7$ (that is close to the value for silver nanoparticles).

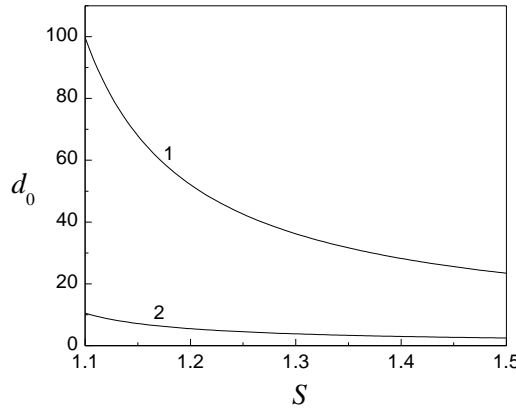


Fig. 1: Dependence of d_0 on S ; 1: d^* is calculated according to Eq. (3), 2: d^* is calculated according to the Kelvin equation.

It is seen from Eqs. (1) – (3) and Fig. 1 that the above-mentioned size effects lead to an increase in the critical size of particles and to a decrease in the rate of nucleation and the nanoparticle growth rate.

CONCLUSIONS

Thus, it is shown that the size dependence of the condensation coefficient and the cohesive energy for nanoparticles decreases the rate of homogeneous nucleation in a gas phase as well as the growth rate of nanoparticles.

REFERENCES

- Levdansky V. V., Dependence of the condensation (sticking) coefficient on the radius of small aerosol particles, *J. Eng. Phys. Thermophys.*, 75, 792–797, (2002).
- Levdansky V. V., Smolik J., Zdimal V., Size effect in evaporation of atoms (molecules) from aerosol nanoparticles, *J. Eng. Phys. Thermophys.*, 87, 469–473 (2014).
- Schmelzer J. W. P., Kinetic and thermodynamic theories of nucleation, *Mater. Phys. Mech.*, 6, 21–33, (2003).

INFLUENCE OF SIZE EFFECTS ON UPTAKE OF IMPURITY ATOMS BY AEROSOL NANOPARTICLES GROWING IN VAPOR CONDENSATION

Valeri LEVDANSKY^{1,2}, Jiří SMOLÍK², Vladimír ŽDÍMAL²

¹Heat and Mass Transfer Institute NASB, Minsk, Belarus, vlev5@yahoo.com

²Institute of Chemical Process Fundamentals AS CR, v.v.i., Prague, Czech Republic

Keywords: Impurity, Uptake, Nanoparticles, Size effects

INTRODUCTION

It is known that impurity atoms (molecules) in the main substance can affect its physicochemical properties. Semiconductor doping is paramount in micro- and nanoelectronics. In some cases nanoparticle doping is needed (Erwin *et al.*, 2005). Nanoparticle doping in the general case depends on the size of nanoparticles. Below we consider theoretically size effects in the uptake of impurity (dopant) atoms by the aerosol nanoparticle that grows in the supersaturated vapor.

RESULTS AND DISCUSSION

Let us consider the influence of size effects on the uptake of impurity atoms (molecules) by the growing aerosol nanoparticle in condensation of the supersaturated vapor of the main component. We assume further that the free-molecular regime of gas flow takes place and the concentration of impurity atoms in the nanoparticle is sufficiently small. The uptake coefficient γ for impurity atoms under above-mentioned assumptions according to (Levdansky *et al.*, 2000) is given by:

$$\gamma = \frac{s}{1 + F/I}, \quad (1)$$

where s is the sticking coefficient of impurity atoms on the particle surface, I is the resultant flux density of vapor atoms into the growing aerosol particle, the value of F is related to evaporation of impurity atoms from the particle.

Taking into account the relation between s and the rate constant for adsorption of impurity atoms k_{ads} , as well as the size dependence of k_{ads} (Murzin, 2009) and the surface tension (Rekhviashvili and Kishtikova, 2006), the sticking coefficient for the nanoscale particle s_p in the case of $4\delta/d \ll 1$, where d is the nanoparticle diameter, δ is the Tolman length, can be written as

$$s_p = s_\infty \exp \left\{ -\frac{4\alpha\sigma_\infty V}{dkT} \left(1 - \frac{4\delta}{d} \right) \right\}. \quad (2)$$

Here σ_∞ is the surface tension for bulk matter, $s_\infty = 4k_{\text{ads},\infty}/v$, $k_{\text{ads},\infty}$ is the value of k_{ads} for bulk matter, v is the mean thermal velocity of impurity atoms in a gas phase, k is the

Boltzmann constant, T is the temperature, V is the volume per atom in the nanoparticle, α is the Polanyi parameter.

The value of F in view of (Levdansky *et al.*, 2000) is given by

$$F = \frac{n_c v}{4} \exp \left\{ -\frac{E_p}{kT} \right\}, \quad (3)$$

where n_c is the total number density of atoms in the nanoparticle that is assumed to be constant, E_p is the activation energy needed to remove the impurity atom from the nanoparticle which decreases with a reduction in the nanoparticle size similarly to the one-component nanoparticle. The last case was examined in (Levdansky *et al.*, 2014).

Let us consider the value of γ for the nanoparticle (γ_p) in the limiting cases when $F/I \ll 1$ and $F/I \gg 1$. In the first case $\gamma_p \approx s_p$ and the uptake coefficient can be described by the equation similar to Eq. (2). The value of γ_p in $F/I \gg 1$ can be written as

$$\gamma_p = \frac{4Is_\infty}{n_c v} \exp \left\{ -\frac{4\alpha\sigma_\infty V}{dkT} \left(1 - \frac{4\delta}{d} \right) + \frac{E_p}{kT} \right\}. \quad (4)$$

It is worth noting that the value of I will decrease with a reduction in the nanoparticle size due to a decrease in the condensation coefficient of vapor atoms of the main condensing component and the evaporation energy of these atoms. It is seen from Eqs. (2) and (4) that in both above-mentioned cases the uptake coefficient γ_p for impurity atoms and their concentration in the nanoparticle (which is related to the uptake coefficient) will be less for the smaller nanoparticle.

CONCLUSIONS

Thus, it is shown that the size dependence of the sticking coefficient of impurity atoms on the nanoparticle surface and the cohesive energy in the nanoparticle can decrease the uptake coefficient of impurity atoms and their concentration in the nanoparticle growing by vapor condensation.

REFERENCES

- Erwin S. C., Zu L., Haftel M. I., Efros A. L., Kennedy T. A., Norris D. J., Doping semiconductor nanocrystals, *Nature*, 436, 91–94, (2005).
- Levdansky V. V., Smolik J., Moravec P., Trapping of impurity molecules in condensation from mixtures of gases, *Int. J. Heat Mass Transfer*, 43, 629–637, (2000).
- Levdansky V. V., Smolik J., Zdimal V., Size effect in evaporation of atoms (molecules) from aerosol nanoparticles, *J. Eng. Phys. Thermophys.*, 87, 469–473, (2014).
- Murzin D. Yu., Thermodynamic analysis of nanoparticle size effect on catalytic kinetics, *Chem. Eng. Sci.*, 64, 1046–1052, (2009).
- Rekhviashvili S. Sh., Kishtikova E. V., On the temperature of melting of nanoparticles and nanocrystalline substances, *Tech. Phys. Lett.*, 32, 439–441, (2006).

A COMPARISON OF TITANIA NANOPARTICLE PRODUCTION IN TWO DIFFERENT REACTORS BY MOCVD METHOD

Pavel MORAVEC¹, Jiří SMOLÍK¹, Jaroslav SCHWARZ¹, Petr VODIČKA¹,
Valeri V. LEVDANSKI², Martin KOŠTEJN¹

¹ Institute of Chemical Process Fundamentals, AS CR, v.v.i., Prague, Czech Republic,
moravec@icpf.cas.cz

² Heat and Mass Transfer Institute NASB, Minsk, Belarus, vlev5@yahoo.com

Keywords: Hot wall tube reactor, MOCVD, Titania nanoparticles, Titanium tetraisopropoxide

INTRODUCTION

Nanoparticles (NP's) have attracted considerable attention, because they show a quantum size effect, for which the physical and chemical properties are strongly dependent on particle size (Nakaso *et al.*, 2003). This change of properties can also affect the toxicity and therefore NP's cannot be treated the same way as bulk material. In spite of that, inhalation studies of NP's are still rather rare, Večeřa *et al.*, 2011. Recently, an exposure system for inhalation experiments was constructed in the Institute of Analytical Chemistry AS CR (Večeřa *et al.*, 2011) and the first experience with this system were reported by Večeřa *et al.*, 2012. For these studies, a method of continual long-term generation of NP's in the gas phase is necessary. Methods for long-term generation of MnO_x (Moravec *et al.*, 2013a) and Pb/PbO_x (Moravec *et al.*, 2013b) NP's have recently been reported. The next task was to test the method for long-term generation of TiO₂ NP's suitable for subsequent inhalation experiments.

Titania NP's are of interest for their unique properties and applications as pigments, cosmetics, catalyst and also photocatalyst for waste water treatments. Recently, titania NP's were used for exposure experiments, Koivisto *et al.*, 2011. However, in different reactors NP's synthesis proceeds in different ways. So, the aim of this study was to perform the long-term generation of TiO₂ NP's in the current high temperature ceramic tube reactor and to compare the results with our previous experiments performed in moderate temperature glass reactor (Moravec *et al.*, 2001)

EXPERIMENTAL SETUP

The current reactor is an externally heated work tube with i. d. 25 mm and the length of heated zone 1 m. Total length of the work tube made from impervious aluminous porcelain (IAP) was 1.5 m. Titanium tetraisopropoxide (TTIP) was used as a precursor. Vapors of TTIP were decomposed in an inert atmosphere (pyrolysis) or/and in the mixture of nitrogen and air with oxygen concentration 10 vol. % (oxidation). Vapor pressure of TTIP was calculated from the equation (Okuyama *et al.* 1986):

$$P(Pa) = 133.32 \times \exp\left(21.2 - \frac{7130}{T(K)}\right). \quad (1)$$

Current experimental setup was described in more detail by Moravec *et al.* (2014). Glass reactor consisted of the tube 55 cm long with ID 2.7 cm. Detailed description of the experimental setup with glass reactor was described by Moravec *et al.*, 2001.

The particle production was monitored by scanning mobility particle sizer (SMPS, *TSI model 3936L75*) and samples for particle characterization were deposited onto TEM grids using nanometer aerosol sampler (NAS, *TSI model 3089*) and on PTFE, Zefluor, quartz, cellulose and Sterlitech Ag filters. Particle characteristics were studied by transmission/scanning electron microscopy (TEM, *JEOL 2000FX/SEM*, *TESCAN INDUSEM*), energy dispersive spectroscopy (EDS, *Bruker Quantax*), inductively coupled plasma – optical emission spectrometry (ICP-OES, *IRIS Intrepid II XDL*), elemental and organic carbon analyzer (EC/OC, *Model 4, Sunset Laboratory*), X-ray diffraction (XRD, *Philips X'Pert diffractometer PW3020*) and X-ray photoelectron spectrometry (XPS, *ADES-400, VG Scientific*). Four experimental campaigns were performed in total duration of 264 hours with one batch of precursor. NP's production and their characteristics were studied in dependence on TTIP vapor pressure (P_{TTIP} , 1.6 – 2.8 Pa, controlled both by saturator temperature T_s and by saturator flow rate Q_s), reactor temperature (T_R , 500 – 900 °C), reactor flow rate (Q_R , 800 – 1400 cm³/min) and oxygen concentration (c_o ; 0 or 10 vol. %).

Particle production in the glass reactor was monitored using Differential mobility particle sizer (DMPS, *TSI model 3932C*), and particle characteristics were analyzed by SEM/TEM, *JEOL 2000FX*) and by EDS (*Philips JXA 50A*). In the glass reactor 12 one day (8-10 hours) experiments were performed. One of those was in an oxidizing atmosphere ($c_o \sim 20$ vol. %). The particle production was investigated as a function of P_{TTIP} (0.3 – 2.8 Pa), T_R (300 – 500 °C) and Q_R (300 – 700 cm³/min).

RESULTS AND CONCLUSIONS

IAP reactor

The requirement for inhalation experiments is to produce 3 liters of aerosol per minute with number concentration (N_t) above 1×10^7 #/cm³ and geometric mean diameter (GMD) below 50 nm. Experiments have shown that particle production can be controlled by T_R , P_{TTIP} and Q_R . Generally, with increasing T_R and Q_R the number

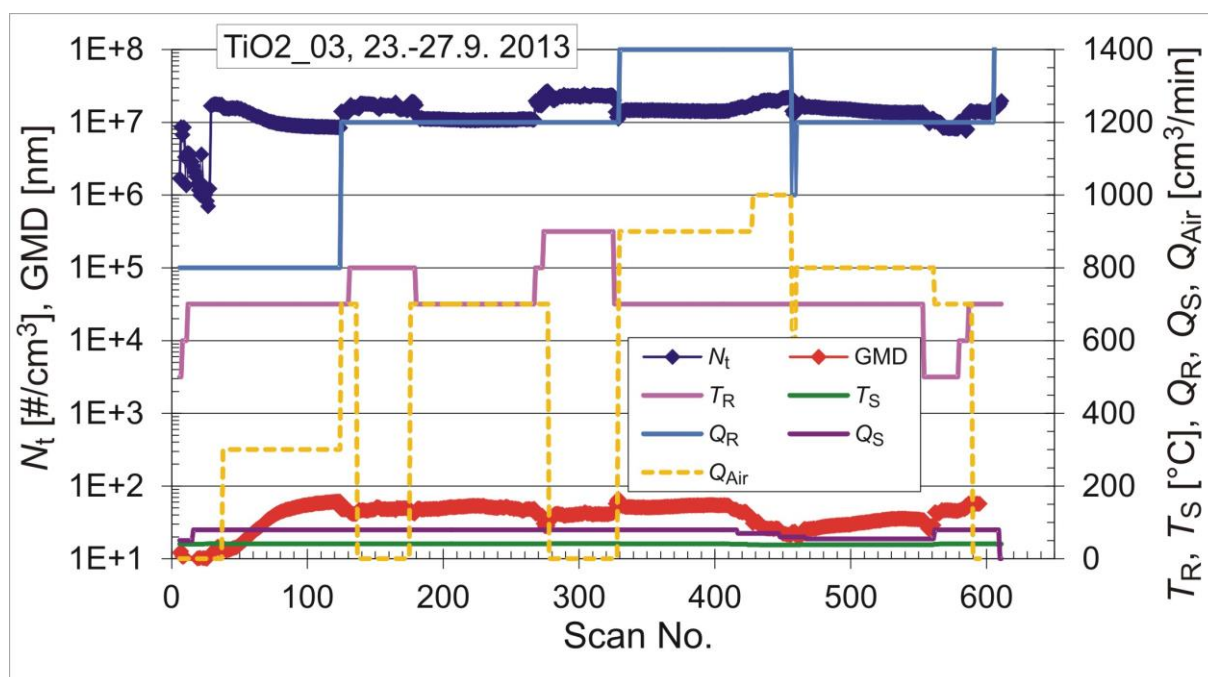


Fig. 1 Time dependence of N_t and GMD at given experimental conditions, one scan = 10 minutes.

concentration increases and the geometric mean diameter decreases, while the influence of the precursor vapor pressure has the opposite direction. At low precursor concentration N_t is high, often higher than $2.0 \times 10^7 \text{ \#/cm}^3$, but the size distribution is on the left edge of the measuring range of SMPS. With increasing precursor concentration the size distribution shifts to the right (mass concentration increases) but number concentration decreases. Desired N_t and GMD can be achieved in most of experimental conditions tested, which can be seen in Fig. 1.

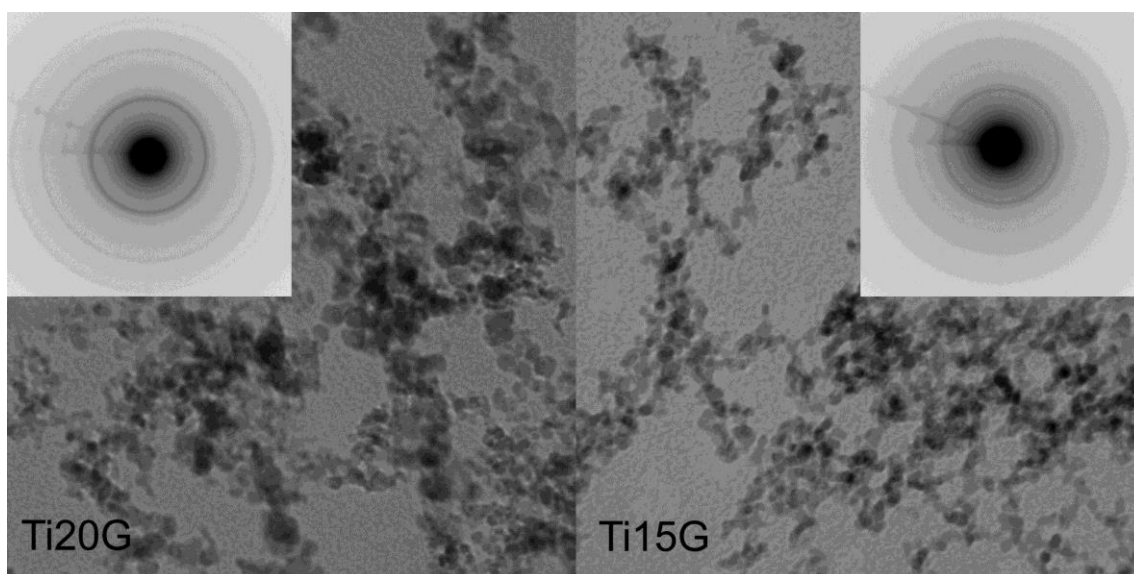


Fig. 2 TEM images and SAED patterns of the samples synthesized at 600 (Ti20G) and 800 °C (Ti15G), respectively. Size of both images is 343x343 nm.

Morphology of NP's was examined mainly by TEM. NP's are typically agglomerated into clusters and chains, see Fig. 2. Typical size of primary particles is increasing from 5 – 8 nm at $T_R=500 \text{ °C}$ to 12 – 20 nm at $T_R=900 \text{ °C}$. However, the maximum NP's size has a minimum at $T_R=800 \text{ °C}$, see Table 1. Part of the NP's synthesized at $T_R=900 \text{ °C}$ is faceted. NP's are monomodal with narrow dispersity in most cases. We did not observe any particles greater than 50 nm. Comparing TEM images with SMPS data it is obvious that SMPS detects already partially agglomerated particles.

Table 1 Morphology and SAED characteristics of NP's synthesized in IAP reactor, ^a estimated values from TEM images

| Sample | Description | max. size ^a [nm] | typical size ^a [nm] | SAED [rings] |
|--------|------------------------|--------------------------------|-----------------------------------|-----------------|
| Ti33G | 500 °C, air | 16 - 26 | 5 - 8 | 4 |
| Ti20G | 600 °C, air | 24 - 32 | 8 - 16 | 8 |
| Ti10G | 750 °C, air | 16 - 24 | 8 - 10 | 8 |
| Ti15G | 800 °C, air | 16 - 20 | 8 - 12 | 7 |
| Ti18G | 800 °C, N ₂ | 25 | 10 - 12 | 10 |
| Ti23G | 900 °C, air | 24 - 28 | 12 - 16 | 11 |
| Ti25G | 900 °C, N ₂ | 24 - 32 | 12 - 20 | 11 |

EDS connected to TEM and/or SEM confirmed presence of Ti and O in the samples and also some other elements as C, Cu, Ag and Au, originating either from TEM grids or filters. The content of Ti on the cellulose filters was determined using ICP-OES method and it was, recalculated on TiO_2 , between 74 and 85 weight %. Samples deposited on quartz fiber filters were analyzed on a content of EC and OC using the Eusaar2 thermo-optical protocol for EC/OC analysis (Cavalli *et al.*, 2010). All samples were free of EC and the content of OC was typically between 3 and 6 weight %, extreme values were 1.7 and 11 %. XPS analyses were performed from the surface layers cca 3 and 6 nm (two detection angles) and confirmed presence of Ti in bonds Ti-O (TiO_2) and C in bonds C-C, C-H and also C-O and C=O. That indicates that surface of NP's is contaminated by products of precursor decomposition and also by atmospheric humidity (shift of O^{1s} spectrum to the right) and CO_2 .

XRD analysis identified tetragonal anatase crystalline pattern (PDF ICDD 86-1156) in NP's and also cubic silver (87-0717) and cubic chlorargyrite (AgCl ; 31-1238) from the filter. The portion of crystalline phase in NP's increases with increasing T_R . In the samples synthesized at $T_R=900$ °C besides anatase also traces of tetragonal rutile (89-0553) crystalline pattern were detected. In the samples synthesized by oxidation and pyrolysis no visible difference in crystalline patterns was observed. Results obtained by XRD were confirmed by selected area electron diffraction (SAED) patterns. Number (and intensity) of visible rings in electron diffraction patterns is increasing with increasing T_R , see Table 1, and all of them belong to anatase electron diffraction pattern. At $T_R=900$ °C there were also some visible dots corresponding with rutile electron diffraction pattern.

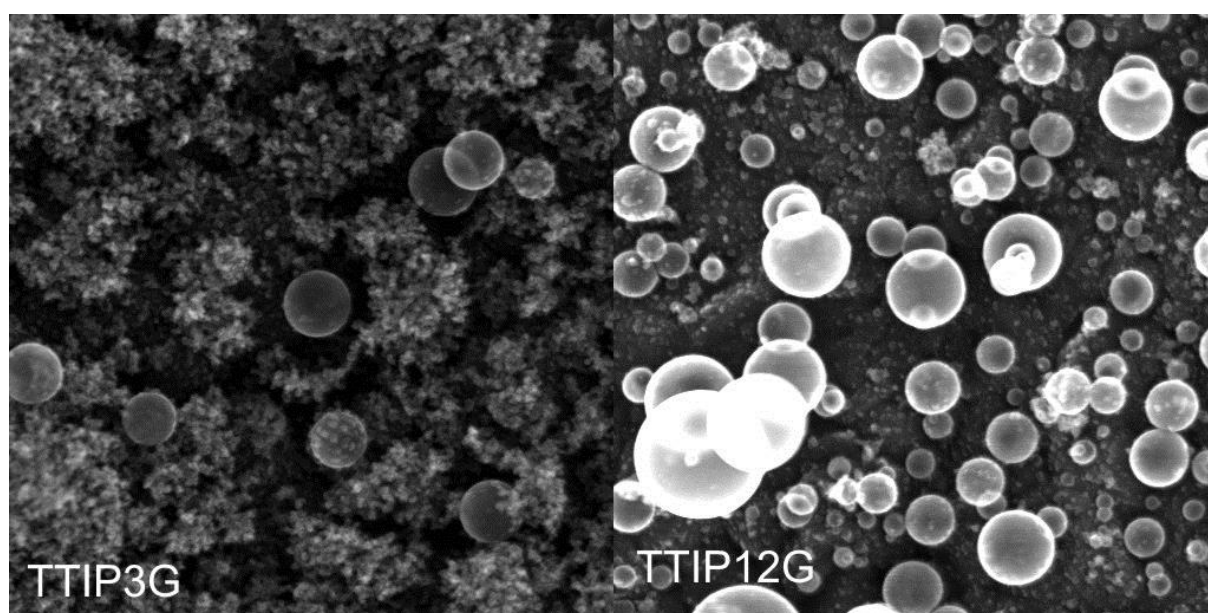


Fig. 3 SEM photos of the samples synthesized in glass reactor 3 at $T_R=300$ °C, $P_{\text{TTIP}}=0.3$ Pa (TTIP3G) and $T_R=500$ °C, $P_{\text{TTIP}}=1.7$ Pa (TTIP12G), respectively. Size of both images is 3.8×3.8 μm .

Moderate temperature glass reactor

NP's production occurred already at T_R below 300 °C and at $P_{\text{TTIP}}=0.3$ Pa. Above 350 °C, the number concentration of NP's decreased and instead of NP's a generation of submicron sized particles occurred. To increase the production of NP's it was necessary to increase the P_{TTIP} several times. However, the particle size distribution changed from

almost monomodal with GMD < 40 nm to bimodal with a lot of submicron sized particles, see Fig. 3. The maximum of particle production occurred at reactor flow rates 500 – 600 cm³/min. It could be due to the deposition of NP's in the end section of the reactor and in the diluter by thermophoresis at higher flow rates.

EDS analysis confirmed presence of Ti and O in the particles. Dark field TEM images revealed that NP's synthesized by pyrolysis are mostly amorphous and crystalline nuclei are predominantly in submicron sized particles. Even though the SAED patterns are rather weak, they can be identified as a rutile electron diffraction pattern. Somehow different crystallinity was observed in the NP's prepared by oxidation. Dark field TEM image showed abundant occurrence of crystalline nuclei even in NP's. The SAED pattern differs from those in NP's synthesized by pyrolysis. However, the SAED pattern is rather weak and it is difficult to identify it correctly, but it looks like a combination of anatase and rutile electron diffraction patterns.

A comparison of the two reactors

In both reactors we observed an initial period necessary for development of full particle production. While in the glass reactor it usually did not exceed one hour, in the IAP reactor it took several times longer. Kirkbir and Komiyama (1987), who also reported formation of a great part of coarse particles in the quartz reactor in the temperature range from 300 to 700 °C, attributed this phenomenon to a competition of two simultaneous reaction mechanisms; heterogeneous reactions on the reaction wall catalyzed by the layer of TiO₂ deposit and the homogeneous reactions in the gas phase initiated by the intermediate products of heterogeneous reactions such as H₂O and free radicals from partial TTIP decomposition. However, a difference in the particle production and morphology in both reactors at the same T_R (500 °C) suggests that also material itself plays some role in initializing the process of TTIP decomposition and that heterogeneous reaction plays greater role in the glass reactor.

When a full rate of the particle production was achieved, several times higher N_t was generated in the IAP reactor and/because there were not generated any submicron sized particles. Also crystalline structures were different; mostly anatase in IAP reactor and predominantly rutile in the glass reactor. And finally, desired parameters of generated aerosol ($N_t > 1 \times 10^7$ #/cm³, GMD < 50 nm) for inhalation experiments could not be achieved in the glass reactor.

ACKNOWLEDGEMENT

This work was supported by the Czech Science Foundation under grant P503/12/G147. TEM/SAED analyses were performed by Doc. Bohumil Smola, Faculty of Mathematics and Physics, Charles University, XPS analyses by Dr. Josef Zemek, Institute of Physics AS CR, v.v.i., ICP-OES analyses by Dr. Jan Rohovec, Geological Institute AS CR, v.v.i. and XRD analyses by Mgr. Anna Kallistová, Geological Institute AS CR, v.v.i. EDS analyses of the samples from glass reactor were performed by Anna Langrová, Geological Institute AS CR, v.v.i. and SEM images of those samples were taken by Doc. Bohumil Smola.

REFERENCES

Cavalli F., Viana M., Yttri K.E., Genberg J., Putaud J.-P. Toward a standardized thermal-optical protocol for measuring atmospheric organic and elemental carbon: The EUSAAR protocol. *Atmospheric Measurement Techniques*, 2010, 3, 79-89, (2010).

- Kirkbir F., Komiyama H. Formation and Growth Mechanism of Porous, Amorphous, and Fine Particles Prepared by Chemical Vapor Deposition. Titania from Titanium Tetraisopropoxide, *Can. J. Chem. Eng.* 65, 759-766, (1987).
- Koivisto A. *et al.* Aerosol characterization and lung deposition of synthesized TiO₂ nanoparticles for murine inhalation studies, *J. Nanoparticle Res.* 13, 2949-2961, (2011).
- Moravec P., Smolík J., Ondráček J., Večeřa Z., Mikuška P. Generation of Nanoparticles for Long Lasting Inhalation Experiments. *2nd QNano Integrating Conference*, Abstract Book, Prague, Czech Republic, 27 February - 01 March 2013a, p. 184 (7.12.).
- Moravec P., Smolík J., Ondráček J., Vodička P., Fajgar R. Synthesis of lead and lead oxide nanoparticles for inhalation experiments. *Proc. of 14th Ann. Conf. of the Czech Aerosol Soc.*, Abstract Book, p. 19-22, Nový Smokovec, Slovakia, 23-25 October 2013b.
- Moravec P., Smolík J., Levdansky V.V. Preparation of TiO₂ fine particles by thermal decomposition of titanium tetraisopropoxide vapor, *J. Mater. Sci. Letters*, 20, 2033-2037, (2001).
- Moravec P., Schwarz J., Vodička P., Koštejn M. Generation of TiO₂ nanoparticles for follow-up inhalation experiments with laboratory animals, *Nanocon 2014*, 5.-7. 11. 2014, Brno, Czech Republic.
- Okuyama K., Kousaka K., Tohge K., Yamamoto S., Wu J.J., Flagan R.C., Seinfeld J.H. Production of Metal Oxide Aerosol Particles by Thermal Decomposition of Metal Alkoxide Vapors. *AIChE J.*, 32, 2010-2019, (1986).
- Nakaso K., Okuyama K., Shimada M, Pratsinis S.E., Effect of reaction temperature on CVD-made TiO₂ primary particle diameter, *Chem. Eng. Sci.*, 58, 3327-3335, (2003).
- Večeřa Z., Mikuška P., Moravec P., Smolík J., Unique exposure system for the whole body inhalation experiments with small animals. *Nanocon 2011*, 21.-23.9.2011, Brno, Czech Republic.
- Večeřa Z., Mikuška P., Moravec P., Smolík J., The first experience with new exposure system for the whole body inhalation experiments with small animals. *Nanocon 2012*, 23.-25.10.2012, Brno, Czech Republic.

DIFFUSION COEFFICIENT OF H₂SO₄ IN AIR LABORATORY MEASUREMENTS USING LAMINAR FLOW TECHNIQUE

Lenka ŠKRABALOVÁ^{1,2}, David BRUS³, Vladimír ŽDÍMAL¹, Eric HERMANN³

¹Laboratory of Aerosol Chemistry and Physics, Institute of Chemical Process Fundamentals, Academy of Sciences of the Czech Republic, Rozvojová 135 Prague, 165 02, Czech Republic,

²Department of Physical Chemistry, Faculty of Science, Charles University in Prague, Hlavova 8 Prague, 128 43, Czech Republic

³Finnish Meteorological Institute, Erik Palménin aukio 1, P.O. Box 503, FI-00101, Helsinki, Finland
skrabalova@icpf.cas.cz

Keywords: sulphuric acid, diffusion coefficient, modelling

INTRODUCTION

Sulphate aerosols play an important role in atmospheric chemistry. They have indispensable impact on climate, radiation balance, and human health. In the atmosphere sulphate aerosols are formed due to secondary particle production (gas to particle conversion) from sulphuric acid and water, and participation of trace species like ammonia, amines or other condensable organics. The sulphuric acid diffusion coefficient data have wide application in atmospheric and aerosol mass transfer models.

METHODS

The diffusion coefficient was estimated from the first-order rate coefficients for the wall loss of H₂SO₄. The wall losses were measured as a function of relative humidity (RH) in the range from 2 to 70 % in a laminar flow tube. The chemical ionization mass spectrometer (CIMS) was used to detect the H₂SO₄ concentration in gas phase (Petäjä et al. 2009). The H₂SO₄ loss measurements were carried out at three temperatures 5, 15 and 25°C and atmospheric pressure in a vertically positioned thermostated cylindrical tube with I.D. = 6 cm and length of 200 cm. The sulphuric acid vapour was generated by passing purified dry air through a temperature controlled saturator filled with 95-97 % w. t. H₂SO₄ (Baker) and subsequently mixed with humidified air in a mixer. The vapour gas mixture was then introduced to a laminar flow tube where the H₂SO₄ concentration was measured with CIMS at six different positions along the reactor, see Fig. 1. The wall losses were determined from the slopes of the fits to experimental data in the plot H₂SO₄ concentration as a function of position in the tube, see Fig 2 and 3. To ensure the independence of wall losses on H₂SO₄ concentration the measurements were carried out at different initial H₂SO₄ concentrations (from 10⁶ to 10⁸ molec cm⁻³) and different total flow rates (8 - 11 l min⁻¹).

RESULTS AND CONCLUSIONS

In this study the first-order wall losses of sulfuric acid in the laminar flow tube were assumed. To test this presumption we applied the computational fluid dynamics (FLUENTInc., version 6.2) model (Herrmann et al., 2010). The model is using the infinite

sink boundary condition on the wall together with all other parameters (initial $[H_2SO_4]$, T , RH , total flow) used in our experiment. No particle production was assumed in the model. The modelled sulphuric acid losses in the flow tube are compared with experimental values for two relative humidities ($RH = 5\%$ and 44%) in Fig 2 and 3. The linear fits to experimental data represent the loss rate coefficients (k_w, cm^{-1}). In both cases the model describes behaviour of sulfuric acid in the flow tube very well. The model predicts in average about 5 % lower values of loss rate coefficient (k_w) than the experiment. Figure 4 shows the measured diffusion coefficients of H_2SO_4 in air as a function of RH and at three temperatures 5, 15 and 25 °C. The measured points are accompanied with the fit to $H_2SO_4 - N_2$ data at 25 °C published by Hanson and Eisele (2000). The diffusion coefficient values decreased as the RH was increased and the diffusion coefficient dependency on RH flattens in the range of $RH = 20-70\%$. These results show lower wall losses and slower diffusion to the wall due to strong hydration of H_2SO_4 molecules (Jaeger-Voirol and Mirabel, 1988). The temperature dependency was found to be the power of 5.8 (from theory this should be 1.5) to measured diffusion coefficient when data for the whole range of RH are considered. This discrepancy is possibly due to higher order losses of H_2SO_4 to bigger clusters at lower temperatures and/or presence of impurities like ammonia with subsequent ammonium-sulfate or -bisulfate creation. The calculated values of diffusion coefficient of H_2SO_4 and ammonium-sulfate in dry air at 25 °C using the Fuller method (Reid et al, 1987) are 0.11 and 0.091 $cm^2 s^{-1}$, respectively.

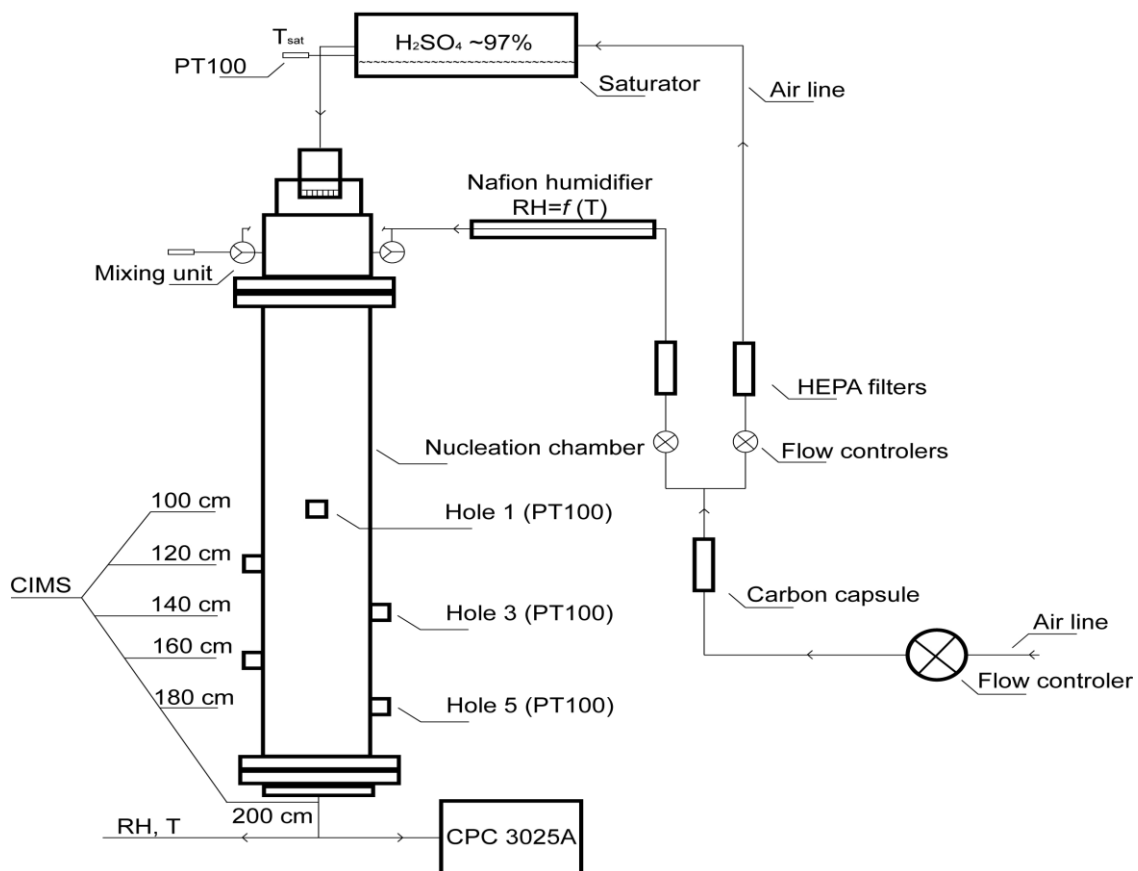


Fig. 1: Schematic figure of the FMI flow tube

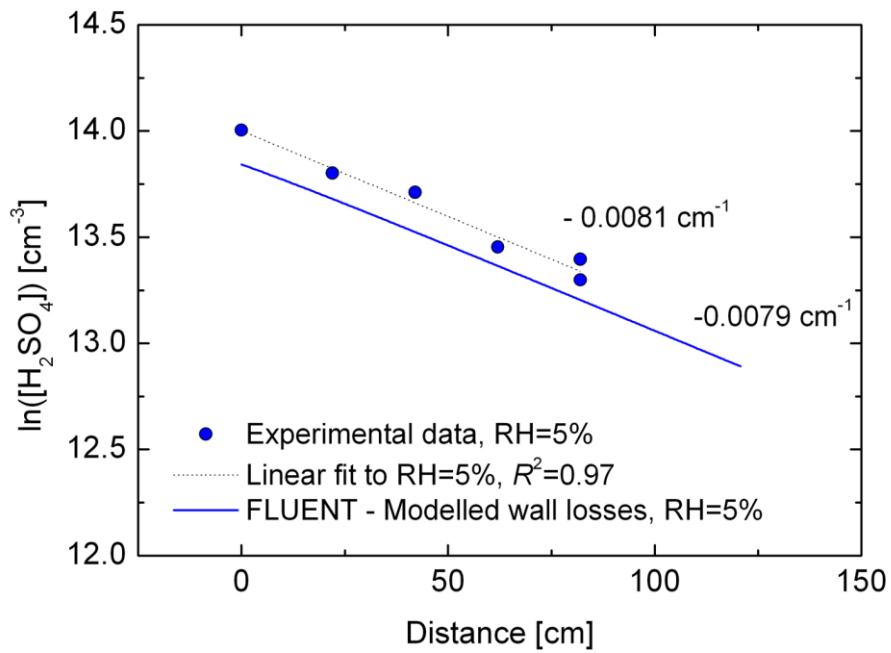


Fig. 2: Losses of sulphuric acid as a function of distance in the flow tube at relative humidity 5% at T 25°C. The wall loss rate coefficients obtained experimentally and with FLUENT modelling are indicated in figures.

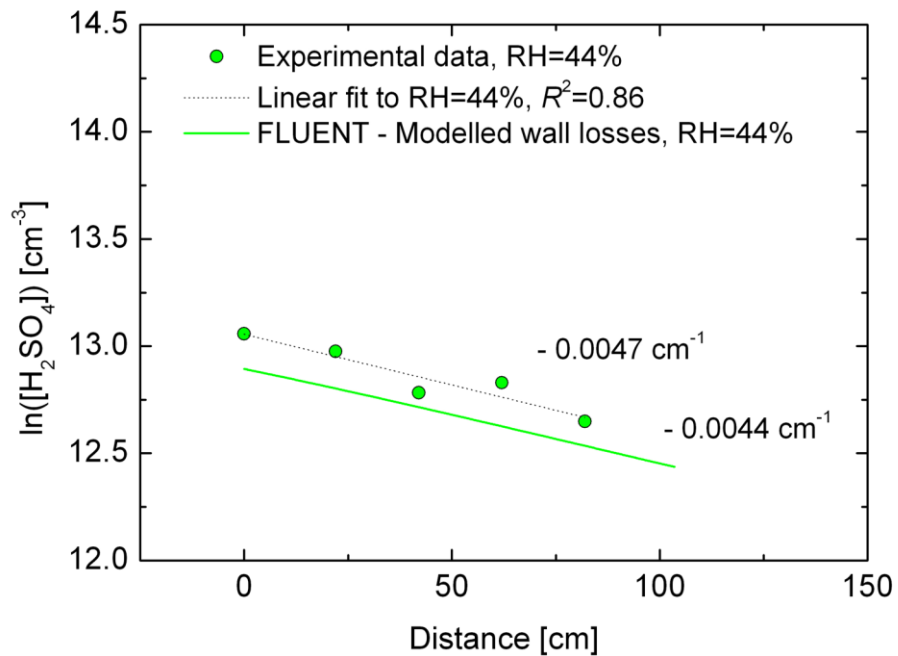


Fig. 3: Losses of sulphuric acid as a function of distance in the flow tube at relative humidity 44% at T 25°C. The wall loss rate coefficients obtained experimentally and with FLUENT modelling are indicated in figures.

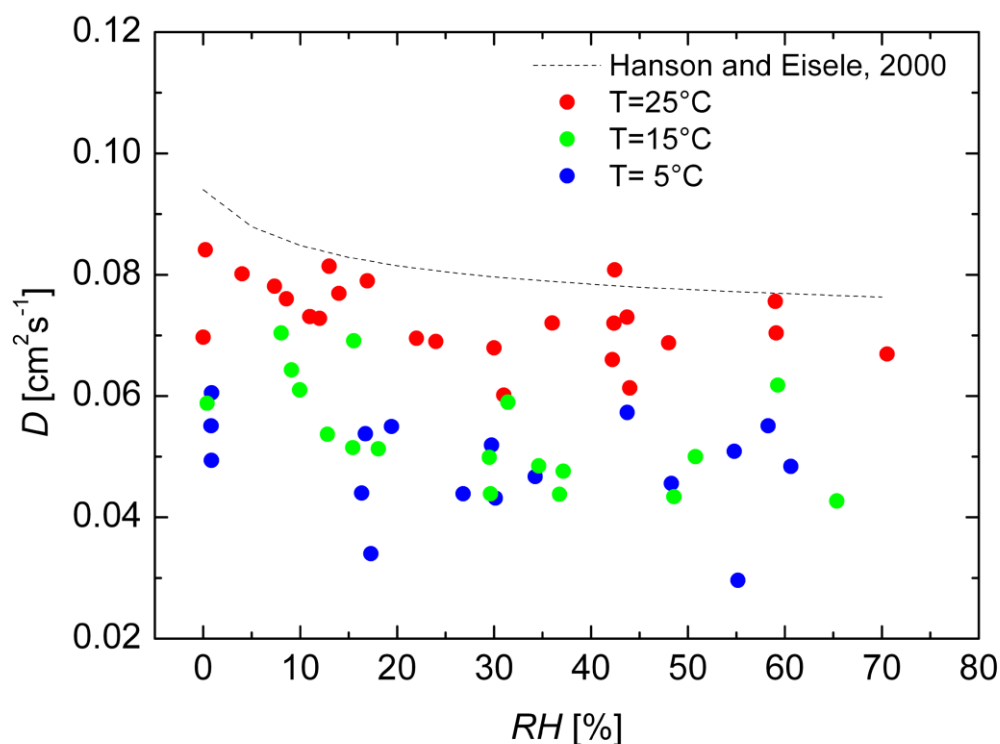


Fig. 4: Diffusion coefficient data of H_2SO_4 in air as a function of relative humidity compared with fit to H_2SO_4 in N_2 data of Hanson and Eisele (2000).

ACKNOWLEDGEMENT

Authors would like to acknowledge KONE foundation, EUCAARI project (The European Integrated project on Aerosol Cloud Climate and Air Quality Interactions) and FcoE (Finnish Center of Excellence of Academy of Finland, project no. 1118615) for their financial support.

REFERENCES

Petäjä, T., Mauldin, R. L., Kosciuch, E., McGrath, J., Nieminen, T., Paasonen, P., Boy, M., Adamov, A., Kotiaho, T., and Kulmala, M. (2009), *Atmos. Chem. Phys.*, 9, 7435-7448.

Herrmann, E., Brus, D., Hyvärinen, A.-P., Stratmann, F., Wilck, M., Lihavainen, H. and Kulmala, M., *J. Phys. Chem. A*, 114 (31), 8033-8042, 2010

Hanson, D. R. and Eisele, F. (2000). *J. Phys. Chem A* 104, 1715-1719.

Jaeger-Voirol A., and Mirabel, P., (1988) *J. Phys. Chem.*, 92, 12.

Reid, R. C., Prausnitz, J. M, Poling, B. E. (1987). *The Properties of Gases and Liquids*. fourth edition, Mc Graw-Hill Inc., New York.

STATISTICKÁ ANALÝZA CHEMICKÉHO SLOŽENÍ MĚSTSKÉHO AEROSOLU PM1 V BRNĚ A ŠLAPANICÍCH

Pavel MIKUŠKA¹, Martina MIKUŠKOVÁ², Kamil KŘŮMAL¹, Zbyněk VEČEŘA¹, Jaroslav MICHÁLEK²

¹ Ústav analytické chemie AV ČR, v.v.i., Brno, Česká republika

² Fakulta strojního inženýrství, VUT Brno, Česká republika
mikuska@iach.cz

Klíčová slova: atmosférický aerosol, městský aerosol, kovy, ionty, emisní zdroje

SUMMARY

Urban aerosol particles in the size fraction PM1 collected in Brno and Šlapanice in winter and summer campaigns in 2009 and 2010 were analysed for ions and metals. Statistical analysis of chemical composition of PM1 aerosols by using a factor analysis was applied to identify emission sources of urban aerosols in Brno and Šlapanice.

ÚVOD

Epidemiologické studie poukazují na významnou korelaci mezi koncentrací aerosolů a škodlivými dopady na lidské zdraví (Brunekreef a Holgate, 2002). Dlouhodobá expozice vysokým koncentracím atmosférického aerosolu se projevuje zvýšením úmrtnosti, počtu nádorových onemocnění plic a kardiovaskulárních onemocnění. V poslední době se hodně studií soustřeďuje na velikostní frakci PM1, která je schopna proniknout až do alveolární oblasti plic. Toxicita atmosférických aerosolů je dána nejen velikostí částic, ale i jejich chemickým složením. Znalost chemického složení atmosférických aerosolů je nezbytná jak pro určení potenciálního dopadu aerosolů na lidské zdraví a životní prostředí, tak při identifikaci emisních zdrojů aerosolů.

EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Aerosolové částice ve frakci PM1 byly vzorkovány v zimním a letním období 2009 a 2010 v Brně a ve Šlapanicích po dobu 1 týdne. Vzorky aerosolů byly odebírány 24 hod pomocí velkoobjemového vzorkovače (DHA-80, 30 m³/h, Digitel) na nitrátcelulóznové filtry (porozita 3 μm, průměr 150 mm, Sartorius). Exponované nitrátcelulóznové filtry byly rozloženy v konc. HNO₃ v mikrovlnném rozkladném zařízení UniClever (Plazmatronika) a analyzovány metodou ICP-MS (Agilent) na obsah 15 toxických kovů (Al, K, Ca, Fe, Mn, Zn, Cu, Pd, Cd, Ba, As, Pb, V, Ni a Sb). Paralelně byly aerosoly vzorkovány na teflonové filtry (porozita 1 μm, průměr 47 mm, typ Zefluor, PALL) pomocí nízkoobjemového vzorkovače (průtok 1 m³/hod). Exponované teflonové filtry byly extrahovány v deionizované vodě v ultrazvukové lázni a extrakt byl analyzován na obsah 11 iontů (dusičnan, síran, dusitan, fluorid, chlorid, štavelan, Na⁺, K⁺, NH₄⁺, Ca²⁺ a Mg²⁺) pomocí iontové chromatografie (ICS-2100, Dionex).

VÝSLEDKY

Analyzované kovy a ionty tvoří v zimním období významný podíl hmotnosti atmosférických aerosolů frakce PM₁, kovy 4,5-4,9% a ionty 37,1-40,7%, zatímco v letním období jejich příspěvek k PM₁ byl mnohem menší, kovy 1,4-1,8% a ionty 24,6-18,7%. Koncentrace kovů i iontů v zimním období byly obecně vyšší než během letní kampaně. Průměrné příspěvky analyzovaných kovů k celkovému obsahu kovů v průběhu všech kampaní jsou ukázány na Obr. 1.

Pro identifikaci emisních zdrojů byla na datový soubor obsahující 28 měření ve Šlapanicích a 24 měření v Brně aplikována faktorová analýza. Data ze Šlapanic a Brna byla analyzována individuálně. Společné faktory, reprezentující emisní zdroje aerosolů ve studovaných lokalitách, byly extrahovány metodou hlavních komponent (Johnson and Wichern, 1992). Faktory byly dále rotovány užitím Varimax kritéria (Überla, 1971) s cílem dosažení jednodušší struktury modelu a lépe interpretovatelných faktorů. Ve Šlapanicích bylo extrahováno 6 faktorů, které vysvětlují 74% celkové variability dat, a v Brně bylo extrahováno 5 faktorů, které vysvětlují 72% celkové variability dat.

ZÁVĚRY

Atmosférické aerosoly frakce PM₁ odebrané v průběhu 1-týdenních zimních a letních kampaní v roce 2009 a 2010 v Brně a Šlapanicích byly analyzovány na obsah kovů a iontů. Faktorová analýza použitá pro určení emisních zdrojů PM₁ aerosolů v Brně a Šlapanicích identifikovala 5 hlavních emisních zdrojů v Brně a 6 hlavních emisních zdrojů ve Šlapanicích.

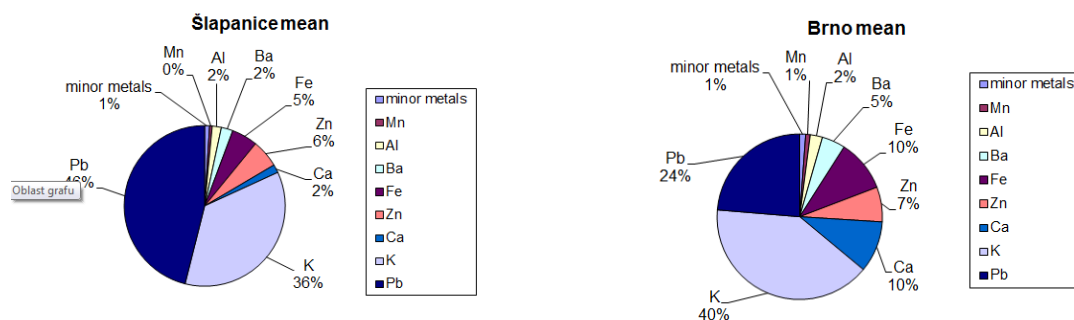
PODĚKOVÁNÍ

Tato práce byla podporována grantem Ministerstva životního prostředí č. SP/1a3/148/08, grantem GA ČR č. P503/13/1438S a č. P503/14/25558S a výzkumným záměrem Ústavu analytické chemie AV ČR, v.v.i., č. RVO: 68081715.

LITERATURA:

- Brunekreef B., Holgate S.T., Air pollution and health, *Lancet* 360, 1233-1242, (2002).
Johnson R.A., Wichern D.W., Applied Multivariate Statistical Analysis, New Jersey: Prentice Hall, pp. 481-513, (1992).
Überla K., Faktorenanalyse, Berlin: Springer-Verlag, pp. 177-181, (1971).

Obr. 1 Podíl analyzovaných kovů na celkovém obsahu kovů v PM₁ aerosolu ve Šlapanicích a Brně.



CHARACTERISATION OF PARTICULATE MATTER IN DIFFERENT ARCHIVES

Ludmila MAŠKOVÁ, Jiří SMOLÍK, Petr VODIČKA

Institute of Chemical Process Fundamentals AS CR, Prague, Czech Republic,
maskova@icpf.cas.cz

Keywords: indoor aerosol, chemical composition, mass closure

INTRODUCTION

Indoor air pollution in cultural heritage buildings such as museums, libraries and archives can be harmful for materials stored there. Adverse effects of most of gaseous pollutants are well described (Thomson, 1965), but less is known about airborne particles. Particles cover a wide range of sizes and have a variable composition. These characteristics determine their transport to the surfaces and also possible negative effects (Nazaroff and Cass, 1989).

EXPERIMENTAL SETUP

The measurements were carried out in four archives in the Czech Republic, representing different outdoor environments: (1) Zlatá Koruna (rural), (2) Třeboň (small town), (3) Teplice (industrial area), and (4) Prague (large city with traffic). The measurements were performed during four intensive campaigns in different seasons of the year at every location. Indoor PM₁ and PM₁₀ fractions were sampled in parallel on Teflon and Quartz filters and analysed gravimetrically, by ion chromatography, particle-induced X-ray emission spectrometry and thermal-optical transmission method, giving mass, ionic, elemental and organic and elemental carbon concentration. In order to evaluate indoor and outdoor mass, ionic and elemental size distribution particulate matter (PM) was sampled by two Berner type Low Pressure Impactors (10 size fractions, size range 0.025 – 10 µm). For reconstituting indoor PM, nine aerosol components were considered (Maenhaut et al., 2002).

RESULTS AND CONCLUSIONS

The indoor/outdoor concentration ratio was for all PM compounds lower than 1 for every location. It indicates that particles detected inside have their source outside the archive. In all cases the submicron fraction dominated. The average percentage attributions to the indoor fine and coarse PM for the six major aerosol types are for every archive given in Table 1. The dominating component of the both fine and coarse PM was organic matter. In the fine fraction the next most abundant components were EC and sulphate and in the coarse fraction crustal matter and sulphate. The included components explained 83.7(±12.3)% and 98.7(±28.9)% of the gravimetric indoor PM in the fine and coarse size fractions, respectively.

Table 1: Average percentage attribution and associated standard deviation of aerosol mass to six major aerosol components for the PM1 and PM1-10 fractions measured in the indoor environment of archives.

| Fine (PM1) | | | | |
|----------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| | Třeboň | Zlatá Koruna | Teplice | Prague |
| Organic matter | 49(±18.4)% | 53.2(±8.8)% | 42.2(±15.5)% | 59.5(±17)% |
| EC | 11(±4.3)% | 8.5(±2.5)% | 11.5(±7)% | 19.1(±16.5)% |
| Sulphate | 11.2(±8.1)% | 8.2(±4.1)% | 14.2(±10.8)% | 6.3(±4.7)% |
| Nitrate | 1.3(±1.4)% | 0.6(±0.4)% | 0.4(±0.4)% | 0.4(±2.1)% |
| Ammonium | 4.9(±3.2)% | 3.4(±1.5)% | 5.2(±3.9)% | 3.3(±1.8)% |
| Crustal matter | 3.2(±4.3)% | 2.4(±1.2)% | 1.8(±1.7)% | 7.5(±5.7)% |
| Total | 80.6(±12.1)% | 76.3(±6.9)% | 75.3(±6.4)% | 96.1(±9.2)% |

| Coarse (PM1-10) | | | | |
|-----------------|--------------|---------------|--------------|--------------|
| | Třeboň | Zlatá Koruna | Teplice | Prague |
| Organic matter | 45.3(±28.9)% | 51(±29)% | 50(±23.6)% | 56.1(±33.7)% |
| EC | 4(±2.9)% | 1.7(±2.1)% | 1.7(±1.7)% | 1.8(±2.2)% |
| Sulphate | 9.1(±8.1)% | 8.9(±8.3)% | 4.6(±3.7)% | 12.4(±12.1)% |
| Nitrate | 3.3(±2.7)% | 6(±8)% | 1.1(±1.2)% | 7.9(±16)% |
| Ammonium | 2.5(±3.2)% | 2.8(±2.8)% | 1(±1.2)% | 4.4(±5.2)% |
| Crustal matter | 34.8(±17.2)% | 41.9(±35.9)% | 15.1(±12.1)% | 10.8(±13.1)% |
| Total | 99(±21.5)% | 112.3(±43.2)% | 73.5(±18.9)% | 93.4(±29.3)% |

ACKNOWLEDGEMENT

This work has been supported by the Ministry of Culture of the Czech Republic under grant DF11P010VV020.

REFERENCES

Maenhaut, W., Schwarz, J., Cafmeyer, J., Chi, X., Aerosol chemical mass closure during the EUROTRAC-2 AEROSOL Intercomparison 2000, *NIM B: Beam Interactions with Materials and Atoms.*, 184(1-4), 233-237, (2002).

Nazaroff, W.W., Cass, G.R., Mass-transport aspects of pollutant removal at indoor surfaces, *Environ. Int.*, 15(1-6), 567-584, (1989).

Thomson, G., Air pollution-a review for conservation chemists. *Studies in Conservation*, 10, 147-167, (1965).

Brunekreef B., Holgate S. T., Air pollution and health, *Lancet*, 360, 1233-1242, (2002).

SPECIFIKA HODNOCENÍ KVALITY VNITŘNÍHO PROSTŘEDÍ V TECHNICKÉM MUZEU V BRNĚ

Hana GROSSMANNOVÁ¹

¹ Technické muzeum v Brně, Brno, grossmannova@technicalmuseum.cz

Klíčová slova: Preventivní konzervace, kvalita prostředí, muzeum

SUMMARY

Internal project of Methodical conservation centre involved research, monitoring, evaluation and strategy definition about the current pollution level. The complex evaluation of IAQ in our institution was performed to protect collections (evaluation of aerosol concentration, gas pollutants concentration) with the consider to find cost-effective and simplified methods for pollution control in museum.

ÚVOD

Interní projekt Stanovení kvality vnitřního prostředí, který zahrnuje výzkum, monitorování, hodnocení a vymezení strategie v souvislosti s chemickou zátěží v expozicích a depozitářích. V rámci studií bylo provedeno komplexní hodnocení kvality ovzduší pro ochranu stávajících technických sbírek. Cílem hodnocení kvality ovzduší a jeho vlivu na sbírkové předměty by pak mělo být vyřešení akutních i dlouhodobých problémů zatížení prostředí polutanty za pomoci využití jak moderních sofistikovaných metod, tak i metod ekonomicky a uživatelsky nenáročných.

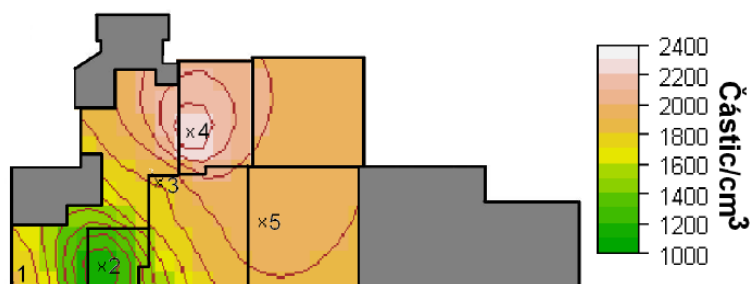
METODY MĚŘENÍ

Studie není zaměřena vzhledem ke svému komplexnosti pouze na hodnocení úrovně zatížení aerosolovými částicemi, ale i na měření koncentrací ostatních plynných polutantů. Série měření byly prováděny současně na konkrétních vytipovaných lokalitách, které byly vybrány na základě vybraných parametrů (očekávaný výskyt polutantů, specifická zátěž, urychlená degradace materiálu, nevhodné klima). V průběhu jednodenního měření v TM v Brně byly sledovány úrovně znečištění aerosolovými částicemi ve vnitřním prostředí, možné vnitřní zdroje a interakce vnitřního prostředí s vnějším (kondenzační čítač částic P-TRAK 8525). Toto měření bylo v průběhu dalšího roku doplněno i hodnocením vybrané lokality za využití spektrometru BASAMATIKUM (jedno měsíční kampaň měření koncentrace aerosolů). Prověřeny byly také úrovně koncentrací následujících polutantů: NO₂, O₃, SO₂, HNO₃, HCOOH, CH₃COOH, NH₃, HCl, aldehydy, těkavé organické látky, těžké kovy a částice PM₁₀.

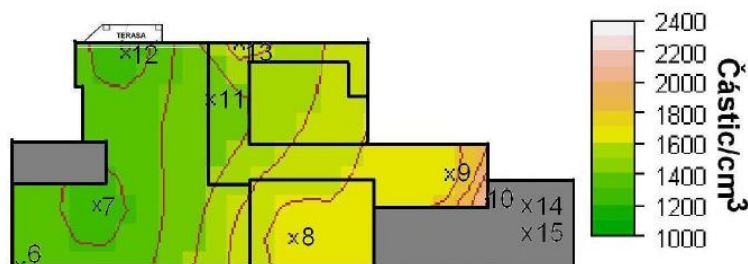
VÝSLEDKY, DISKUSE, ZÁVĚRY

V průběhu měření v TM v Brně byly sledovány úrovně znečištění aerosolovými částicemi ve vnitřním prostředí, možné vnitřní zdroje a interakce vnitřního prostředí s vnějším. Z výsledků vyplývá, že koncentrace částic ve vnitřním prostředí muzea úzce souvisí s úrovní znečištění ve vnějším prostředí, kde je dominantním zdrojem doprava.

Částice pronikají do vnitřních prostor otvory v obálce budovy. Prokázalo se, že v průběhu dopravní špičky se koncentrace ve vnějším prostředí zdvojnásobily oproti původnímu stavu a v důsledku toho ve vnitřním prostředí stouply téměř o polovinu. Jedinou výjimkou byla místnost č. 111 (obr. 1, bod 2), která je uzavřená a vybavená ventilačním systémem s filtrem. V této místnosti se po celou dobu měření koncentrace držely na nízké úrovni. Dle očekávání v místech, kde byla otevřená okna, se koncentrace ve vnitřním prostředí blížily vnějším koncentracím. Dále se ukázalo, že jasným vnitřním zdrojem částic je kovolitecká dílna, resp. práce v ní probíhající. V dílně byly naměřeny dokonce vyšší koncentrace částic, než ve vnějším prostředí (obr. 2, bod 9).



Obr. 1: Hodnocení expozice 1.patro, dopravní špička.



Obr. 2: Hodnocení expozice 2. Patro, mimo dopravní špičku.

Závěrem lze dodat, že výsledky měření odpovídají očekávání. V těch prostorách, kde je instalován výkonný ventilačním systémem s filtrací byla kvalita ovzduší vyšší, než v ostatních částech muzea, kde koncentrace částic silně ovlivňuje vliv vnějšího prostředí (především emise z dopravy). Výsledky měření a zejména vzájemné porovnání jednotlivých lokalit umožňují zejména vytvořit strategii pro umístění jednotlivých sbírkových materiálů dle stupně jejich citlivosti nebo aktuálního stavu. Důležitým výstupem studie je i potvrzení zdrojů škodlivin a s tím související realizace nápravných opatření – zejména odstranění zdrojů škodlivin, zamezení uvolňování škodlivin, či instalace vhodných filtrů do filtračních jednotek a podobně.

PODĚKOVÁNÍ

Autorka práce děkuje za spolupráci kolegům z Ústavu chemických procesů AV ČR RNDr. Ludmile Maškové a Ing. Jiřímu Smolíkovi, CSc.

LITERATURA

- Grzywacz, C.M.: Monitoring for gaseous pollutants in museum environments, *Getty Publications*, (2006).
 Hatchfield, P.B.: Pollutants in the Museum Environment: Practical Strategies for Problem Solving in Design, Exhibition and Storage, *Archetype Publications*, (2002).

COMPARISON OF LUNG DEPOSITED SURFACE AREA OF SUBMICRON PARTICLES IN WORKING AIR AND THE ENVIRONMENT

Vladimír MIČKA¹, Šárka BERNATÍKOVÁ², Hana TOMÁŠKOVÁ^{1,3}, Zdeňka KALIČÁKOVÁ²,
Eduard JEŽO¹, Karel LACH¹

¹Zdravotní ústav se sídlem v Ostravě, vladimir.micka@zuova.cz,

²Vysoká škola báňská – Technická Univerzita Ostrava,

³Ostravská Univerzita,

Klíčová slova: Airborne aerosol particles, metal oxides, lung-deposited surface area

INTRODUCTION

The engineered nanoparticles are an object of interest of scientists for their unique physicochemical properties, in many cases totally different from bulk material. However, as for all novel materials, it is necessary to pay the attention also to their possible adverse effects. Nanosafety, the new specialized discipline, has been formed as an integral part of health and safety management, focused also in working environment, as the number of workers handling NMs represent a numerous and increasing population primarily exposed in higher rate. As the mass concentration has been employed as probably the most appropriate characterization of the industrial aerosols in micrometer size range, and similarly for the noxas associated with professional exposure to dusts (e.g. metals) for several decades, the importance of number concentration and also the specific surface of the airborne aerosol particles increases proportionally with decrease in particle dimension. The monitoring techniques utilised for ENMs exposure monitoring, can be successfully used for screening of ultrafine fractions of urban aerosols or accidentally produced emissions in working environment. In Silesian region, the metalurgy, metal-working and welding operations are industrial processes of big significance, unfortunately accompanied by numerous work population working in hazard conditions. Taking into account results of the study of the cytotoxicity of the nanoparticles (Puzyn et al., 2011), iron oxide cytotoxicity, expressed in terms of the logarithmic values of molar $1/EC_{50}$ (the effective concentration of a given oxide that reduces bacterial viability by 50%), shows just “average” result for Fe_2O_3 , compared to other metal oxides, predicted by the quantitative structure–activity relationship (QSAR) method. Consideration the previous study results of redox state of nanoparticles (Auffan et al., 2008), concluding the release of Fe^{3+} cations from the metal surface was accompanied by ROS formation, (according to the Fenton reaction, $Fe + O_2 + 2H^+ \rightarrow Fe^{2+} + H_2O_2$, $Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + OH^{\cdot} + OH^-$), the issue of nano or ultrafine particle surface monitoring might contribute to better understanding of such workplace hazardous material properties and further risk assessment.

EXPERIMENTAL

The lung-deposited surface area online measurements were performed at six industrial workplaces, police shooting range training workplace, one office post and two outdoor urban residence locations in Ostrava city, considered to be a heavily polluted suburban area. The total (inhalable) concentration of dusts or welding fumes, metal content of particulate matter in case of industrial workplaces were determined, PM₁₀, PM_{2.5} concentrations and elements in PM in case of urban posts were determined, particle number concentration and particle size distribution based on electrical mobility and fractionated sampling of 12 fractions ranging from ~ 2 nm to 35 µm followed by off-line ICP –MS analyses of samples were performed only in locations, where the saturation limit of particle counters electrometers allowed online measurement, and SEM – EDAX was exploited for particulate matter imaging and metal content particular particles analysis.

RESULTS

Table I. List of locations where the measurements of lung-deposited surface area were performed,

| Mode | Number of location | Date | Start time | Finish time | Operation, location |
|------|--------------------|-------------------|------------|-------------|---|
| A | 1 | August 27, 2014 | 10:00:21 | 10:05:20 | Office |
| TB | 2 | August 27, 2014 | 10:09:15 | 10:14:14 | Office |
| A | 3 | August 27, 2014 | 10:33:48 | 10:38:47 | Office |
| TB | 4 | August 27, 2014 | 10:40:19 | 10:45:18 | Office |
| A | 5 | September 2, 2014 | 9:18:46 | 9:23:45 | Stainless steel welding |
| TB | 6 | September 2, 2014 | 9:30:45 | 9:35:44 | Stainless steel welding |
| A | 7 | September 2, 2014 | 9:43:29 | 9:48:28 | Black steel welding |
| TB | 8 | September 2, 2014 | 9:49:01 | 9:54:00 | Black steel welding |
| A | 9 | September 2, 2014 | 10:36:55 | 10:41:54 | Background site – workshop (lunch break |
| TB | 10 | September 2, 2014 | 10:42:47 | 10:47:46 | Background site workshop (working time |
| A | 11 | September 2, 2014 | 10:52:24 | 10:57:23 | Background site workshop (working time |
| A | 12 | September 2, 2014 | 11:09:26 | 11:14:25 | Flame cutting machine |
| TB | 13 | September 2, 2014 | 11:15:15 | 11:20:14 | Flame cutting machine |

Table II. Particle lung deposited area for alveolar and tracheobronchial region: statistics of particular measurements (GM, GSD, max, min values, $\mu\text{m}^2/\text{cc}$)

| Location | Mean | Median | GM | SD | MIN | Max |
|----------|----------|---------|---------|----------|--------|-----------|
| 1 | 1062,76 | 1058,62 | 1061,82 | 45,24 | 967,73 | 1254,39 |
| 2 | 251,46 | 240,37 | 250,20 | 26,06 | 221,66 | 361,39 |
| 3 | 356,12 | 356,30 | 355,53 | 20,58 | 310,61 | 388,48 |
| 4 | 63,58 | 63,35 | 63,49 | 3,48 | 57,40 | 70,82 |
| 5 | 546,03 | 471,19 | 491,26 | 345,36 | 225,73 | 3160,50 |
| 6 | 105,55 | 72,65 | 85,21 | 73,69 | 25,78 | 429,16 |
| 7 | 1539,86 | 634,47 | 768,69 | 3937,89 | 290,31 | 38499,86 |
| 8 | 90,53 | 82,17 | 81,91 | 61,89 | 47,77 | 612,41 |
| 9 | 56,33 | 52,03 | 55,36 | 11,20 | 42,40 | 110,69 |
| 10 | 198,15 | 103,71 | 71,15 | 318,37 | 10,47 | 2418,21 |
| 11 | 1332,17 | 434,81 | 683,98 | 2520,94 | 183,93 | 17313,12 |
| 12 | 10242,58 | 1471,89 | 3031,93 | 18384,26 | 405,15 | 101355,42 |
| 13 | 962,59 | 560,10 | 730,28 | 864,36 | 316,65 | 5682,68 |

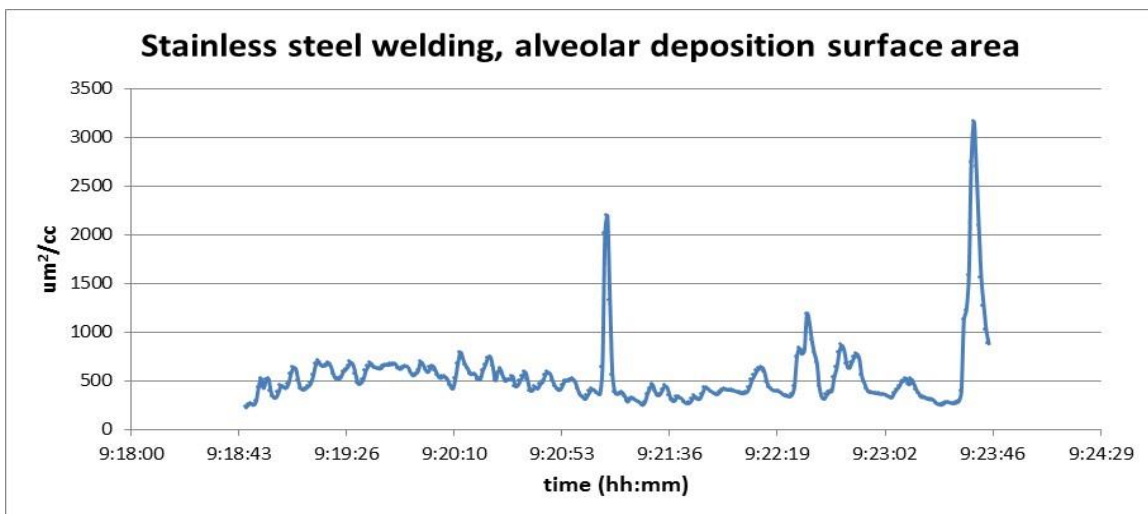
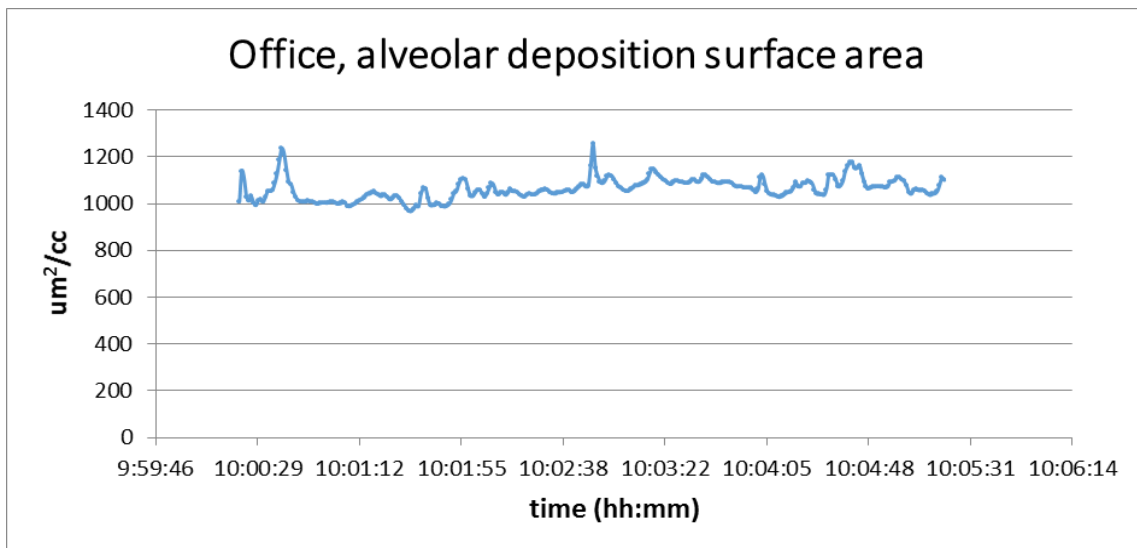


Figure 1a, 1b. Examples of lung deposited surface concentrations for office and welding, alveolar deposition

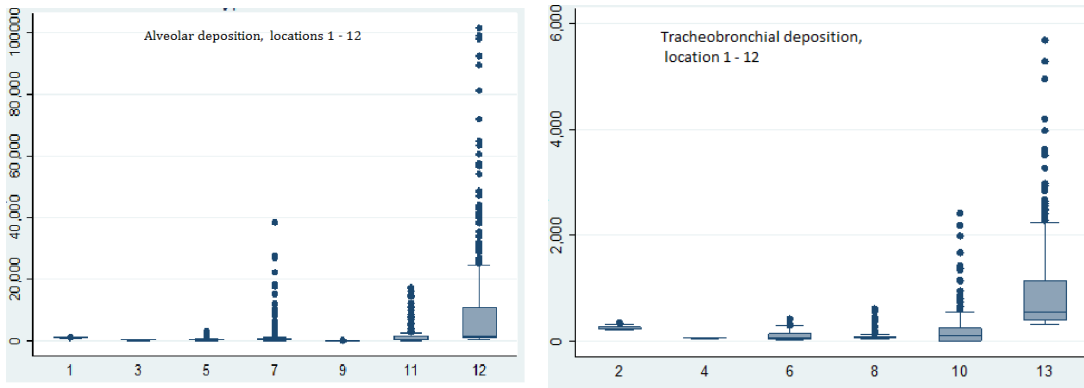


Figure 2a, 2b. Box-plots of 25th, 50th, 75th percentile of LDSA monitoring of lung-deposited surface area, 2a alveolar, 2b tracheobronchial lung depositon.

CONCLUSION

Assessment of working air parameters with respect to aerosol properties can be supplemented by online monitoring of specific surface area of selected aerosol particle fractions and also by their proportion deposited in selected part of respiratory tract (ICRP, 1994).

REFERENCES

Puzyn, T., Rasulev, B., Gajewicz, A., Hu, X., Dasari, T., P., Michalkova, A., Hwang, H-M, Toropov, A, Leszczynska, D., Leszczynski, J.: Using nano-QSAR to predict the cytotoxicity of metal oxide nanoparticles, *Nature nanotechnology* vol. 6, www.nature.com/naturenanotechnology, (2011),

Auffan, M. et al. : Relation between the redox state of iron-based nanoparticles and their cytotoxicity toward *Escherichia coli*. *Environ. Sci. Technol.* 42, 6730–6735 (2008),

International Commission on Radiological Protection. ICRP task group on lung dynamics, depositions and retention models for internal dosimetry of the human respiratory tract. *Health Physics*, 21: 173–207, (1994)

VARIABILITY OF AEROSOLS AND CHEMICAL COMPOSITION OF PM₁₀, PM_{2.5} AND PM₁ ON THE PLATFORM OF THE PRAGUE UNDERGROUND METRO

Michael CUSACK¹, Nicholas TALBOT¹, Jakub ONDRÁČEK¹, Maria-Cruz MINGUILLON², Jaroslav SCHWARZ¹, Petr OTÁHAL³, Karel KLOUDA⁴, Vladimír ŽDÍMAL¹

¹ ICPF ASCR, v.v.i., Rozvojová 135, 165 02 Prague 6, Czech Republic, cusack@icpf.cas.cz

² IDAEA, CSIC, C/ Jordi Girona, 18-26, 08034, Barcelona, Spain

³ SÚJCHBO, v.v.i., Kamenná 71, 262 31 Milín, Czech Republic

⁴ SÚJB, Senovážné náměstí 9, 110 00 Prague 1, Czech Republic

Keywords: Indoor aerosols, underground metro, chemical composition, particle number and size distribution

INTRODUCTION

One of the principal measures employed by developed countries to combat traffic congestion and emissions in urbanised areas is through the promotion of public transport. Of the various modes of public transport available in many urban areas, underground trains are considered one of the cleanest from an environmental perspective. This is due to a number of factors, including the metro system's capability of carrying a large number of passengers who may otherwise use automobiles, reducing traffic congestion and emissions at surface level. Furthermore, the trains are powered electrically with subsequent lower local emissions compared to traffic. However, numerous studies have highlighted the poor air quality on underground platforms and inside the trains themselves (Aarnio *et al.*, 2005). Considering the routine use of many passengers on metro systems (during commuting for example), it is important to understand and characterise the air quality in these specific microenvironments in order to determine what type of aerosols passengers are regularly exposed to. The aim of this study is to describe aerosol concentrations and variability, and chemically characterise PM sampled during a 24 hour period on a platform of the Prague underground metro system. To this end, PM and particle number concentration and size distribution are described, and the chemical composition of PM in various size fractions is discussed, both for periods when the metro was out of operation and operational.

EXPERIMENTAL SETUP

Measurements were performed at the city centre metro station Museum (platform of line A, direction Dejvická), which is at the intersection of line A and line C. The platform is at a depth of 34 metres below ground and is separated from the train moving in the opposite direction by two walls and a central tunnel. Trains commence at 4:40 h and the last train leaves the terminus station at 00:00 h, with a frequency between three to ten minutes depending on the time of day. Both on-line and off-line sampling were performed during hours when the metro was shut down and closed to the public (for background sampling), and when the metro was in operation and open to the public. Real-time measurements of particle mass concentrations and particle number concentration and size distribution were performed on site. Total particle number

concentrations were measured using a Condensation Particle Counter (CPC 3025 TSI) for particles of diameter 3 nm and above. The particle number size distribution of sub-micron particles was measured using a Scanning Mobility Particle Size (SMPS 3936 TSI), comprised of a Differential Mobility Analyser (DMA 3081 TSI) coupled with a CPC (3775 TSI), which provided the size distribution of particles of diameter 14-640 nm. Number size distribution of particles in a size range of 0.5-20 μ was measured in real-time by an Aerodynamic Particle Sizer (APS 3321 TSI). A range of meteorological parameters were measured alongside all the instrumentation employed. Gravimetric sampling of PM₁₀, PM_{2.5} and PM₁ was performed using low volume samplers (2.3 m³ h⁻¹, LECKEL) equipped with quartz fibre filters. Samples were collected when the metro was out of operation and closed to the public in order to sample background aerosol (3:03 to 4:35 a.m.), and during operational hours (5:03 to 0:08 (+1 day) a.m.). Different analytical techniques were employed for the chemical characterisation of PM collected on each filter, providing concentrations of secondary inorganic aerosols (SO₄²⁻, NH₄⁺, NO₃⁻; Total Carbon, Fe and major and trace components). Size segregated elemental composition was determined using a 12 stage BLPI impactor.

RESULTS AND CONCLUSIONS

Fig. 1 shows the variation of the particle number size distribution, and total mass concentration (PM_{0.5-20}, measured by APS) and number concentration (N₁₄₋₆₃₇) measured on the metro platform for 24 hours. The results show that concentrations during background hours (period A in Fig.1) are at their lowest as a result of no passing trains and no passengers on the platform.

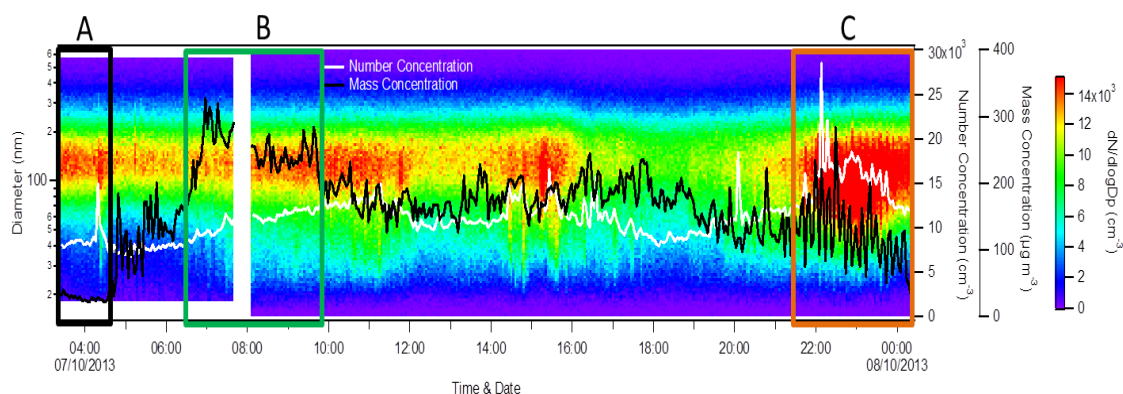


Fig. 1: Particle number (CPC) and mass concentration (APS), and size distribution (SMPS) measured for 24 hr on the metro platform. Periods of note highlighted (A, B, C)

Mass concentrations increase instantly with the arrival of the first train at 4:47 hr, with PM₁₀ (estimated gravimetrically from LECKEL samples) increasing to 214.8 $\mu\text{g m}^{-3}$ during metro operational hours. PM levels are at their highest during rush hour (B in Fig. 1), when trains were most frequent (every 2-3 min. until 9:30 hr) and passenger numbers were at their highest. Number concentrations did not increase as abruptly, with a gradual steady increase during period B. Both mass and number concentrations reach a relatively steady state following rush hour, when trains run with a frequency of 4-5 min. until 20 hr. During the final part of the day (period C in Fig. 1) a significant change in the variation of mass and number concentrations occurs. PM commences a

decreasing trend with a well-defined oscillating profile. This is not reflected in the particle number concentration, but number concentrations increase to their highest recorded for the entire day ($1.4 \times 10^4 \text{ cm}^{-3}$). The opposing trend for particle mass and concentration may be related to the removal of sub-micrometre particles through coagulation by high concentrations of coarse particles throughout the day. When the mass concentration decreases, the sub-micrometre particles are not scavenged as efficiently and can accumulate within the metro tunnel later in the evening. This decoupling of variations in PM and sub-micrometre particle concentrations has been described previously in Milan (Colombi et al., 2013), indicating that sub-micrometre particles are of an alternative source to that of PM.

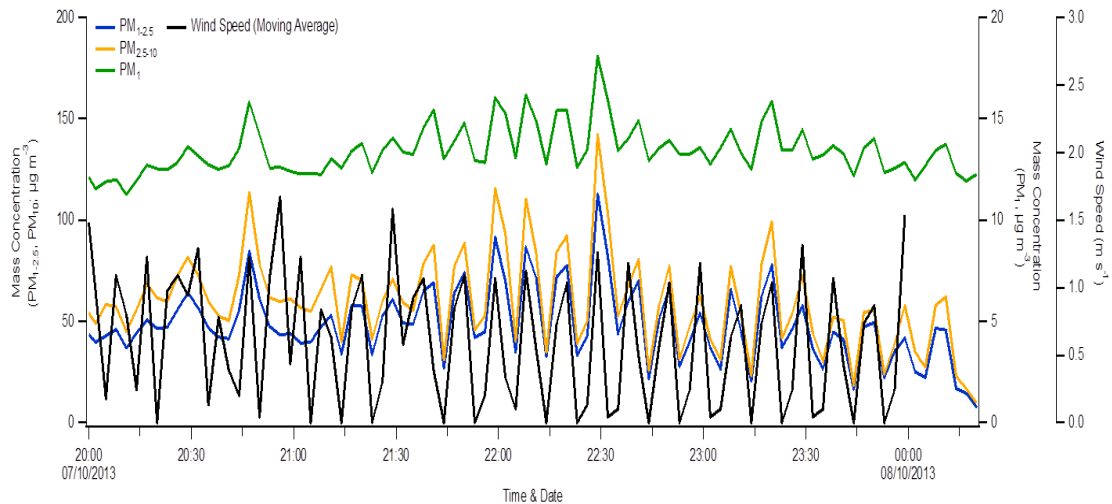


Fig. 2: Variation of PM and wind speed measured for 24 hr on the metro platform.

Fig. 2 highlights a specific period towards the end of the day (Period C in Fig. 1) for wind speed and PM concentrations. Fig. 2 shows that as trains become less frequent later in the day (every 7-10 min.) a clear correlation between PM and wind speed emerges. Concentrations peak with maximum wind speed as a result of train arrivals, indicating that the incoming and outgoing trains directly affects PM within the tunnel, and when the air settles again (when velocity is at 0 m s^{-1}) PM levels reduce in the tunnel once more. It is noteworthy that when trains are more frequent (when there is constant movement of air within the tunnel), the overall net effect on PM is a direct increase. However, when trains are less frequent, PM concentrations reduce, but are also subject to short-lived increases in concentrations. This indicates a two-fold effect of the passage of trains: production of particles by mechanical processes and resuspension by turbulence. This is further evidenced by the differences in PM chemical composition measured during background hours and metro operational hours, as shown in fig. 3.

As evidenced in Fig 3, the majority of PM is in the coarse fraction during operational hours. During this period PM_{10} reached $214.8 \mu\text{g m}^{-3}$, followed by $93.9 \mu\text{g m}^{-3}$ for $\text{PM}_{2.5}$ and $44.8 \mu\text{g m}^{-3}$ for PM_1 . Background levels were significantly lower for PM_{10} ($96.3 \mu\text{g m}^{-3}$) and $\text{PM}_{2.5}$ ($69.4 \mu\text{g m}^{-3}$). However background PM_1 concentrations were actually higher at $58.2 \mu\text{g m}^{-3}$. Fe_2O_3 is the dominant species in the coarse fraction by a significant margin, comprising 66% of PM_{10} ($141.4 \mu\text{g m}^{-3}$) and 40% of $\text{PM}_{2.5}$ ($37.1 \mu\text{g m}^{-3}$). This percentage composition reduces to 13% ($5.8 \mu\text{g m}^{-3}$) for PM_1 . For the background samples, Fe_2O_3 becomes a much less significant species, indicating that the source of Fe_2O_3 is dominant during metro operational hours only. The abundance of iron

compounds in underground metro tunnels has been documented previously (Aarnio et al., 2005; Querol et al., 2012) and is directly related to emissions from wheel-rail mechanical abrasion. Total Carbon and Secondary Inorganic Aerosols are the second most abundant compounds, the sources of which are mostly likely found at ground level and are entrained to the metro tunnel from the surface.

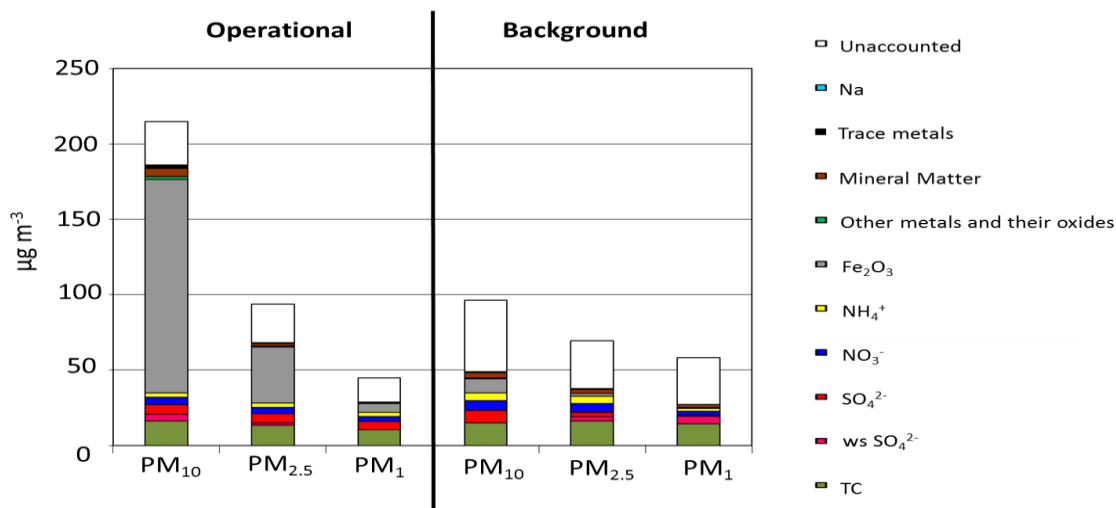


Fig. 3: Chemical composition of PM₁₀, PM_{2.5} and PM₁ for operational and background hours on the metro platform

Certain trace elements exhibit significantly higher concentrations than others, and are specifically enriched in the coarse fraction during operational hours. Ba, CuO, MnO, ZnO, Cr₂O₃, Mo, Sb, Sn, Ni, Co, Li and Cd are all enriched during the hours when trains are passing the platform. The probable sources of these elements are emissions from wheel/rail friction, sparking from electrical cables, wheel-rail abrasion and brake pads.

ACKNOWLEDGEMENT

This work was supported the Ministry of Interior of the CR under grant No. VF2010201513 and by the European Union 7th framework program HEXACOMM FP7/2007-2013 under grant agreement N° 315760.

REFERENCES

- Aarnio, P., Yli-Tuomi, T., Kousa, A., Mäkelä, T., Hirsikko, A., Hämeri, K., Räisänen, M., Hillamo, R., Koskentalo, T., Jantunen, M. The concentrations and composition of and exposure to fine particles (PM_{2.5}) in the Helsinki subway system, *Atmospheric Environment*, 39, 5059-5066, (2005).
- Colombi, C., Angius, S., Gianelle, V., Lazzarini, M. Paatero, P. Particulate matter concentrations, physical characteristics and elemental composition in the Milan underground transport system. *Atmospheric Environment*, 70, 166-178, (2013).
- Querol, X., Moreno, T., Karanasiou, A., Reche, C., Alastuey, A., Viana, M., Font, O., Gil, J., de Miguel, E., Capdevila, M. Variability of levels and composition of PM₁₀ and PM_{2.5} in the Barcelona metro system. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 12, 5055-5076, (2012).

PROBLEMATIKA VÝBUŠNOSTI PRACHOVZDUŠNÝCH SMĚSÍ V PRŮMYSLOVÝCH PROSTORECH

Petr SOUČEK

COUP Ostrava, s.r.o., Borovského 98/262, 734 01 Karviná, soucek@coup-ostrava.cz

Klíčová slova: Prachovzdušná směs, požárnětechnické charakteristiky, protivýbuchová ochrana

SUMMARY

During the handling of bulk materials a dust aerosol can generate in industrial areas. The aerosol under appropriate conditions can explode and thus endanger the lives and health of employees and property. It is important to evaluate fire technical characteristics of processed substances and to limit risk. Important values for this evaluation are eg. the expected value of size of the dust grains and the lower explosion limit (LEL) and minimum ignition energy (MIE) and the ignition temperature of the deposit dust and the ignition temperature of dust clouds

ÚVOD

Obecně lze konstatovat, že hořlavý prach díky fyzikálním a chemickým vlastnostem v kombinaci s různými zdroji iniciace z technologií vede ke zvýšenému nebezpečí výbuchů. Jemný prach, který vzniká při manipulaci sypkého materiálu (to znamená např. při mletí, transportu, sušení, plnění atd.) může vytvářet se vzduchem výbušné prachovzdušné směsi.

Jakýkoliv prach organického původu může být výbušný. Jedná se například o mouku, cukr, kávu, slad, dřevěné piliny, uhelný prach nebo prach ze syntetických látek - např. z plastů, hnojiv atd. Rovněž i prach z anorganických materiálů, který podléhá oxidaci, je výbušný. Zde můžeme jmenovat např. hliník, hořčík nebo železo

METODY MĚŘENÍ

Hodnoty, které jsou důležité pro hodnocení výbušnosti prachu, se nazývají požárnětechnické charakteristiky (PTCH).

Základním faktorem pro hodnocení nebezpečí výbuchu je zrnitost prachu. Kritická velikost prachové částice je 0,5 mm a menší. Tyto částice, které mají velký povrch a snadno dispergují ve vzduchu, mohou vytvářet nebezpečné koncentrace hořlavých prachovzdušných směsí. Tyto výbušné atmosféry, jsou-li v kontaktu s vhodnou iniciační energií, mohou podlehnout prudkému oxidačnímu procesu s vývojem tepla, což je fakticky výbuch (explozivní hoření).

Měření velikosti částic se provádí síťovou analýzou, ze které se pak stanoví hodnota střední velikosti zrna. Na této hodnotě velmi závisí výbuchové parametry pro konkrétní prach. Bohužel je tato hodnota velmi opomíjená a často se pracuje s hodnotami, které nemají s danou technologií souvislost. Tím může dojít k podhodnocení nebo přecenění rizika s dalekosáhlými následky. Výsledkem je nedostatečná nebo naopak finančně nákladná protivýbuchová ochrana. Typickým příkladem z praxe může být proces hoblování surového dřeva, kdy velké částice dřevního prachu není možné přivést k výbuchu, přitom odsávací zařízení je navrhováno s protivýbuchovou ochranou. Naopak při procesu broušení dřeva vzniká velmi jemný prach, který vyžaduje protivýbuchovou ochranu a ochrana může být poddimenzována.

Druhou důležitou charakteristikou je Spodní mez výbušnosti (LEL). Je to nejnižší koncentrace směsi hořlavého prachu se vzduchem, při které je tato směs již výbušná. Tato hodnota je důležitá pro kategorizace prostor v souladu s požadavky NV č. 406/2004 Sb. - stanovování nebezpečných zón.

Další důležitou charakteristikou je Minimální iniciační energie (MIE), což je energie jiskry, která je nutná pro zapálení prachové směsi se vzduchem. Znalost této veličiny je důležitá pro posuzování potenciálního nebezpečí iniciace prachových směsí elektrostatickými a indukovanými výboji.

Důležitými hodnotami jsou Teplota vznícení usazeného prachu a Teplota vznícení rozvířeného prachu. Tyto hodnoty umožňují posoudit možnost vznícení usazené vrstvy prachu resp. prachovzdušných směsí od horkých povrchů těles.

Je nutné zmínit, že dostatečná vrstva prachu pro vytvoření nebezpečné výbušné atmosféry je 1 mm. Toto je pomocná hodnota, která se často objevuje i v legislativě, nicméně kritická vrstva konkrétního prachu se dá zpřesnit na základě znalosti spodní meze výbušnosti a tzv. sypané hmotnosti prachu. Pro získání kvalifikovaného odhadu vzniku nebezpečných vrstev a odstranění rizika výbušné atmosféry provést měření rychlosti usazování prachu na konkrétních pracovních místech, částech technologie.

Hlavním cílem měření je stanovení intervalů úklidu prachu. Kromě jiného je to také podklad pro rozhodnutí, zda při vhodné četnosti úklidu mohou být dané prostory zaklasifikovány jako prostory bez nebezpečí výbuchu, na které pak nejsou kladeny další požadavky na odstraňování iniciačních zdrojů v souladu s požadavky NV č. 406/2004 Sb. Současně se výsledky dají využít k optimalizaci nákladů na úklid. Oboje může vést k úspoře nemalých nákladů. Tato měření jsou vhodná zejména pro zauhlovací trasy elektráren a tepláren nebo pro mlýnice atd.

Nebezpečí výbuchu prachovzdušné směsi je někdy podceňováno, ale je to závažný problém. Důležitým přístupem je primární prevence před tímto prostředím. To znamená v rámci možností náhrada výbušných látek, případně množství. Dále je to omezení tvorby výbušné atmosféry v okolí technologie a odstraňování nebo detekce iniciačních zdrojů.

Samostatnou kapitolou je odstraňování sedimentujícího prachu vhodnými prostředky čili úklid. Je potřeba zdůraznit, že úklid má snižovat nebezpečí výbuchu. Úklid pomocí smetáků nebo tlakovým vzduchem naopak vede k většímu rozptýlení prachových částic, a tudíž zvyšuje nebezpečí výbuchu. Vhodným řešením jsou například průmyslové centrální odsávací systémy. Výhodné jsou zejména pro snadnou manipulaci obsluhujícím personálem. Nevýhoda je vyšší pořizovací náklady. Levnější variantou jsou mobilní průmyslové vysavače, které jsou konstruované pro výbušný prach.

V rámci závěru je třeba zopakovat, že problematice výbuchů prachovzdušných směsí zvláště v menších firmách není věnovaná patřičná pozornost. Přitom jsou známé parametry prachů, které určují reálná nebezpečí a také jsou známé postupy, jak tato nebezpečí odstraňovat nebo omezovat. V České republice také dlouhodobě působí pracoviště, které se vyhodnocováním tohoto nebezpečí a prevencí zabývají.

LITERATURA

NV č. 406/2004 Sb.

ČSN EN 933-1

ČSN EN 14 034-3

ČSN EN 13 821

ČSN EN 50281-2-

AN EXPERIMENTAL AND THEORETICAL ASSESSMENT OF THE DISSOCIATION OF AMMONIUM NITRATE AEROSOL

Nicholas TALBOT, Vladimír ŽDÍMAL, Jakub ONDRÁČEK, Jaroslav SCHWARZ

Laboratory of Aerosol Chemistry and Physics, Institute of Chemical Process Fundamentals of the ASCR, v.v.i., Rozvojová 2, 165 02 Prague 6 - Suchdol, Czech Republic.

Key words: Ammonium Nitrate, Dissociation, Shrinking rate, Modeling.

INTRODUCTION

Secondary inorganic aerosol makes up a sizable fraction of total aerosol loading in the northern hemisphere, where ammonium nitrate is found to contribute upto 30% of the fine fraction (Dassios and Pandis, 1998).

Previous studies show that once indoors, ammonium nitrate concentrations are much lower than would be predicted based solely on deposition and penetration losses (Lunden et al, 2003). Other papers have noted the strong association between the dissociation rates of ammonium nitrate and temperature (Stelson and Seinfeld, 1982, Wexler and Seinfeld, 1990).

Previous research have used thermodynamic models to obtain dissociation rates. However modeled predictions are generally much faster than those experimentally observed, implying the existence of some form of kinetic restraint. (Hightower and Richardson, 1988, Lawson and Taylor, 1983). Moreover, very few research groups have coupled both experimental observations and theoretical modelling to try to gain a greater understanding of the processes governing the dissociation rate.

This paper seeks to address this imbalance by deploying both experimental observations with a kinetics driven model to further investigate dissociation rates and offer greater insight into ammonium nitrate dissociation behaviour.

EXPERIMENTAL SETUP

The dissociation kinetics of ammonium nitrate was investigated experimentally utilizing a tandem differential mobility analyzer/scanning mobility particle sizer system (Dassios and Pandis, 1998). Monodisperse aerosol of ammonium nitrate has been produced by nebulizing 1 g/l ammonium nitrate solution, drying the polydisperse particles, bringing them to Boltzmann charge equilibrium using a Kr85 aerosol neutralizer, and selecting one mobility fraction in the Vienna type DMA.

The aerosol generation system was located in a thermally insulated box kept at controlled temperature below 10 °C. The monodisperse aerosol was then diluted by mixing it with a dry, particle-free air and fed into a laminar flow reactor in which temperature, relative humidity and flow rates were controlled.

Particle size distributions both upstream and downstream of the reactor were determined by an SMPS, consisting of a TSI EC 3080 provided with a long DMA, and a TSI CPC 3775. The stability of the aerosol generating system was further checked by the UCPC 3025A monitoring continuously the total particle concentrations

In the series of dissociation experiments, we studied the size changes of the ammonium nitrate aerosol for three selected particle sizes (50, 100 and 200 nanometres), at four reactor temperatures (15, 20, 25, and 30 °C), and several flow rates (between 0.6 to 1.6 l/min in 0.2 litre increments).

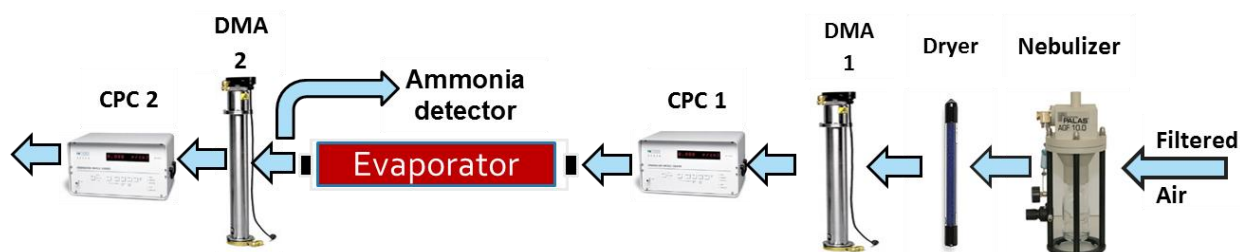
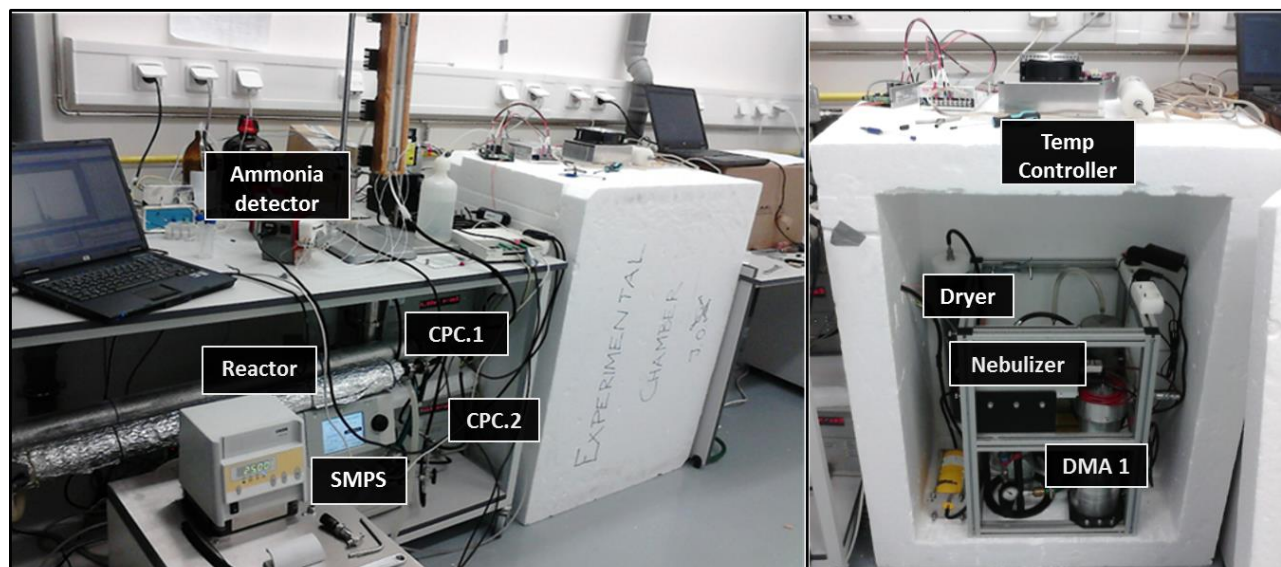


Fig 1: Experimental design

THEORETICAL MODELLING

The observed changes of particle size were compared to the predictions of a mathematical model taking into account the ammonium nitrate dissociation kinetics, Kelvin effect and diffusion of ammonia and nitric acid from the particle to the bulk phase taking into account the measured concentration of ammonia gas in the bulk phase (equation 1).

$$\frac{d(dp)}{dt} = \frac{4DvM}{RPpdp} \left(\frac{P_{\infty}}{T_{\infty}} - \frac{Pd}{Td} \right) \phi \quad (1)$$

Where change in particle size over time takes into account diffusivity of the species (Dv) and molar mass (M) over gas constant (R), particle density (Pp) and size (dp). The driving force controlling the growth or shrinking of the particle is the partial pressure of the species well away from the particle surface, P_{∞} , minus the partial pressure of the species directly surrounding the particle P_d . The model assumed evaporation in the continuum regime using the Fuchs-Sutugin correction term, ϕ (Hinds, 1999).

RESULTS AND CONCLUSIONS

Experimental results indicate a strong association between increasing temperature and accelerated dissociation, tilting the reversible reactions shown in equation 2 below to the right hand side.



The shrinking rate shown in Figure 2(a) are indicative of the rate of evaporation of the precursor gases off the particle surface into the bulk phase. Adjusting the flow rates changes the residence times within the reactor allowing for observations of equilibrium stability through timescales of interest. To allow for the possibility of further drying of the particle once leaving the cutting DMA, samples were taken for each profile in-front of the reactor.

The changes in size recorded during these samples were then subtracted from the final size distribution, thus using the unevaporated sample as a calibration.

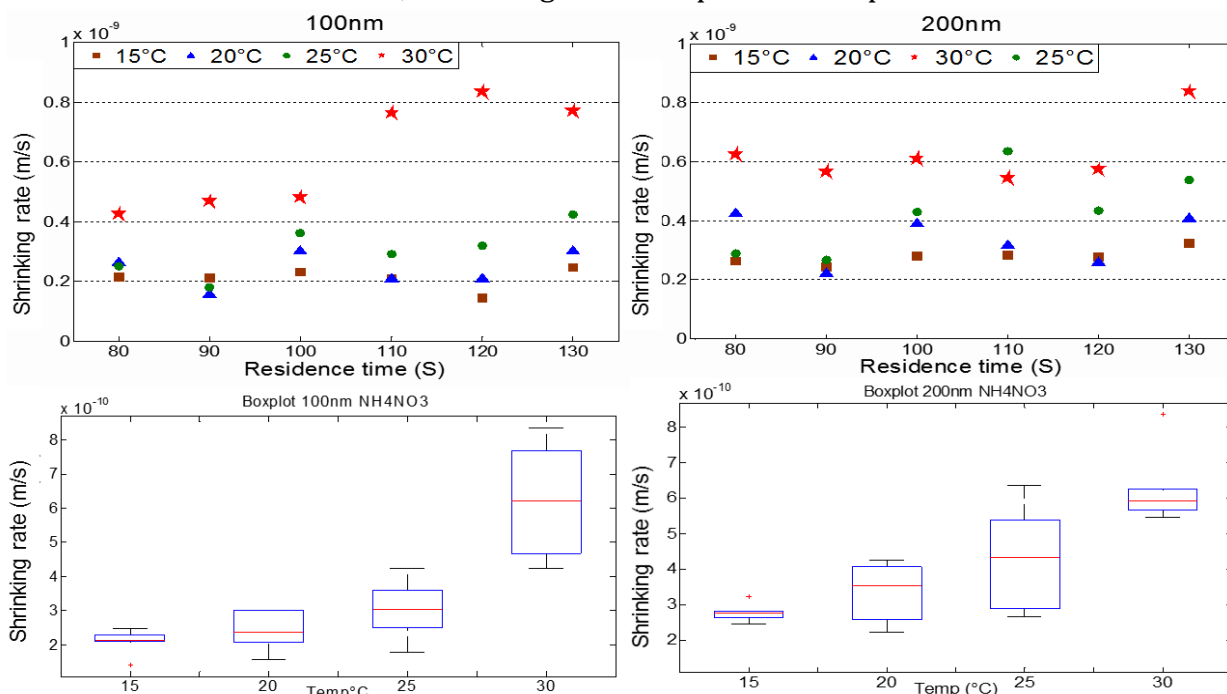


Fig: 2(a) (top): Evaporation rates of ammonium nitrate as a product of residence time and temperature. **2(b)** shows boxplots and whiskers for the same data, showing the spread of data considering all residence times as a product of the temperature profile investigated.

The boxplots in figure 2(b) illustrates the distribution of data for each temperature profile considering all residence times. It is evident that for 15°C there is minimal spread in the shrinking rates throughout the residence time profiles. This indicates that the mass transfer within the reactor reached equilibrium. For 25°C and 30°C the spread in shrinking rate is far greater, indicating mass transfer processes had not yet reached the equilibrium.

Modeled results show the expected rates of dissociation to be more rapid than observed experimentally. This indicates the possible presence of a chemical or kinetic restraint. Whilst this is in line with findings from previous literature, the driving forces behind this are not fully understood. This presentation will further discuss these findings highlighting possible processes governing observed dissociation on ammonium nitrate.

ACKNOWLEDGEMENTS

The authors acknowledge support of this work by European Union Seventh Framework Programme (FP7/2007-2013) under grant agreement n° 315760 HEXACOMM.

REFERENCES

- Dassios, K.G and Pandis. S.N, 1998. The mass accommodation coefficient of Ammonium Nitrate aerosol. *Atmospheric Environment*. **33**, pp2993-3003.
- Hinds W C, 1999. *Aerosol Technology, Properties, Behavior and Measurements of Airborne Particles*. Wiley publications, New York.
- Larson T V, Taylor G S. 1983. On the evaporation of Ammonium Nitrate aerosol. *Atmospheric Environment*. **12**, pp2489-2495.
- Lunden, M M, Revzan K L, Fischer M L, Thatcher T L, Littlejohn D, Hering S V, Brown N J. 2003. The transformation of outdoor ammonium nitrate aerosols in the indoor environment. *Atmospheric Environment*. **37**, pp5633-5644.
- Richardson C B, Hightower R L. 1987. Evaporation of Ammonium Nitrate particles, *Atmospheric Environment*. **33**, pp2993-3003.
- Stelson, A W and Seinfeld J H, 1982, Relative humidity and temperature dependence of the Ammonium Nitrate dissociation constant. *Atmospheric Environment*. **16**, pp983-992.
- Wexler, A.S., Seinfeld, J.H., 1990. The distribution of Ammonium salts among a size and composition dispersed aerosol, *Atmospheric Environment*. **24**, pp12331- 12 346.

THE EFFECT OF RESUSPENSION ACTIVITIES TO PM₁₀ MASS AND NUMBER CONCENTRATIONS IN AN INDOOR MICROENVIRONMENT

Norbert SERFOZO¹, Sofia Eirini CHATOUTSIDOU^{1,2*} and Mihalis LAZARIDIS¹

¹School of Environmental Engineering, Technical University of Crete,
Polytechnioupolis, 73100 Chania, Greece

²Norwegian Institute for Air Research (NILU), Instituttveien 18, 2007 Kjeller, Norway

Keywords: indoor PM, indoor particle emissions, resuspension rate, surface loading

INTRODUCTION

The estimated resuspension rate found to depend on different factors such as the amount of people present inside the room, the type of the floor, the walking style or even the type of the shoes (Qian and Ferro, 2008; Rosati et al., 2008; Shaughnessy and Vu, 2012). The aim of this work was to evaluate the particle resuspension rate induced by walking inside an indoor microenvironment using continuous measurements of indoor particle mass/number concentration. The main objectives were to determine the impact of different dust loadings on the floor, the indoor particle concentration and the resuspension rate and to investigate the impact of different walking patterns, style and walking speed to the resuspension rate.

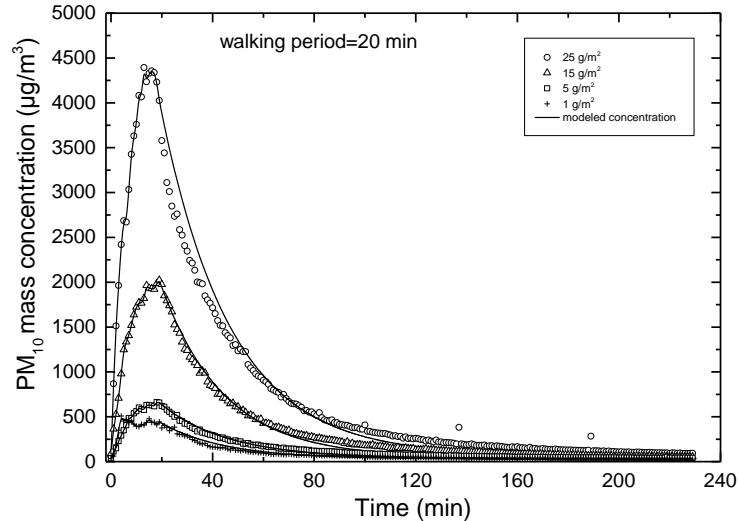


Figure 1: Mass concentration of indoor PM during walking experiment and comparison with model for dust loads 25, 15, 5 and 1 g/m² (line pattern).

EXPERIMENTAL SETUP

The measurements were carried out in the period between June to September 2013 in a laboratory at the Technical University of Crete. The area of the laboratory is 18.5 m² of rectangle shape and its volume is 53.7 m³ with one door and one window

placed opposite of the door. The resuspension measurements were performed in a “paper pool” (4.3 m × 1.4 m and 1.1 m high) built in the laboratory. During the resuspension measurements, the instruments were placed at the farther end of the paper pool with inlets 1.38 ± 0.03 m above the ground. The selected height of the instruments (1.38 m) corresponds to the breathing zone of the person performing the walking activity. Mass and number concentration of particulate matter (PM₁₀) was measured during walking experiments inside a laboratory. In total 20 walking experiments were conducted in a period of 3 months. Particle number concentration was measured in the size range of 0.02 - 1 μm, while mass concentration was measured in the range 0.1 - 10 μm. Human induced resuspension rates were examined under different dust loadings. The different dust loadings were used (25, 15, 5, 1 g/m²) in order to evaluate the impact of surface loading on indoor PM₁₀ mass concentration and on resuspension rate. Walking style was the same for all the experiments. Moreover, the experiments involved two different walking patterns inside the laboratory (rectangular and line). The impact of different speed was also examined.

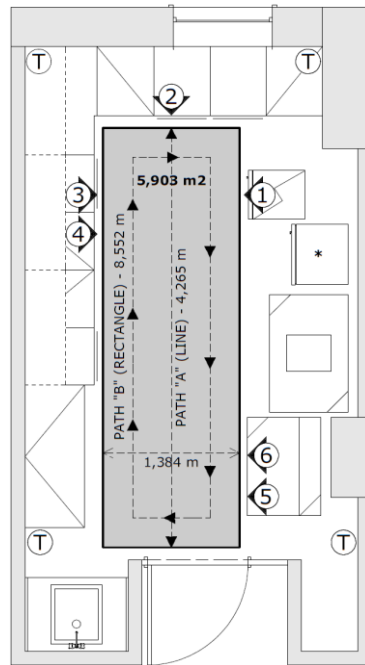


Figure 2: Scheme of the laboratory and the instrumentation around the paper pool (1 - DustTrak II, 2 - P-Trak, 3 - DustTrak, 4 - SMPS+C (with L-DMA), 5 - NanoScan, 6 - OPS, T - Tiny Tag data logger).

MODEL DESCRIPTION

During the resuspension experiments, the total surface area of the laboratory was used. The equation (1) describes the change in mass concentration indoors. The resuspension rate r is estimated by equation (1) using a forward difference approximation.

$$V \frac{dC_{in}}{dt} = PaVC_{out} + rAL - (a+k)VC_{in} \quad (1)$$

Thus, the resuspension rate and the particle surface load for each time step are given by:

$$r(t+dt) = \frac{V}{AL(t)} \left[\frac{C_{in}(t+dt) - C_{in}(t)}{dt} + (k+a)C_{in}(t) - aPC_{out} \right] \quad (2)$$

$$L(t) = \frac{kV C_{in}}{rA} (1 - e^{-rt}) + L(0)e^{-rt} \quad (3)$$

The requirements for solving the above system are the initial values of mass loading $L(0)$ and the change in concentration $C(t)$ with time. Given the initial mass loading $L(0)$ and the change of aerosol concentration, r can be estimated for time step one. Since r is known, equation (3) is used to estimate the surface loading at the first time step, $L(1)$. The same procedure is followed for every time step. Moreover, the particle concentration in the indoor air can be predicted from equation (1):

$$C_{in}(t+dt) = r \frac{A}{V} L(t) dt + C_{in}(t) [1 - (a+k)dt] + aPC_{out}(t) dt \quad (4)$$

The first term on the right hand side of the equation (4) is the resuspension contribution to indoor air concentration, the second term refers to the reduction of indoor concentration by deposition and air exchange rate and finally the third term is the penetration of outdoors origin particles indoors. The results of resuspension rates are shown above in table 1.

RESULTS AND CONCLUSIONS

The current study focused on the estimation of resuspension rate by human walking inside an experimental laboratory. Different dust loadings used to cover the floor while the walking style was the same for all the experiments.

Table 1: Resuspension rate for different dust loadings (*Different walking speed)

| 25 g/m ² | | 15 g/m ² | | 5 g/m ² | | 1 g/m ² | |
|---------------------|-----------------------------|---------------------|-----------------------------|--------------------|-----------------------------|--------------------|-----------------------------|
| Date | Rate h ⁻¹ | Date | Rate h ⁻¹ | Date | Rate h ⁻¹ | Date | Rate h ⁻¹ |
| 04/07 | 7.15 10 ⁻³ | 21/06 | 4.46 10 ⁻³ | 02/07 | 4.05 10 ⁻³ | 12/07 | 7.81 10 ⁻³ |
| 10/07 | 6.64 10 ⁻³ | 26/06 | 5.05 10 ⁻³ | 28/06 | 4.63 10 ⁻³ | 24/07 | 2.06 10 ⁻² |
| 26/07 | 7.31 10 ⁻³ | 08/08 | 5.28 10 ⁻³ | 12/08 | 6.65 10 ⁻³ | 15/08 | 1.10 10 ⁻² |
| 30/07 | 8.60 10 ⁻³ | 10/08 | 6.19 10 ⁻³ | 13/08 | 6.48 10 ⁻³ | 14/08 | 1.35 10 ⁻² |
| | | | | 10/09* | 5.56 10 ⁻³ | 12/09* | 2.39 10 ⁻² |
| | | | | 11/09* | 8.38 10 ⁻³ | 13/09* | 9.60 10 ⁻³ |
| Average | 7.43 10⁻³ | | 5.25 10⁻³ | | 5.96 10⁻³ | | 1.44 10⁻² |

The resuspension rate for PM₁₀ induced by human walking estimated in the range of 10⁻²-10⁻³ hr⁻¹. Different dust loadings on the floor contribute directly to the indoor mass concentration of particles but have no effect on the resuspension rate. Although, higher dust loading resulted in higher emission rates and is associated with

higher potential of dust particles than can detach from the surface, the fraction of particles leaving the surface is related to the magnitude of the removal forces. Further investigation on this is needed in order to illustrate the nature of removal forces induced by human walking.

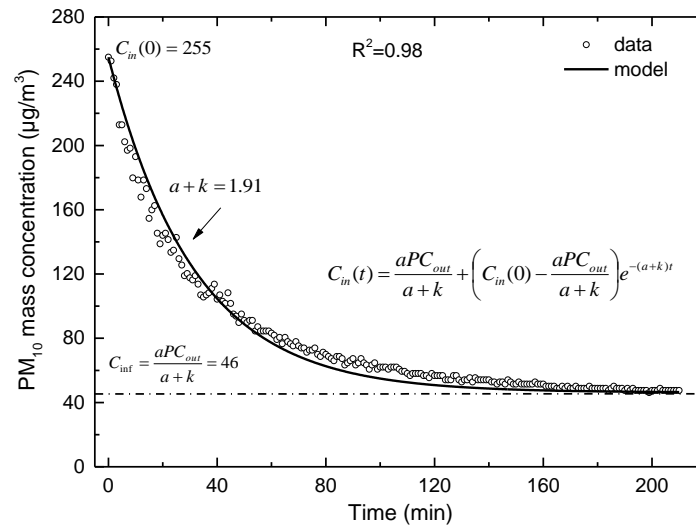


Figure 3: Observed mass concentration and modeled one after the end of the activity. Walking in rectangle shape inside the paper pool with dust loading 25 g/m² (R5 on 12/07/2013).

The indoor mass balance model used in this study well-predicted the indoor particle concentration in both activity and post-activity period. However, resuspension of indoor particles is a complicated physical process dealing with the adhesion forces of particles on the floor and the removal forces acting upon them, thus a simultaneous investigation on particle dynamics both on the floor and the ambient air is necessary.

ACKNOWLEDGEMENT

This work was supported by the European Union 7th framework program HEXACOMM FP7/2007-2013 under grant agreement N^o 315760.

REFERENCES

- Qian, J., Ferro, R., 2008. Resuspension of dust particles in a chamber and associated environmental factors. *Aerosol Science and Technology*, 42, 566-578.
- Shaughnessy, R., 2012. Particle loadings and resuspension related to floor coverings in chamber and in occupied school environments. *Atmospheric Environment*, 55, 515-524.
- Rosati, J. A., Thornburg, J., Rodes, C., 2008. Resuspension of particulate matter from carpet due to human activity. *Aerosol Science and Technology*, 42, 472-482.

KONSTRUKCE A PROVOZNÍ OPTIMALIZACE AUTOMATICKÉHO PNEUMATICKÉHO ROZPRAŠOVAČE V RESUSPENZNÍ KOMOŘE

Miroslav KLÁN¹, Jan HOVORKA¹, Martin CIVIŠ¹

¹Ústav pro životní prostředí, Přírodovědecká fakulta UK v Praze,
klan.miroslav@gmail.com

Klíčová slova: pneumatický rozprašovač, resuspenzní komora, prach, aerosol, resuspenze

SUMMARY

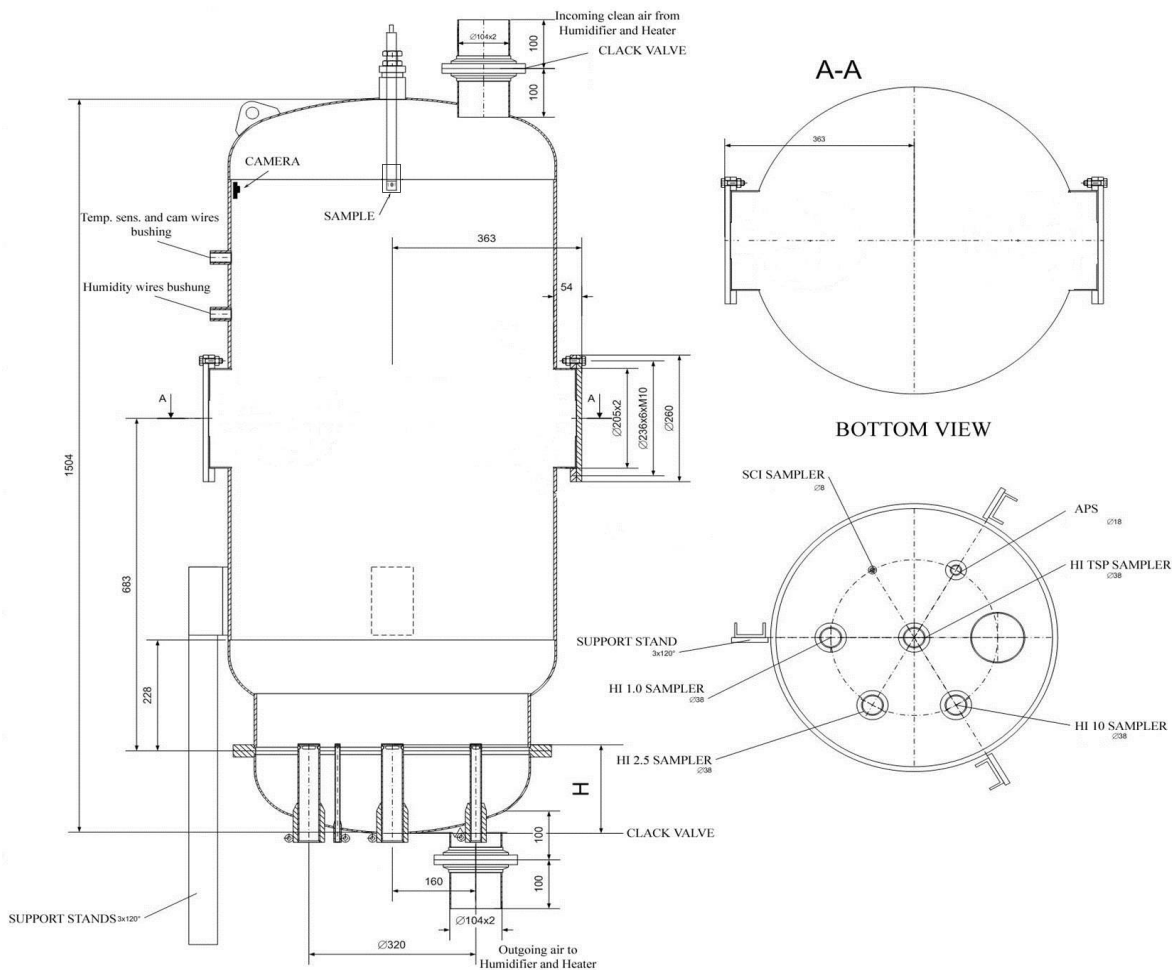
The generation, capture and measurement of aerosol particles in a controlled laboratory environment are very important for determining the emission potentials of different sources of dust and for defining the physical characteristics, chemical composition and toxicological risk connected with the emission of particles into the atmosphere from specific locations or source materials. Therefore, we constructed metallic cylindrical resuspension chamber to disperse solid samples under well-defined temperature and humidity. The chamber allows on-line measurements of particle number size distribution of aerosolized samples and subsequent sampling of size segregated particles on filter media. Repeatability of the resuspension experiments strongly depends on the way of introduction of a solid sample into the chamber. For this purpose a pneumatic sampler was optimised.

ÚVOD

Rovnoměrné rozptýlení vzorků pevného skupenství v definovaném laboratorním prostředí umožňuje stanovení fyzikálně-chemických vlastností vzniklých aerosolových částic, které je nezbytné pro výpočet emisních potenciálů povrchů bez vegetačního krytu, jako jsou zemědělská půda, silnice, chodníky apod. Výsledky těchto měření mohou lépe objasnit riziko spojené s vnášením částic PM₁₀ do venkovního ovzduší z konkrétních míst a zdrojů znečišťování ovzduší. Za tímto účelem byla postavena uzavřená resuspenzní komora ve tvaru kovového válce ($V = 0,437 \text{ m}^3$, $s = 0,35 \text{ m}^2$), umožňující rozptýlení práškového vzorku za definované teploty a vlhkosti. Komora umožňuje on-line sledovat dynamiku velikostních distribucí počtu částic aerosolizovaného vzorku a vsádkový odběr vybraných velikostních frakcí na filtrační média. Kritickým parametrem experimentu v komoře je opakovatelnost rozptýlení vzorku v komoře. Ta je významně závislá na způsobu rozptýlení pevného vzorku do komory. Pro tento účel byl zkonstruován a optimalizován pneumatický rozprašovač, který umožňuje automaticky rozptýlit až pět vzorků bez manipulace s komorou nebo přerušování experimentu.

EXPERIMENT

Pneumatický automatický rozprašovač je umístěn v horní pětině v ose resuspenzní komory. Skládá se z elektronicky řízené tlakové trysky, zásobníku tlakového vzduchu a rotujícího zásobníku na pět vzorků (Obr.1). Na zařízení lze nastavovat čas a periodu automatického startu (v hodinách), dobu otevření trysky (2 –



Obr 1: Schéma resuspenzní komory

200 milisekund), tlak (2 až 20 barů) a vzdálenost trysky od vzorku (5 až 50 mm). Dynamika velikostních distribucí počtu částic aerosolizovaného vzorku se měří aerodynamickým spektrometrem částic APS (APS-3321, TSI) v rozsahu 0.54-20 μm s integrační dobou 10s (Obr.1). Další příruby ve dně komory umožňují připojení kaskádních impaktorů pro vsádkový odběr aerosolu. Pro optimalizaci rozprašovače byl použit vzorek ve formě suchého jemného prášku čistého SiO_2 , přesítovaného přes Tyllerovo síto o velikosti ok 38 mikrometrů.

VÝSLEDKY A DISKUSE

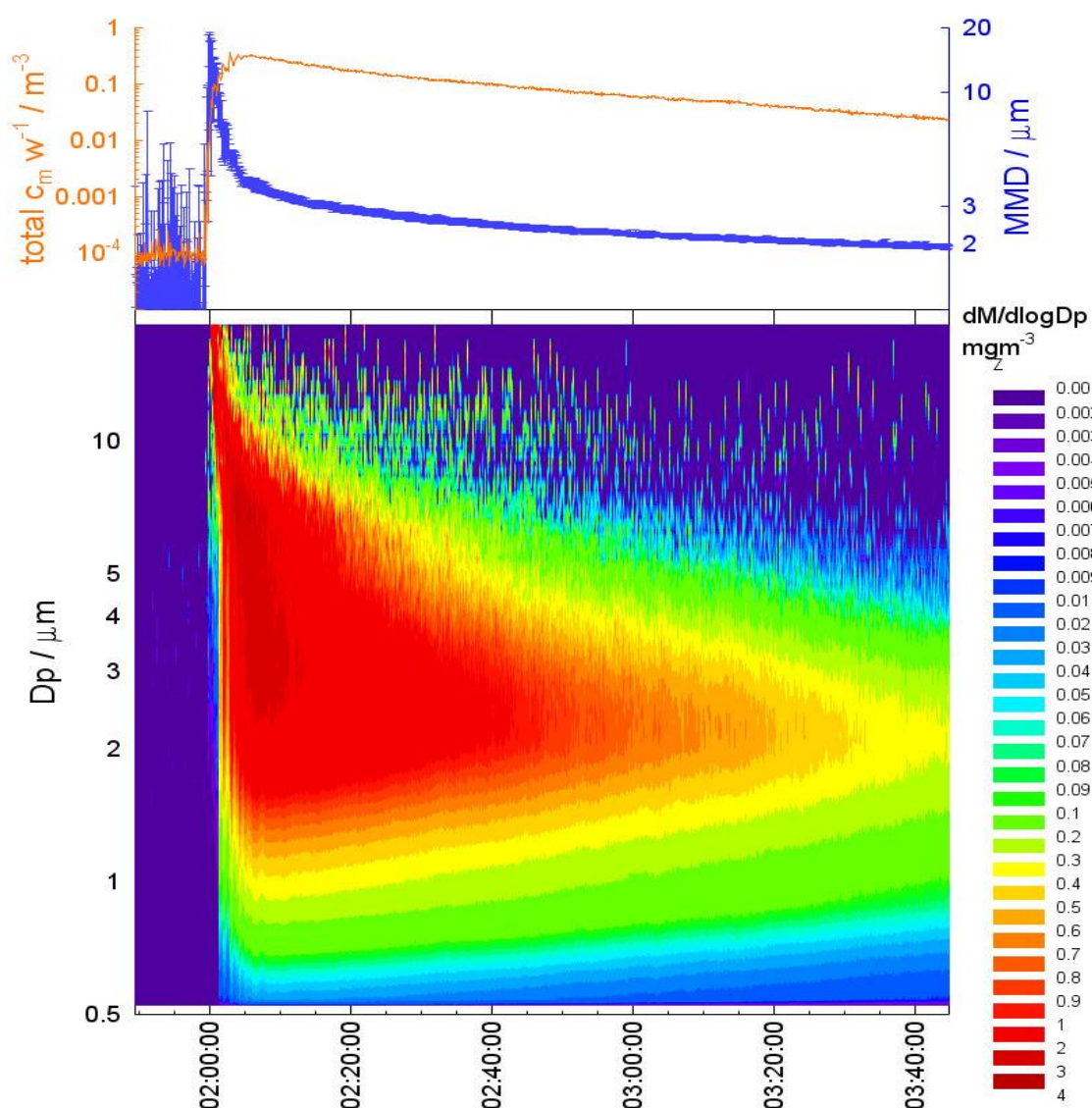
Ze schématu komory (Obr.1.) je zřejmá poloha trysky v horní části komory a místo připojení APS případně impaktorů.

Pneumatická disperze vzorku je poměrně rychlá. Během 100ms po otevření trysky je pevných vzorek kompletně dispergován (Obr.2). Optimalizace disperze vzorku byla sledována jak opticky (Obr.2), tak měřením dynamiky velikostních distribucí vzniklého aerosolu za definovaných podmínek teploty a vlhkosti vzduchu v komoře (Obr.3.), kde ve spodní části grafu barevná mapa zobrazuje dynamiku velikostních distribucí hmotnosti aerosolu v komoře pro hustotu částic $\rho = 2.6\text{gcm}^{-3}$. Snižování koncentrace hmoty částic o definovaném aerodynamickém průměru s modelem - MMD distribuční křivky mezi 2-3 μm .

Přesněji lze dynamiku MMD odečíst z horní části grafu, kde modrá křivka zobrazuje časovou závislost MMD a její směrodatnou odchylku. Velmi malá hodnota směrodatné odchylky pěti po sobě měřených disperzí referenčního vzorku SiO₂ svědčí o velmi dobré reprodukovatelnosti experimentu. Hnědá křivka zobrazuje časový průběh hmotnosti částic normalizovaný hmotností navážky. Lineární pokles v logaritmické škále ukazuje na jeden převládající mechanismus, kterým se mizí aerosolové částice z objemu komory.



Obr. 2: Videosekvence rozptylovaného vzorku po dobu 100 ms



Obr. 3: Časový průběh velikostní distribuce hmotnostní částic rozptýleného vzorku, MMD a normalizované hmotnosti a v resuspenzní komoře.

ZÁVĚR

Po optimalizaci je automatický pneumatický rozprašovač schopen opakovaně rovnoměrně rozptýlit referenční vzorek do prostoru komory tak, aby částice nebyly proudem vzduchu strženy ke stěnám komory. Z naměřených distribucí rozptýleného vzorku vyplývá, že jednotlivá měření referenčního vzorku jsou srovnatelná a lze konstatovat, že zařízení vykazuje dobrou opakovatelnost experimentu. Tato měření budou doplněny o elementární analýzu a o snímky z elektronového mikroskopu vsádkově odebraných vzorků velikostně segregovaného aerosolu. Experimentální výsledky nám umožní výpočet emisního potenciálu daného vzorku, např. pouličního prachu a odhad jeho možného podílu na PM_{10} v městském ovzduší.

PODĚKOVÁNÍ

GA-ČR P503/12/G147