

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

25. – 26. října 2018, Piešťany

**PROCEEDINGS OF 19TH ANNUAL CONFERENCE
OF THE CZECH AEROSOL SOCIETY**

25th – 26th October 2018, Piešťany



Vydala Česká aerosolová společnost
Published by the Czech Aerosol Society
Editor: Petra Pokorná
ISBN: 978-80-270-4780-2

OBSAH – CONTENT

OBSAH – CONTENT	3
PROGRAM	5
SPONZOŘI – SPONSORS	8
ÚVOD – INTRODUCTION	9
VLIV OKOLNÍCH ZDROJŮ NA POČET AEROSOLOVÝCH ČÁSTIC NA STANICI LOM V ÚSTECKÉM KRAJI	10
Adéla HOLUBOVÁ ŠMEJKALOVÁ, Helena PLACHÁ, Miroslav BITTER, Miloslav MODLÍK	
CLOUD PROCESSING OF ATMOSPHERIC AEROSOL SPECTRA	14
Naděžda ZÍKOVÁ, Petra POKORNÁ, Petr PEŠICE, Pavel SEDLÁK, Vladimír ŽDÍMAL	
DYNAMIKA VELIKOSTNÍCH DISTRIBUCÍ ATMOSFÉRICKÉHO AEROSOLU V MEZNÍ VRSTVĚ ATMOSFÉRY NAD POVRCHOVÝM LOMEM NA HNĚDÉ UHLÍ	16
Jan HOVORKA, Miroslav KLÁN, Miloš ZAPLETAL, Jana ESTERLOVÁ, Jan BENDL, Filip KOBRZEK, Petr MAREČEK	
RESPONSE OF AEROSOL CONCENTRATIONS TO THE DAILY ATMOSPHERIC BOUNDARY LAYER VARIABILITY AT THE NATIONAL ATMOSPHERIC OBSERVATORY KOŠETICE	18
Adéla HOLUBOVÁ ŠMEJKALOVÁ, Naděžda ZÍKOVÁ, Vladimír ŽDÍMAL, Kateřina KOMÍNKOVÁ, Ivan HOLOUBEK	
BLACK SHEEP - DETECTING POLLUTING VEHICLES ON THE ROAD USING ROADSIDE PARTICLE MEASUREMENT	20
Jan SKÁCEL, Michal VOJTÍŠEK, Vít BERÁNEK, Martin PECHOUT	
SLOŽENÍ PRACHOVÝCH ČÁSTIC V EMISÍCH ZE SPALOVÁNÍ UHLÍ V RŮZNÝCH TYPECH KOTLŮ POUŽÍVANÝCH PRO VYTÁPĚNÍ DOMÁCNOSTÍ	24
Kamil KŘŮMAL, Pavel MIKUŠKA, Jiří HORÁK, František HOPAN	
VZNIK JEMNÝCH ČÁSTIC PŘI SPALOVÁNÍ BIOMASY V LABORATORNÍCH PODMÍNKÁCH	28
Ján POLÁČIK, Kristýna HRABOVÁ, Barbora SCHÜLLEROVÁ	
THE DISTINCTIVE CHANGES OF PARTICLES' NUMERIC CONCENTRATIONS, ARE CAUSED BY ELECTROSTATIC FLUE GASES CLEANING	32
Oleksandr MOLCHANOV, Kamil KRPEC, Jiří HORÁK, František HOPAN, Vladimír ŽDÍMAL, Jaroslav SCHWARZ	
OXIDAČNÍ POTENCIÁL ATMOSFÉRICKÉHO AEROSOLU JAKO INDIKÁTOR TVORBY ROS	38
Hana BARBOŘIKOVÁ, Pavel MIKUŠKA, Jitka HEGROVÁ, Jozef KRAJČOVIČ	
ORGANIC POLLUTANTS IN ATMOSPHERIC AEROSOLS OF URBAN AND RURAL ENVIRONMENTS – CHEMICAL COMPOSITION OF THE AROMATIC FRACTION	40
Gerhard LAMMEL, Klára HILSCHEROVÁ, Zoran KITANOVSKI, Petr KUKUČKA, Jiří NOVÁK, Petra PŘIBYLOVÁ, Garry P. CODLING, Jan KUTA, Barbora NEŽIKOVÁ, Zuzana NOVÁKOVÁ, Roman PROKEŠ, Ondřej SÁŇKA, Marco WIETZORECK	
CHARACTERIZATION OF EQUIVALENT BLACK CARBON (EBC) AT A REGIONAL BACKGROUND SITE IN CENTRAL EUROPE: VARIABILITY AND SOURCE IDENTIFICATION	44
Saliou MBENGUE, Norbert SERFOZO, Adéla Holubová ŠMEJKALOVÁ, Ivan HOLOUBEK	
POROVNÁNÍ ZDROJŮ ATMOSFÉRICKÉHO AEROSOLU NA PŘÍMĚSTSKÉ A VENKOVSKÉ STANICI	48
Otakar MAKEŠ, Jaroslav SCHWARZ, Petr VODIČKA, Vladimír ŽDÍMAL	
CHARACTERIZATION OF NITROGEN ISOTOPIC COMPOSITION IN FINE AEROSOL AT A CENTRAL EUROPEAN RURAL BACKGROUND STATION	50

Petr VODIČKA, Kimitaka KAWAMURA, Jaroslav SCHWARZ, Bhagawati KUNWAR, Vladimír ŽDÍMAL

DRY DEPOSITION SAMPLING OF MINERAL DUST AEROSOL PARTICLES USING PASSIVE AND ACTIVE SAMPLERS IN DUST TRANSPORT REGION (TENERIFE): RESULTS FROM SINGLE-PARTICLE CHARACTERIZATION..... 54

Andebo WAZA, Kilian SCHNEIDERS, Jan MAY, Konrad KANDLER

PŮVOD ZNEČIŠTĚNÍ OVZDUŠÍ NA ZÁKLADĚ ROČNÍHO MĚŘENÍ PM_{2.5} A PM₁₀ NA DVOU MĚSTSKÝCH POZAŘOVÝCH STANICÍCH V PRAZE 58

Petra POKORNÁ, Jaroslav SCHWARZ, Štěpán RYCHLÍK, Hana ŠKÁCHOVÁ, Jiří SMOLÍK, Vladimír ŽDÍMAL, Ondřej VLČEK, Iva HŮNOVÁ

ORGANIC POLLUTANTS IN ATMOSPHERIC AEROSOLS OF URBAN AND RURAL ENVIRONMENTS - TOXICITIES 60

Zuzana NOVÁKOVÁ, Jiří NOVÁK, Klára HILSCHEROVÁ, Petr KUKUČKA, Petra PŘIBYLOVÁ, Roman PROKEŠ, Gerhard LAMMEL

NMR AEROSOLOMICS: A CONVENIENT ROUTE TO ORGANIC AEROSOL ANALYSIS..... 64

Štěpán HORNÍK, Jaroslav SCHWARZ, Jan SÝKORA

HYGROSCOPIC BEHAVIORS OF AMMONIUM SULFATE/ORGANIC MIXTURES INCLUDING DICARBOXYLIC ACID AND OLIGOMER..... 66

Hichem BOUZIDI, Andreas ZUEND, Jakub ONDRÁČEK, Jaroslav SCHWARZ, Vladimír ŽDÍMAL

STANOVENÍ DIKARBOXYLOVÝCH KYSELIN V OVZDUŠÍ POMOCÍ AEROSOLOVÉHO VZORKOVAČE..... 72

Lukáš ČAPKA, Pavel MIKUŠKA

AEROSOL MEASUREMENT: TRACEABILITY, UNCERTAINTY AND ACCURACY 74

Jiří ŠPERKA, Radek ŠLESINGER, Petr Klapetek

VELIKOSTNÍ DISTRIBUCE ČÁSTIC Z INHALÁTORŮ - vLIV NÁDECHOVÉ RYCHLOSTI A VLHKOSTI 76

Lucie ONDRÁČKOVÁ, Jakub ONDRÁČEK, Jana KOZÁKOVÁ, Vladimír ŽDÍMAL

VLIV INHALOVANÝCH NANOČÁSTIC OXIDŮ KOVŮ NA ORGÁNY EXPONOVANÝCH MYŠÍ 78

Pavel MIKUŠKA, Zbyněk VEČEŘA, Bohumil DOČEKAL, Lukáš ČAPKA, Kamil KŘŮMAL, Pavel COUFALÍK, Pavel MORAVEC, Marcela BUCHTOVÁ, Ivan MÍŠEK, Lucie VRLÍKOVÁ, Tereza SMUTNÁ, Jana DUMKOVÁ, Aleš HAMPL, Petr FICTUM

MOCVD IRON OXIDE NANOPARTICLE GENERATION NOT ONLY FOR FOLLOW-UP INALATION EXPOSURE EXPERIMENTS 80

Pavel MORAVEC, Jaroslav SCHWARZ, Petr VODIČKA, Jaroslav KUPČÍK, Jaroslav ŠVEHLA

INDOOR-OUTDOOR BIOAEROSOL COMPARISON 84

Małgorzata NABRDALIK, Tomasz OLSZOWSKI

VPLYV SEKUNDÁRNÝCH FAKTOROV NA KONCENTRÁCIU TUHÝCH ČÁSTÍC MERANÝCH RÔZNYMI METÓDAMI 88

Dušan JANDAČKA, Daniela ĎURČANSKÁ, Daša KOVALOVÁ

KALIBRACE IMPAKTORU PM₁₀/2.5 POMOCÍ APS ANALYZÁTORU..... 94

František HOPAN, Jiří HORÁK, Kamil KRPEC, Milan DEJ, Petr KUBESA, Lenka KUBOŇOVÁ, Jiří RYŠAVÝ

ACTRIS - CONTRIBUTION OF THE CZECH REPUBLIC: NATIONAL AND CENTRAL FACILITIES 100

Jakub ONDRÁČEK, Adéla HOLUBOVÁ, Kateřina KOMÍNKOVÁ, Gabriela VÍTKOVÁ Jaroslav SCHWARZ, Jana KLÁNOVÁ, Ivan HOLOUBEK, Milan VÁŇA, Vladimír ŽDÍMAL

THE NEW DEKATI® EDILUTER™ WITH ACTIVE PRESSURE COMPENSATION 104

Peter LAMBAERTS, Ľudovít BALCO

PROGRAM

ČTVRTEK – THURSDAY 25.10.2018	
DOPOLEDNE – MORNING	
8:30 – 9:00 Registrace – Registration	
9:00 Zahájení konference – Opening of the conference	
9:15	VLIV OKOLNÍCH ZDROJŮ NA POČET AEROSOLOVÝCH ČÁSTIC NA STANICI LOM V ÚSTECKÉM KRAJI Adéla HOLUBOVÁ ŠMEJKALOVÁ, Helena PLACHÁ, Miroslav BITTER, Miloslav MODLÍK
9:30	CLOUD PROCESSING OF ATMOSPHERIC AEROSOL SPECTRA Naděžda ZÍKOVÁ, Petra POKORNÁ, Petr PEŠICE, Pavel SEDLÁK, Vladimír ŽDÍMAL
9:45	DYNAMIKA VELIKOSTNÍCH DISTRIBUCÍ ATMOSÉRICKEHO AEROSOLU V MEZNÍ VRSTVĚ ATMOSFÉRY NAD POVRCHOVÝM LOMEM NA HNĚDÉ UHLÍ Jan HOVORKA, Miroslav KLÁN, Miloš ZAPLETAL, Jana ESTERLOVÁ, Jan BENDL, Filip KOBRZEK, Petr MAREČEK
10:00	RESPONSE OF AEROSOL CONCENTRATIONS TO THE DAILY ATMOSPHERIC BOUNDARY LAYER VARIABILITY AT THE NATIONAL ATMOSPHERIC OBSERVATORY KOŠETICE Adéla HOLUBOVÁ ŠMEJKALOVÁ, Naděžda ZÍKOVÁ, Vladimír ŽDÍMAL, Kateřina KOMÍNKOVÁ, Ivan HOLOUBEK
10:15	BLACK SHEEP - DETECTING POLLUTING VEHICLES ON THE ROAD USING ROADSIDE PARTICLE MEASUREMENT Jan SKÁCEL, Michal VOJTÍŠEK, Vít BERÁNEK, Martin PECHOUT
10:30 – 11:00 Přestávka – Break	
11:00	SLOŽENÍ PRACHOVÝCH ČÁSTIC V EMISÍCH ZE SPALOVÁNÍ UHLÍ V RŮZNÝCH TYPECH KOTLŮ POUŽÍVANÝCH PRO VYTÁPĚNÍ DOMÁCNOSTÍ Kamil KŘŮMAL, Pavel MIKUŠKA, Jiří HORÁK, František HOPAN
11:15	VZNIK JEMNÝCH ČÁSTIC PŘI SPALOVÁNÍ BIOMASY V LABORATORNÍCH PODMÍNKÁCH Ján POLÁČIK, Kristýna HRABOVÁ, Barbora SCHÜLLEROVÁ
11:30	THE DISTINCTIVE CHANGES OF PARTICLES' NUMERIC CONCENTRATIONS, ARE CAUSED BY ELECTROSTATIC FLUE GASES CLEANING Oleksandr MOLCHANOV, Kamil KRPEC, Jiří HORÁK, František HOPAN, Vladimír ŽDÍMAL, Jaroslav SCHWARZ
11:45	OXIDAČNÍ POTENCIÁL ATMOSÉRICKEHO AEROSOLU JAKO INDIKÁTOR TVORBY ROS Hana BARBOŘÍKOVÁ, Pavel MIKUŠKA, Jitka HEGROVÁ, Jozef KRAJČOVIČ
12:00 Oběd – Lunch	

ČTVRTEK – THURSDAY 25.10.2018 ODPOLEDNE – AFTERNOON	
13:30	ORGANIC POLLUTANTS IN ATMOSPHERIC AEROSOLS OF URBAN AND RURAL ENVIRONMENTS – CHEMICAL COMPOSITION OF THE AROMATIC FRACTION Gerhard LAMMEL, Klára HILSCHEOVÁ, Zoran KITANOVSKI, Petr KUKUČKA, Jiří NOVÁK, Petra PŘIBYLOVÁ, Garry P. CODLING, Jan KUTA, Barbora NEŽIKOVÁ, Zuzana NOVÁKOVÁ, Roman PROKEŠ, Ondřej SÁŇKA, Marco WIETZORECK
13:45	CHARACTERIZATION OF EQUIVALENT BLACK CARBON (EBC) AT A REGIONAL BACKGROUND SITE IN CENTRAL EUROPE: VARIABILITY AND SOURCE IDENTIFICATION Saliou MBENGUE, Norbert SERFOZO, Adéla Holubová ŠMEJKALOVÁ, Ivan HOLOUBEK
14:00	POROVNÁNÍ ZDROJŮ ATMOSFÉRICKÉHO AEROSOLU NA PŘÍMĚSTSKÉ A VENKOVSKÉ STANICI Otakar MAKEŠ, Jaroslav SCHWARZ, Petr VODIČKA, Vladimír ŽDÍMAL
14:15	CHARACTERIZATION OF NITROGEN ISOTOPIC COMPOSITION IN FINE AEROSOL AT A CENTRAL EUROPEAN RURAL BACKGROUND STATION Petr VODIČKA, Kimitaka KAWAMURA, Jaroslav SCHWARZ, Bhagawati KUNWAR and Vladimír ŽDÍMAL
14:30	DRY DEPOSITION SAMPLING OF MINERAL DUST AEROSOL PARTICLES USING PASSIVE AND ACTIVE SAMPLERS IN DUST TRANSPORT REGION (TENERIFE): RESULTS FROM SINGLE-PARTICLE CHARACTERIZATION Adebo WAZA, Kilian SCHNEIDERS, Jan MAY, Konrad KANDLER
14:45	PŮVOD ZNEČIŠTĚNÍ OVZDUŠÍ NA ZÁKLADĚ ROČNÍHO MĚŘENÍ PM2.5 A PM10 NA DVOU MĚSTSKÝCH POZAĎOVÝCH STANICÍCH V PRAZE Petra POKORNÁ, Jaroslav SCHWARZ, Štěpán RYCHLÍK, Hana ŠKÁCHOVÁ, Jiří SMOLÍK, Vladimír ŽDÍMAL, Ondřej VLČEK, Iva HŮNOVÁ
15:00 – 15:30 Přestávka – Break	
15:30	ORGANIC POLLUTANTS IN ATMOSPHERIC AEROSOLS OF URBAN AND RURAL ENVIRONMENTS - TOXICITIES Zuzana NOVÁKOVÁ, Jiří NOVÁK, Klára HILSCHEOVÁ, Petr KUKUČKA, Petra PŘIBYLOVÁ, Roman PROKEŠ, Gerhard LAMMEL
15:45	NMR AEROSOLOMICS: A CONVENIENT ROUTE TO ORGANIC AEROSOL ANALYSIS Štěpán HORNÍK, Jaroslav SCHWARZ, Jan SÝKORA
16:00	HYGROSCOPIC BEHAVIORS OF AMMONIUM SULFATE/ORGANIC MIXTURES INCLUDING DICARBOXYLIC ACID AND OLIGOMER Hichem BOUZIDI, Andreas ZUEND, Jakub ONDRÁČEK, Jaroslav SCHWARZ, Vladimír ŽDÍMAL
16:15	STANOVENÍ DIKARBOXYLOVÝCH KYSELIN V OVZDUŠÍ POMOCÍ AEROSOLOVÉHO VZORKOVAČE Lukáš ČAPKA, Pavel MIKUŠKA
16:30	AEROSOL MEASUREMENT: TRACEABILITY, UNCERTAINTY AND ACCURACY Jiří ŠPERKA, Radek ŠLESINGER, Petr Klapetek
16:45	SCHŮZE VÝBORU ČAS
19:00 Společenský večer – Conference dinner	

PÁTEK – FRIDAY 26.10.2018	
9:00	VELIKOSTNÍ DISTRIBUCE ČÁSTIC Z INHALÁTORŮ – VLIV NÁDECHOVÉ RYCHLOSTI A VLNKOSTI Lucie ONDRÁČKOVÁ, Jakub ONDRÁČEK, Jana KOZÁKOVÁ, Vladimír ŽDÍMAL
9:15	VLIV INHALOVANÝCH NANOČÁSTIC OXIDŮ KOVŮ NA ORGÁNY EXPONOVANÝCH MYŠÍ Pavel MIKUŠKA, Zbyněk VEČEŘA, Bohumil DOČEKAL, Lukáš ČAPKA, Kamil KŘŮMAL, Pavel COUFALÍK, Pavel MORAVEC, Marcela BUCHTOVÁ, Ivan MÍŠEK, Lucie VRLÍKOVÁ, Tereza SMUTNÁ, Jana DUMKOVÁ, Aleš HAMPL, Petr FICTUM
9:30	MOCVD IRON OXIDE NANOPARTICLE GENERATION NOT ONLY FOR FOLLOW-UP INALATION EXPOSURE EXPERIMENTS Pavel MORAVEC, Jaroslav SCHWARZ, Petr VODIČKA, Jaroslav KUPČÍK, Jaroslav ŠVEHLA
9:45	INDOOR–OUTDOOR BIOAEROSOL COMPARISON Małgorzata NABRDALIK, Tomasz OLSZOWSKI
10:00	VPLYV SEKUNDÁRNÝCH FAKTOROV NA KONCENTRÁCIU TUHÝCH ČASTÍC MERANÝCH RÔZNYMI METÓDAMI Dušan JANDAČKA, Daniela ĎURČANSKÁ a Daša KOVALOVÁ
10:15 – 11:45 Přestávka – Break	
10:45	KALIBRACE IMPAKTORU PM10/2.5 POMOCÍ APS ANALYZÁTORU František HOPAN, Jiří HORÁK, Kamil KRPEC, Milan DEJ, Petr KUBESA, Lenka KUBOŇOVÁ, Jiří RYŠAVÝ
11:00	ACTRIS – CONTRIBUTION OF THE CZECH REPUBLIC: NATIONAL AND CENTRAL FACILITIES Jakub ONDRÁČEK, Adéla HOLUBOVÁ, Kateřina KOMÍNKOVÁ, Gabriela VÍTKOVÁ, Jaroslav SCHWARZ, Jana KLÁNOVÁ, Ivan HOLOUBEK, Milan VÁŇA, Vladimír ŽDÍMAL
11:15	THE NEW DEKATI® EDILUTER™ WITH ACTIVE PRESSURE COMPENSATION Peter LAMBAERTS, Ludovít BALCO
11:30	VYHLÁŠENÍ VÝSLEDKŮ SOUTĚŽE O NEJLEPŠÍ PŘEDNÁŠKU MLADÉHO VĚDCE
11:45	ČLENSKÁ SCHŮZE ČAS
12:25 Zakončení konference – End of the conference	
12:30 Oběd – Lunch	

SPONZOŘI - SPONSORS

 **ECM ECO Monitoring**



Excellence in Particle Measurements

www.dekati.com

www.biowell.sk

ÚVOD – INTRODUCTION

Milí kolegové, členové České aerosolové společnosti,

je mým potěšením vás i v tomto roce pozvat na Výroční konferenci České aerosolové společnosti, která se koná jako obvykle v posledním říjnovém týdnu, tentokrát u našich slovenských sousedů, v lázeňském městě Piešťany. Doufám, že se vám i letos bude vybraná lokalita líbit. Tímto bych zároveň rád poděkoval kolegyni Ďurčanské a jejímu týmu, kteří zařídili na místě vše potřebné pro hladký průběh konference.

Zájem o účast na konferenci v posledních letech mírně narůstá, což se odráží ve vzrůstajícím počtu prezentací. Až dosud se nám daří umožnit všem zájemcům prezentovat formou přednášky, nicméně časový program je už dost nahuštěný. Přesto jsme se rozhodli zachovat dosavadní časový formát, kdy konference končí v pátek kolem oběda, abychom se všichni stihli před víkendem vrátit domů ke svým blízkým.

Oficiálním jazykem konference je i letos čeština, podobně jako loni bych vás přesto rád požádal, abyste zvážili možnost prezentovat vaši práci v jazyce anglickém, zejména s ohledem na přítomnost několika zahraničních kolegů.

Již se stává tradicí, že součástí konference je soutěž o nejlepší prezentaci mladého vědce, která bude oceněna firmou Dekati, zastoupenou slovenskou firmou Biowell. Všichni kdo se zúčastnili minulých ročníků snad potvrdí, že se vyplatí připravit prezentaci co nejlépe a ucházet se tak o možnost umístění v trojici oceněných. Dalšími sponzory naší konference jsou firmy ECM ECO Monitoring a ENVItech Bohemia. Všem třem našim sponzorům jménem společnosti srdečně děkuji.

Výbor České aerosolové společnosti opět uděluje finanční příspěvek mladším kolegům, kteří v letošním roce přednesli anglicky přednášku na významné mezinárodní oborové konferenci. Jako předseda společnosti jsem rád, že se nám daří motivovat nastupující generaci českých aerosolových vědců k aktivnější prezentaci v mezinárodní vědecké komunitě.

V tomto roce slaví životní jubilea dva naši kolegové, kteří se významně zasloužili o obnovení aerosolového výzkumu v ČR. Jiří Smolík dovršil v září t.r. 75. rok a Zbyněk Večeřa o deset let méně. Oběma kolegům k jejich výročí srdečně gratuluji. Na tomto místě bych rád všem členům ČASu připomněl, že tito dva naši kolegové se rozhodující měrou zasloužili o to, aby naše společnost vznikla a řadu let ji společně vedli. Na nás později narozených teď zůstává, aby společnost pokračovala a prosperovala.

Na závěr vám všem přeji úspěšné konferenční jednání a příjemný pobyt v Piešťanech.

Váš

Vlád'a Ždímal
předseda ČAS

V Praze dne 5.10.2018

VLIV OKOLNÍCH ZDROJŮ NA POČET AEROSOLOVÝCH ČÁSTIC NA STANICI LOM V ÚSTECKÉM KRAJI

Adéla HOLUBOVÁ ŠMEJKALOVÁ¹, Helena PLACHÁ², Miroslav BITTER², Miloslav MODLÍK³

¹Český hydrometeorologický ústav, Observatoř Košetice, Česká Republika, adela.holubova@chmi.cz

²Český hydrometeorologický ústav, pobočka Ústí nad Labem, Česká Republika,

³Český hydrometeorologický ústav, pobočka Praha, Česká Republika,

Klíčová slova: Počet aerosolových částic, Zdroje znečištění, Vážený průměr

SUMMARY

Air quality network operated by Czech Hydrometeorological Institute includes lot of stations in many kind of the environment. One of them is the station Lom located in a brown coal-mined and petrochemical industry region. Lom is rural background station in industrial area. Aerosol particle size distribution has been measured from 2017 within project OdCom. According to emission inventory the main source of SO₂ is Public electricity and heat production which contributing to air pollution with 44 % in this region. In this study the impact of potential sources on aerosol particle amount in selected size modes was evaluated. The results showed that the particle number in nucleation mode is influenced by pollutants from petrochemical complex. On the other hand, close mine did not visibly affect amount of particles in each of size modes. Amount of particles is probably most influenced by chemical industry, public electricity and heat production and by emissions from nearby towns.

ÚVOD

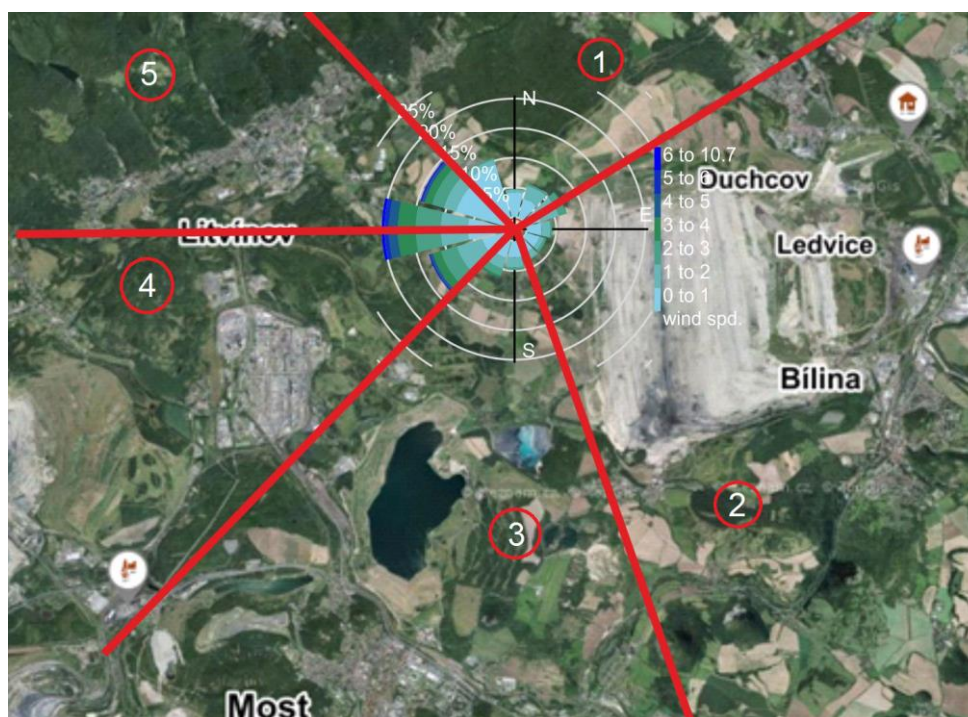
Znečištění ovzduší v regionech, které jsou zatíženy průmyslem, a těžbou uhlí je dlouhodobě intenzivně sledováno v rámci Státní sítě imisního monitoringu Českého hydrometeorologického ústavu. I v těchto lokalitách je však zapotřebí postihnout všechny typy prostředí a proto dochází k rozšíření již stávající monitorovací sítě. V roce 2004 byla založena stanice Lom ležící na pozemku bývalé obce Libkovice (Ústecký kraj). Libkovice byly i přes silný odpor občanské společnosti zbořeny v roce 1992 kvůli těžbě hnědého uhlí. V prostoru však k těžbě nakonec nikdy nedošlo. Stanice Lom (50° 35' 8.757" sš, 13° 40' 24.305" vd, 265 m n. m.) leží v rovinné oblasti, jejíž velmi málo zvlněný terén je výsledkem v minulosti probíhajících rekultivací krajiny. Strategická poloha stanice v hnědouhelné pánvi, obklopena chemickým průmyslem se stala výhodnou pro zahrnutí stanice do projektu přeshraniční spolupráce Cíl 2 SN-CZ 2014-2020 Hallo Nachbar. Ahoj sousede. s názvem „ODCOM – Objektivizace stížností na zápach v Erzgebirgskreis a v Ústeckém kraji“. V roce 2017 byl stávající měřicí program stanice Lom rozšířen o měření velikostní distribuce aerosolových částic.

Právě vhodnost umístění stanice a tedy její reprezentativnost chceme ověřit v následujícím porovnání. Cílem je zhodnotit možný vliv povrchových dolů, kdy nejbližší je vzdálen pouhý 1 km, tepelných elektráren, chemického průmyslu a dalších typů znečištění na početní distribuci aerosolových částic.

METODY MĚŘENÍ

Stanice Lom je vybavena skenovacím třídičem pohyblivosti částic (SMPS – Scanning mobility particle sizer, IFT TROPOS), který měří početní koncentraci částic ve velikostním rozsahu 10–800 nm. Pro potřeby projektu ODCOM je měření vybaveno termodenuderem a měření probíhá v intervalech 5 minut bez a 5 minut s termodenuderem. Stanice je dále vybavena automatickými analyzátory pro měření koncentrací SO₂, NO_x, PM₁ a PM₁₀. Součástí měřícího vybavení je měření hodnot vybraných meteorologických prvků – směr a rychlost větru, globální záření, teplota.

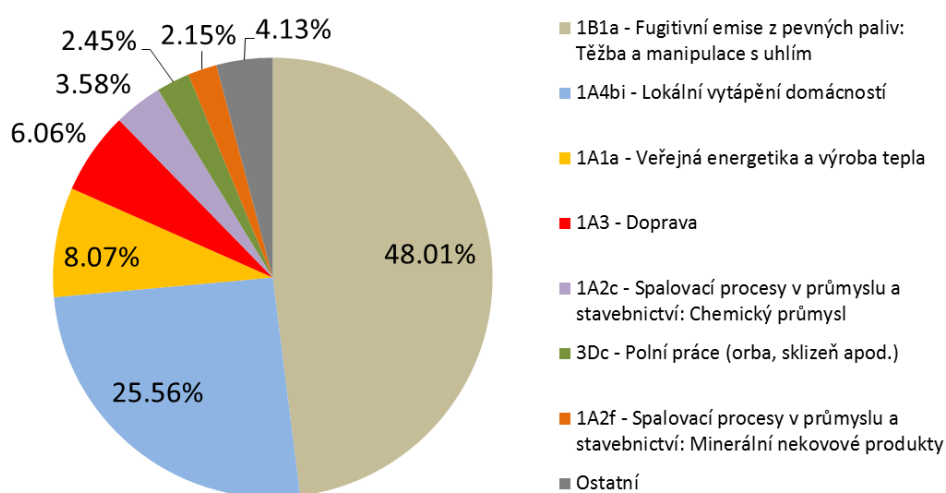
Měřené spektrum aerosolových částic bez využití termodenuderu bylo rozděleno na 3 velikostní skupiny – nukleační (10–20 nm), aitkenův (20–100 nm) a akumulární mód (100–800 nm). Počet částic v jednotlivých skupinách a celkový počet částic byl dále hodnocen vzhledem k možným zdrojům. Okolí stanice bylo rozčleněno dle typů zdrojů znečištění, které mají bezprostřední vliv na měřené hodnoty (Obr. 1). V sektoru č. 2 je výrazným zdrojem povrchový lom Bílina a tepelná elektrárna Ledvice. V oblastech č. 3 a 5. lze jako zdroj označit města Most a Litvínov, kdy v oblasti 3 se nachází také tepelná elektrárna Počerady. V sektoru č. 4 se nachází největší petrochemický komplex v České republice a tepelná elektrárna Komořany a dva povrchové doly – Československé armády a Vršany.



Obr. 1: Letecký snímek okolí stanice Lom. V místě stanice je zobrazena větrná růžice za rok 2017. Okolí je rozděleno do několika sektorů dle možných zdrojů znečištění zahrnující povrchové doly, městskou zástavbu, tepelné elektrárny a petrochemický komplex.

EMISE

Emise produkované v okolí stanice byly hodnoceny pro okresy Most, Teplice a Ústí nad Labem. U částic PM₁₀ v roce 2016 dominují (48 %) fugitivní emise z pevných paliv: těžba a manipulace s uhlím. Tyto emise však nemají až tak výrazný vliv na kvalitu ovzduší. Částice produkované těžbou vznikají uvnitř dolů a na povrch se jich nedostává významné množství. Na emisích PM₁₀ se dále podílelo 25,5 % lokální vytápění a 8 % veřejná energetika a výroba tepla (Obr. 2). Oproti tomu emise SO₂ byly tvořeny ze 44,3 % právě sektorem veřejné energetiky a výroby tepla. Plyny a páry z výrobních zařízení se podílely 25,7 % a chemický průmysl 17 %. Nejvýznamnějším zdrojem emisí NO_x byla veřejná energetika (37,7 %), 20,6 % se podílel chemický průmysl a 17 % výroba minerálních nekovových produktů. Doprava se na emisích NO_x podílela 14,8 %.

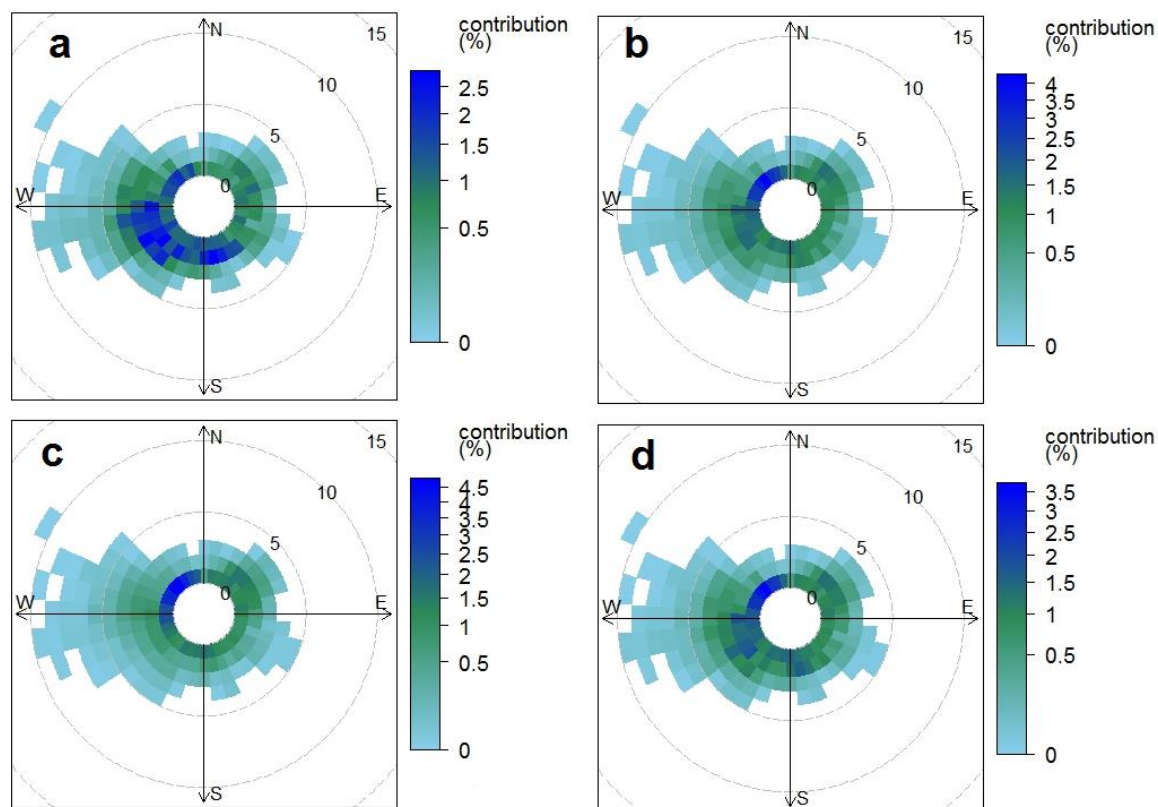


Obr. 2: Podíl zdrojů na celkových emisích PM₁₀ dle sektorového členění zdrojů Klasifikací pro reporting (Nomenclature for Reporting - NFR) v okresech Most, Teplice, Ústí nad Labem, 2016.

VÝSLEDKY

Vliv možných zdrojů na počty částic v jednotlivých velikostních skupinách byl posuzován na základě jejich četnosti výskytu při daném směru/rychlosti větru. Příspěvek k počtu částic nukleačního módu se projevil zejména při větru mezi 135° a 315°, nejvíce však při JV větru. To naznačuje možný vliv znečišťujících látek produkovaných zpracovatelským petrochemickým závodem na počet částic nukleačního módu. Vliv měst a tepelných elektráren také není zanedbatelný. Nejvyšší příspěvek k počtu částic byl zaznamenán při SV větru u aitkenova a akumulčního módu. V tomto případě se pravděpodobně jedná o vliv nedalekého Litvínova. Celkový počet částic má shodně nejvyšší příspěvek k počtu částic při SV větru avšak významný příspěvek byl registrován i při JV a J větru (Obr. 3).

Výsledky ukazují, že měřenou lokalitu výrazně ovlivňují zejména zdroje z petrochemického komplexu, kde dochází ke zpracování ropných produktů. Další významné zdroje jsou teplárny, doprava a vytápění. Vliv nejbližšího povrchového dolu se výrazně neprojevil.



Obr. 3: Vážený průměr počtu částic v jednotlivých velikostních skupinách – nukleační mód (a), aitkenův mód (b), akumulční mód (c), celkový počet částic (d). Každý segment ukazuje procentní příspěvek k celkovému počtu částic v dané kategorii. Šedé čárkované kružnice označují rychlost větru v $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$.

PODĚKOVÁNÍ

Výzkum vedoucí k výsledkům publikovaným v tomto příspěvku byl financován z podpory Ministerstva školství, mládeže a tělovýchovy České republiky v rámci národní infrastruktury ACTRIS – účast České republiky (ACTRIS-CZ - LM2015037).

CLOUD PROCESSING OF ATMOSPHERIC AEROSOL SPECTRA

Naděžda ZÍKOVÁ¹, Petra POKORNÁ¹, Petr PEŠICE², Pavel SEDLÁK², Vladimír ŽDÍMAL¹

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

² Institute of Atmospheric Physics, AS CR, Prague, Czech Republic,

Keywords: Atmospheric aerosols, Fog, SMPS, APS, Milešovka

INTRODUCTION

Atmospheric aerosol (AA), and its influence on the cloud formation, lifetime and other properties, remains the most uncertain (with low confidence level) element in the IPCC radiative forcing estimations (Stocker et al., 2013). The AA, however, is influenced by the cloud processing as well (Collett et al., 2008; Zíková and Ždímal, 2016).

Cloud processing of AA (and vice versa) can be described on fogs, or on low clouds present at a suitable station. An example of such a station is Milešovka, where fog is present for almost 55 % of the time (Fišák et al., 2009), giving a great opportunity to explore the changes in the particle size distributions due to the cloud processing.

EXPERIMENTAL SETUP

The measurements took place at the meteorological observatory of the Institute of Atmospheric Physics of the Czech Academy of Sciences, located on the top of the Milešovka Mtn. (50°33'18"N, 13°55'54", 837 m a. s. l.). At the station, there are full meteorological data measured continually, and additional measurements on physical and chemical characterization of fog (visibility and present weather data by Present Weather Detector (Vaisala PWD 52, Vaisala, Finland), along with water content and droplet effective radius in the size range 3 – 50 µm by Particle Volume Monitor (PVM-100, Gerber Scientific, USA)).

For the description of the atmospheric aerosol properties, online measurement of outdoor number size distributions in the size range 10 nm – 20 µm was conducted using Scanning Mobility Particle Sizer (size range 10-700 nm, 110 size bins, SMPS 3936 L, TSI, USA), and Aerodynamic Particle Sizer (size range 0.5-20 µm, 52 size bins, APS 3321, TSI, USA). The time resolution was set up to 5 min, to be able to describe the real-time changes in the particle number size distributions. The data were sampled during a month-long campaign from 18.10. to 18.11.2013.

The sampling system consisted of non-heated whole air inlet to minimize losses, metal tubing going vertically to APS, again to minimize the losses of the largest particles, and a subsampling to SMPS.

On the dataset, the receptor modelling using EPA PMF version 5.0 was applied, with each size bin in the dataset considered as an input variable. The model outputs were profiles of particle number size distributions measured at the station. The identified profiles were compared to the temporal behavior of fogs and fog-related variables.

RESULTS AND CONCLUSIONS

After the application of the PMF on the SMPS and APS number size distributions separately, three modes in APS and six modes in SMPS data were found (Tab. 1). The contributions of individual profiles to the total number concentration was compared to fog occurrence and also new particle formation (NPF) analyses, as one of the SMPS profiles (mode 6) was found to be connected to NPF events. In the APS data, the mode 1 was clearly connected to fog events (Fig. 1), confirming the possibility to use the PMF profiles for further analyses of meteorological and cloud physics properties.

Table 1: SMPS and APS modes positions of number size distribution profiles found by the PMF. For bimodal distributions, positions of both modes are included with a semicolon.

	Mode 1	Mode 2	Mode 3	Mode 4	Mode 5	Mode 6
APS [μm]	5.4	1.3	0.63	---	---	---
SMPS [nm]	53; 224	31	76; 91	156; 552	385	15

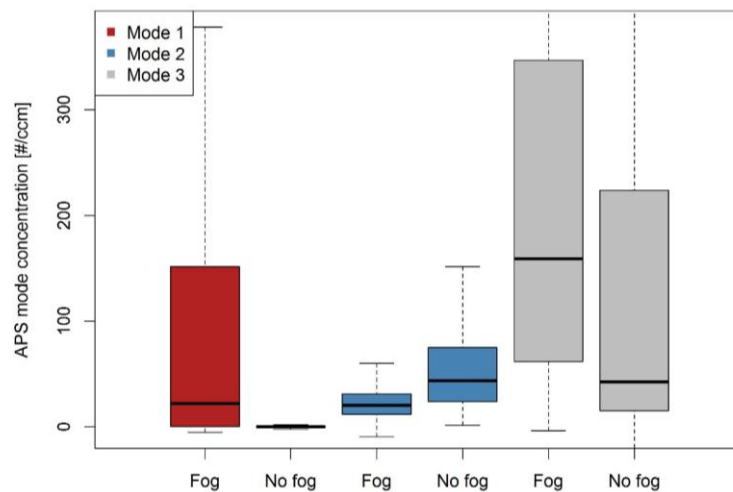


Figure 1: Boxplots of APS modes divided according to the fog appearance. No fog period also excluded any other meteorological phenomena, for example rain, snow etc.

ACKNOWLEDGEMENT

This work was supported by the Czech Science Foundation under grant P209/18/15065Y and by the Grant Agency of Charles University in Prague, GAUK 62213.

REFERENCES

- Collett, J. L., Herckes P., Youngster S., Taehyoung Lee T., Processing of Atmospheric Organic Matter by California Radiation Fogs, *Atmospheric Research*, 87(3–4): 232–41, (2008).
- Fišák, J., Tesař M., Fottová D., Pollutant Concentrations in Rime and Fog Water at the Milešovka Observatory, *Soil and Water Research*, 196: 273–85, (2009).
- Stocker, T. F. et al., IPCC, 2013: Climate Change 2013: The Physical Science Basis, 1535 Pp, (2013).
- Zíková, N., Ždímal, V., Precipitation Scavenging of Aerosol Particles at a Rural Site in the Czech Republic, *Tellus B* 68(27343): 1–14, (2016).

DYNAMIKA VELIKOSTNÍCH DISTRIBUCÍ ATMOSFÉRICKÉHO AEROSOLU V MEZNÍ VRSTVĚ ATMOSFÉRY NAD POVRCHOVÝM LOMEM NA HNĚDÉ UHLÍ

Jan HOVORKA¹, Miroslav KLÁN¹, Miloš ZAPLETAL², Jana ESTERLOVÁ¹, Jan BENDL¹, Filip KOBRZEK³, Petr MAREČEK³

¹Laboratoř pro studium kvality ovzduší, Ústav pro životní prostředí,
PřF UK, Benátská 2, 12801 Praha 2, jan.hovorka@natur.cuni.cz

² Ekotoxa, s.r.o., Otická 761/37, 74601 Opava,

³ AirshipClub.com, Technická 4, 166 07 Praha 6 – Dejvice

Klíčová slova: Hrubý aerosol, Velkoplošný zdroj znečištění ovzduší, Vzducholod'

SUMMARY

Quantification of atmospheric aerosol emission rates by large-surface sources, like coal strip mines, is usually calculated from emission factors. Since the factors significantly vary with meteorology and orography of the mine pit or used mining technology, calculated emission rates may significantly differ from real ones. To measure real aerosol emission rates from a large strip mine, eddy-covariant measurements by an unmanned airship, carrying an aerodynamic particle sizer, were conducted at heights 50-800m aloft a large lignite strip-mine Bilina in the Czechia in winter 2017/2018. There was a critical height at 350m above the mine bottom, approx. 120m above the edge of the mine, identified in the mine atmospheric boundary layer. Below the critical height, bimodal (0.6 and 8 micrometer) aerosol particle mass size distribution was recorded then suddenly changed to monomodal distribution at higher altitudes. Mass of submicron particles was constant ($15\mu\text{gm}^{-3}$) up-to the critical height while significantly dropped ($5\mu\text{gm}^{-3}$) above the height. In contrast, proportionality of supermicron particle mass linearly decreased from 90% (max $\sim 6\text{mgm}^{-3}$) to 25% ($1\mu\text{gm}^{-3}$) at critical height and were constant at higher altitudes. Also, single technologies were detected as rather narrow columnar plumes up-to 80m below the critical height but the plumes were smeared and ceased at higher altitudes. This indicates rather low emission aerosol rates from the mine to neighboring environment under meteorology condition of the measurement.

ÚVOD

Znalost dynamiky prostorového rozložení částic atmosférického aerosolu v mezní vrstvě atmosféry nad velkoplošným zdrojem aerosolu umožňuje zpřesnit reálný odhad mohutnosti zdrojů znečištění ovzduší.

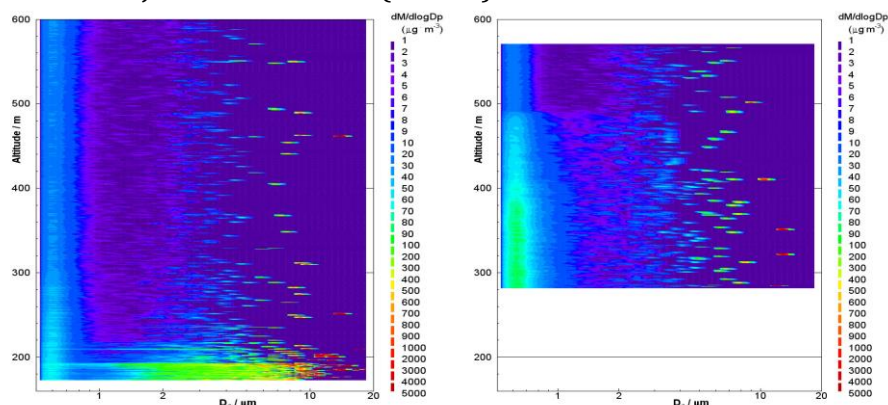
METODY MĚŘENÍ

Měření prostorového rozložení částic atmosférického aerosolu v mezní vrstvě atmosféry bylo provedeno s pomocí dálkově řízené vzducholodi s užitečným vztlakem 15kg, 10Hz GPS lokací, poháněné elektromotory s vrtulemi s proměnnou osou rotace na cestovní rychlost kolem 5ms^{-1} . Letová měření probíhala nad povrchovým lomem na hnědé uhlí Bílina (50.57281N, 13.71798E), ve výšce 40-600m nade dnem lomu s vertikální/horizontální lokalizací dat kolem 5m ve dnech 11. a 18-20.12.2017. Letová

měření zahrnovala stanovení velikostních distribucí počtu částic v rozmezí 0.5-15 μm (Aerodynamic Particle Sizer 3321, TSI) s frekvencí 1Hz.

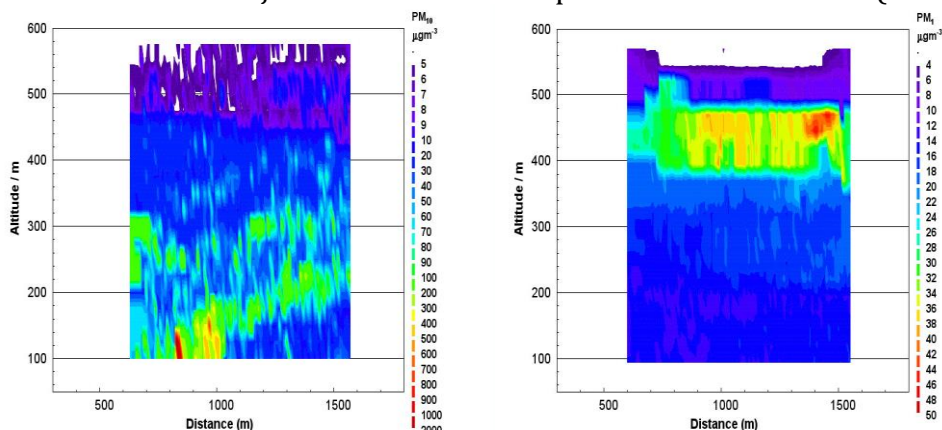
VÝSLEDKY A DISKUSE

Velikostní distribuci hmotnosti v blízkosti těžebních technologií dominují hrubé částice (MMD=8.3 μm), celkové koncentrace dosahují $\sim 6\text{mgm}^{-3}$ a exponenciálně klesají s výškou. Nad volnou plochou dominují submikronové částice (MMD=0.6 μm) a celkové koncentrace hmotnosti jsou řádově nižší (Obr. 1).



Obrázek 1. Vertikální profil velikostních distribucí aerosolu nad povrchem lomu s rýpadlem (vlevo) a bez rýpadla (vpravo)

Podobně, ve vertikálním profilu vedeném podélně nad dnem lomu dosahují koncentrace PM_{10} (MMD=8 μm) maxima nejbližší k poháněcí stanici. Naopak, maxima PM_1 ve výšce cca 300m indikují emise z lokálních topenišť v blízkosti lomu (Obr.2).



Obrázek 2. Vertikální profil koncentrací PM_{10} (vlevo) a PM_1 (vpravo) nade dnem lomu

ZÁVĚRY

Z analýzy dynamiky vertikálních profilů velikostních distribucí aerosolových částic vyplývá, že těžební technologie jsou zdrojem hrubého aerosolu s omezeným rozptylem a že významný podíl na koncentraci PM_1 v ovzduší lomu mají zdroje aerosolu mimo lom.

PODĚKOVÁNÍ

Studie byla podpořena granty číslo P503/12/G147 GAČR a TH02030238 TAČR.

RESPONSE OF AEROSOL CONCENTRATIONS TO THE DAILY ATMOSPHERIC BOUNDARY LAYER VARIABILITY AT THE NATIONAL ATMOSPHERIC OBSERVATORY KOŠETICE

Adéla HOLUBOVÁ ŠMEJKALOVÁ^{1,2,3}, Naděžda ZÍKOVÁ^{2,4}, Vladimír ŽDÍMAL⁴, Kateřina KOMÍNKOVÁ³, Ivan HOLOUBEK³

¹Czech Hydrometeorological Institute, Prague, Czech Republic, adela.holubova@chmi.cz

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

³Global Change Research Institute, CAS, Brno, Czech Republic

⁴Institute of Chemical Process Fundamentals, CAS, Prague, Czech Republic

Keywords: Atmospheric boundary layer, Aerosol total number concentrations, Polynomial regression

INTRODUCTION

The atmospheric boundary layer (ABL) is the part of the troposphere directly influenced by the properties of the Earth's surface. The ABL thickness reaches from hundreds of meters to a few kilometres. The daily cycle of the ABL height is primarily result of interaction between incoming solar radiation and Earth's surface heat fluxes because a turbulent motion is dominant in this layer. Air pollutants are generally emitted from surface and their measured concentrations are also influenced by dilution of the atmosphere, or ABL thickness (Quan et al. 2013, Stull 2003).

This study is focused on the linkage between the diurnal ABL height evolution and aerosol particle number concentrations.

MEASUREMENT AND METHODS

Evaluated data were recorded at National Atmospheric Observatory Košetice (NAOK – 49°34'24"N, 15°4'49"E, 534 m a. s. l.) located in the NW part of the Vysočina Region. NAOK is equipped by a wide range of modern instrumentation intended for measurement of selected gaseous pollutants concentrations, atmospheric aerosol properties and meteorological conditions. Within this study data recorded by Scanning mobility particle sizer (SMPS – IFT TROPOS) and Ceilometer (Vaisala - CL51) in 2016 were evaluated. SMPS measures particle number size distribution over size range 10–800 nm. Ceilometer uses a pulsed diode laser-LIDAR (Light Detection And Ranging) technology. Laser pulses (wavelength of 910 nm) sent out in a vertical direction are scattered at particles in the atmosphere and the backscattered light is detected (Wagner and Schäfer 2015, Lotteraner and Piringer 2016).

Ceilometer data processing method is based on the method published by Lotteraner and Piringer 2016. The instrument output contains three aerosol-layer heights and three cloud-base heights. Firstly, the lowest aerosol-layer from instrument output was defined as the height of mixing layer (part of the ABL). Secondly, last two aerosol-layers were used to determine the height of ABL. Default data time resolution of 16 s was converted to 5 minutes intervals and then data were smoothed by the Local Polynomial Regression Fitting method (Lotteraner and Piringer 2016, Cleveland et. al 1992).

RESULTS AND CONCLUSIONS

More and less diluted conditions of the atmosphere were determined by splitting time series of the mixing layer height into two groups – above and below daily median value (665 m). The diurnal variation of the ABL is well pronounced under more diluted conditions. Mixing layer started increase after 6 AM and after reaching maximum value (1500 m) around 4 PM, decreased to initial height of 750 m. Boundary layer had the same evolution. In contrast, the total number concentrations (TNC) had opposite daily development under these conditions. The rising height of the ABL was followed by a drop of TNC due to the dilution (Fig 1 a). More or less constant height of the boundary layer and TNC is typical for less diluted conditions. Although the increase in TNC after the ABL height decrease in the afternoon is also visible (Fig 1.b).

These first results confirm aerosol number concentrations response to different dilution conditions caused by ABL thickness changes.

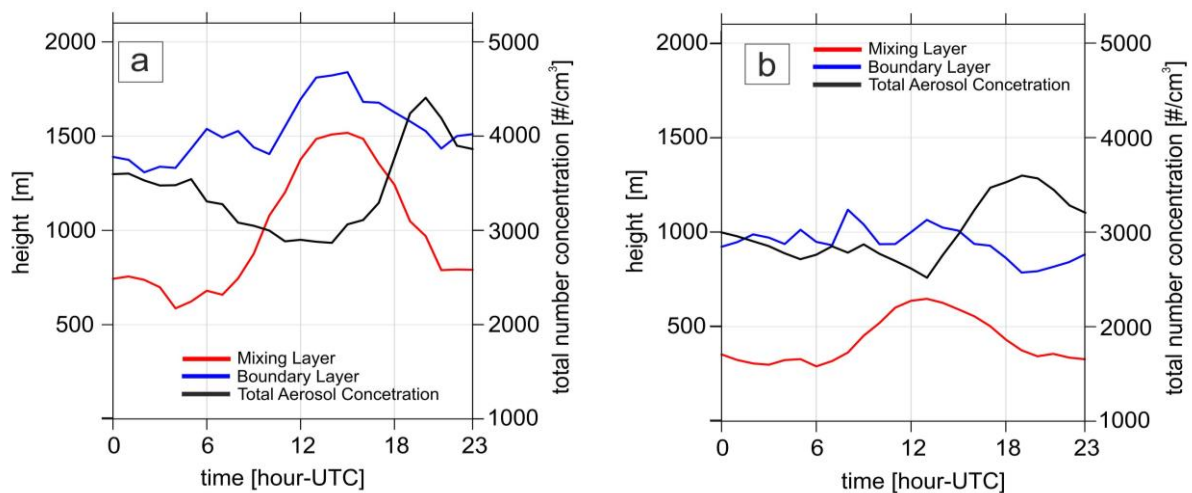


Fig. 1: Daily evolution of the ABL and TNC above (a) and below (b) daily median of mixing layer height in 2016.

ACKNOWLEDGEMENT

This work was supported by Ministry of Education, Youth and Sports of the Czech Republic within project for support of national research infrastructure ACTRIS – participation of the Czech Republic (ACTRIS-CZ - LM2015037).

REFERENCES

- Cleveland, W. S., E. Grosse, and W. M. Shyu. Statistical Models in S, Chapter 8: Local regression models. *Wadsworth & Brooks, Cole* (1992).
- Quan, J., et al. Evolution of planetary boundary layer under different weather conditions, and its impact on aerosol concentrations. *Particuology* 11.1: 34-40, (2013).
- Lotteraner, C. and M. Piringer. Mixing-height time series from operational ceilometer aerosol-layer heights. *Boundary-layer meteorology* 161.2: 265-287, (2016).
- Stull, R. B. An introduction to boundary layer meteorology. Vol. 13. *Springer Science & Business Media* (2012).
- Wagner, P., and K. Schäfer. Influence of mixing layer height on air pollutant concentrations in an urban street canyon. *Urban climate* 22: 64-79, (2017).

BLACK SHEEP - DETECTING POLLUTING VEHICLES ON THE ROAD USING ROADSIDE PARTICLE MEASUREMENT

Jan SKÁCEL¹, Michal VOJTÍŠEK¹, Vít BERÁNEK¹, Martin PECHOUT²

¹ Czech Technical University in Prague, Czech Republic,
{jan.skacel, michal.vojtisek, vit.beranek}@fs.cvut.cz

² Czech University of Life Sciences, Prague, Czech Republic, pechout@tf.czu.cz

Keywords: Vehicle emissions, Diesel, Particulate matter, DPF, Remote sensing

INTRODUCTION

Automotive emissions have been environmental and health issue since mass expansion of internal combustion engine. In the past, the challenge has been to develop technology that would make engines clean. Today efficient and affordable aftertreatment technology is available. Challenge remains to secure in use performance as low durability, poor maintenance or deliberate tempering with aftertreatment results in much higher real world emissions compared to nominal values.

Most harmful pollutant for human health is fine particle air pollution (PM_{2.5}), causing almost 430.000 premature deaths in Europe each year and 4.2 million globally (WHO 2016, EEA 2018). Key contributor to PM_{2.5} in urban areas is diesel engine. Despite strict regulation since 2011 EURO 5b that induced use of diesel particulate filters (DPF) for all new diesel vehicles, PM_{2.5} levels do not show notable reduction in many cities across Europe, including Prague (CHMI, 2017). Poor air quality leads some cities to extreme measures like limiting or banning vehicles entering them.

Periodic technical inspection (PTI) proves to be largely ineffective due to mild test procedures, obsolete instrumentation, relaxed limits and ways to circumvent it (Kadijk et al. 2017).

Goal of our research is to evaluate air pollution from real life traffic and contribution of individual vehicles to particulate matter pollution. Additionally, assess vehicle compliance by comparing measured emission trace with technical data for given vehicle.

EXPERIMENTAL SETUP

Roadside extractive sampling of exhaust plume of passing vehicle is used as a remote sensing tool to detect high emitters, see Fig. 1. Fast response high frequency analyzers were used to measure particulate mass (PM) by EEPs from TSI, particulate number (PN) by Micro soot sensor from AVL and gaseous emissions - CO₂, CO and NO_x using FTIR. CO₂ was used to determine specific particle emissions per liter fuel and per km travelled – together with fuel consumption data for a given vehicle.

In order to assess whether the vehicle emission trace is normal or suspicious, technical data for each vehicle are needed. For that vehicle number plate is also recorded and based on it vehicle technical data retrieved from the registry. Emission trace is then compared to nominal technical based on emission norm, year of manufacture and fuel type. It is assumed that all CO₂ measured is generated by fuel combustion and that all species, gaseous and aerosol, from given source reach the

sampling probe at the same time. Fuel consumption is taken as the average value for given vehicle from vehicle registry or 5kg(~6l)/100km when not known.

It is acknowledged that no direct comparison can be made between this roadside measurement and emission limits given by norms, as vehicle conditions vary and are not directly comparable to laboratory tests specified by the vehicle emission regulation. However, some conclusions can be made and suspected vehicles identified - for example vehicles that should have DPF but it does not seem operational could be identified.

Initial study was conducted in Prague in October 2017 in two locations –ramp to Hlávkův most and ramp from Povltavská to V Holešovičkách. Additional study was conducted in May 2018 in cooperation with Police and Ministry of Transportation. In this second study the roadside measurement described above was used to pre-select high emitting vehicles for further police roadside technical inspection with Police to confirm the suspicion. This part of the study is not covered here.



Fig. 1: Pre-selection of passing vehicles using remote sensing – exhaust plume roadside sampling

RESULTS AND CONCLUSIONS

Over the two-week campaign more than 25000 vehicles were recorded by camera, their registration plates machine recognized and technical data for these vehicles retrieved from the vehicle registry. Large dataset of dynamic vehicle fleet (those actually on the road, regardless on which county they are registered and/or whether they are in use) on the streets of Prague with technical data was assembled. Key finding is that Prague has large number of diesel powered vehicles – 2/3 compared to 1/3 of gasoline. Good news is that half of them are newer vehicles equipped with DPF. Hence on the road is 1/3 non-DPF diesel, 1/3 DPF diesel and 1/3 gasoline.

Vehicle emission analysis requires measured data - time series - to be segmented and assigned to the corresponding passing vehicle. Unfortunately, this fundamental task appears to be the key challenge and limitation of this method. Despite fast response analyzers (5-10Hz) and time synchronization of cameras, emission and other equipment, variability in time delay between vehicle passing the sampling probe inlet and an analyzer actually detecting it varied greatly, up to ± 2 s. This was governed by combination of unknown and uncontrollable factors like distance from vehicle to probe

inlet, tailpipe location on the vehicle, turbulence behind the vehicle depending on its speed and whether it is isolated one or string of vehicles. There are probably other factors too. Crucially, in both measurement locations traffic is mostly heavy with vehicle intervals often only 1-2s. To complicate things further still, due to technical restrictions the camera capturing the passing vehicles did not point to the inlet of the sampling line, except for a brief period in the initial setup trials. Distance between probe inlet and camera capture point was only 10-15 meters. However, given variable vehicle speed, that resulted in additional ± 1 s variation in sampling delay. Unfortunately, that rendered most of the emission data unusable. Therefore, emission data for only about 2000 vehicles could be assigned to a particular vehicle, still with much human data processing. Additional obstacle was detection limit of both FTIR and aerosol analyzers. Only 496 vehicles (25%) generated measurable emission trace. The rest was too diluted or had concentrations below the detection limit.

Key finding from the analyzed data is very uneven distribution of emission contribution: 5% highest polluters generate 50% of particulate emissions, both PN and PM, see cumulative distribution of the particulate emissions based on number of vehicles on Fig 2.

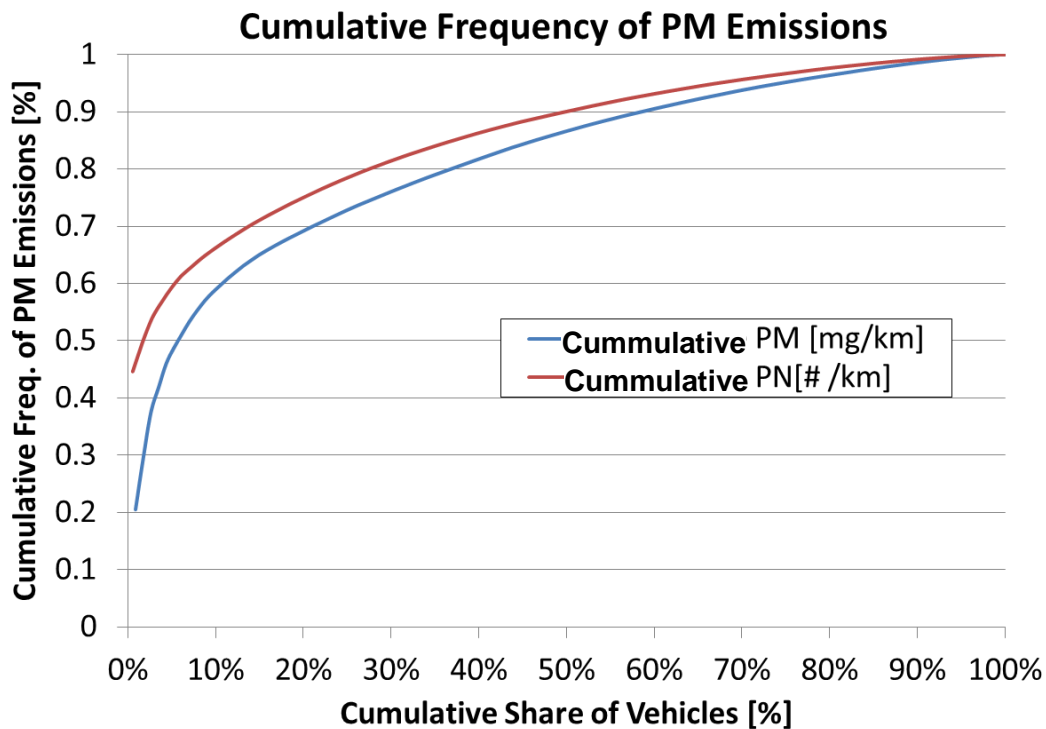


Fig. 2: Cumulative contribution of roadside measured vehicles to PM and PN emissions

Similar conclusion can be drawn from particulate emissions generated per km travelled. By combining fuel consumption for each vehicle from registry and specific emission trace per 1l fuel, emissions per km were derived, see Fig. 3. It is clear that extreme polluters offset the overall result. It is also noticeable that most of them are older vehicles without DPF. Emission limits for Euro standards are shown for reference. No direct comparison with the measured data can be made as the limits are linked to specific drive cycle under laboratory conditions.

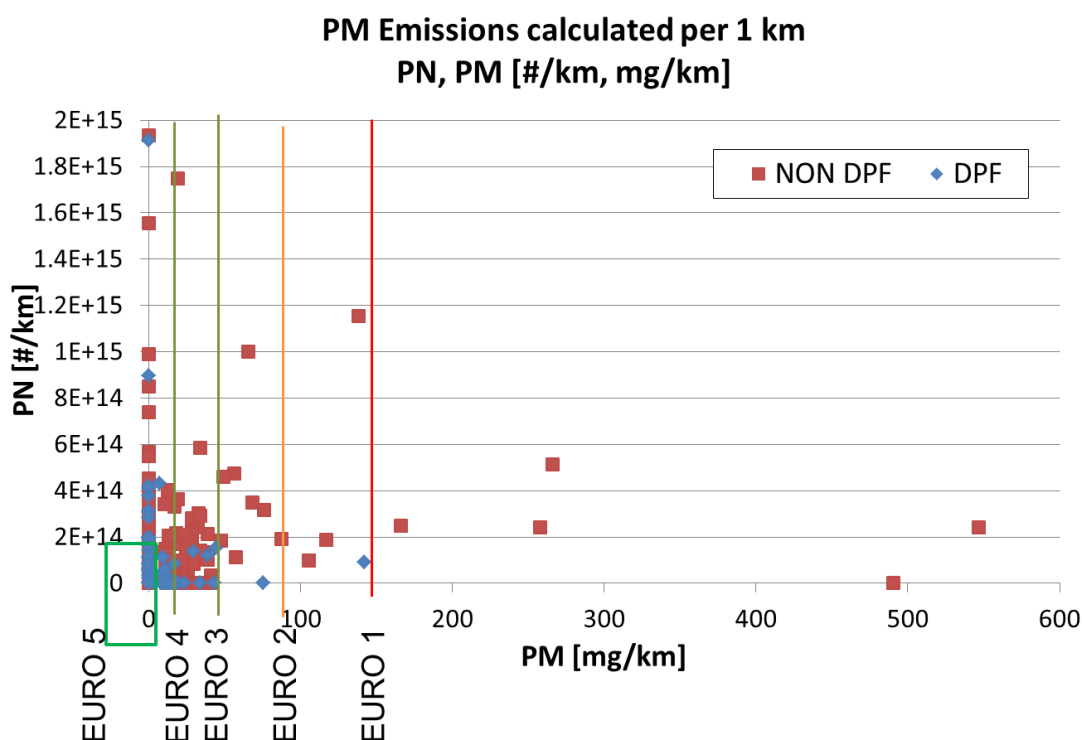


Fig. 3: Specific PM and PN emissions – combining measured data and fuel consumption

From the above results it is apparent that efficient air pollution improvement measure would affect small percentage of vehicles that would have to be fixed or kept off the road. Most of these extreme polluters are older vehicles in bad technical condition.

As for the sampling method, key challenge appears to be matching vehicle and emission trace due to high frequency of passing vehicles and variability in sampling delay. Further development of the roadside sampling method is needed and/or lower, well controlled traffic density is needed – e.g. 1 vehicle every 5s maximum.

ACKNOWLEDGEMENT

This work was funded in part by the project NPU LO1311 and the purchase of analytical equipment by project CZ.1.05/2.1.00/19.04.08, both funded by the Czech Ministry of Education, Youth and Sports. The pilot study in Prague was funded by the City of Prague. Support is gratefully acknowledged.

REFERENCES

- World Health Organization - Ambient air pollution: A global assessment of exposure and burden of disease, ISBN 978 92 4 1511353, maps & databases, (2016)
- European Environment Agency, Air quality in Europe — 2017 report, Report No 13/2017 ISSN 1977-8449 (2017)
- Czech Hydrometeorological Institute, annual graphs 2016, section V.1.1 “Air quality in the agglomeration of Prague“, Fig. V1.3. (2017)
- G. Kadijk, M. Elstgeest, N.E. Ligterink, P.J. van der Mark, Investigation into a Periodic Technical Inspection (PTI) test method to check for presence and proper functioning of Diesel Particulate Filters in light-duty diesel vehicles, *TNO report R10530*, (2017)

SLOŽENÍ PRACHOVÝCH ČÁSTIC V EMISÍCH ZE SPALOVÁNÍ UHLÍ V RŮZNÝCH TYPECH KOTLŮ POUŽÍVANÝCH PRO VYTÁPĚNÍ DOMÁCNOSTÍ

Kamil KŘŮMAL¹, Pavel MIKUŠKA¹, Jiří HORÁK², František HOPAN²

¹ Ústav analytické chemie AV ČR, v. v. i., Veveří 97, 602 00 Brno, krumal@iach.cz

² VŠB – Technická univerzita Ostrava, Výzkumné energetické centrum, 17. listopadu 15/2172, Ostrava-Poruba

Klíčová slova: Domovní vytápění, Spalování uhlí, Polycyklické aromatické uhlovodíky

SUMMARY

Organic compounds (polycyclic aromatic hydrocarbons, alkanes) and organic markers (hopanes) used for the identification of aerosol emission sources were measured in emissions from the combustion of hard and brown coal. Coal was combusted in different boilers used for residential heating in the Czech Republic, i.e., overfire boiler, boiler with down-draft combustion and automatic boiler. Emission factors of particles and all measured organic compounds were the highest from the combustion of fuels in the oldest overfire boiler.

ÚVOD

Jedním z hlavních zdrojů prachových (aerosolových) částic v ovzduší jsou spalovací procesy. Významnými zástupci těchto zdrojů jsou malá spalovací zařízení (MSZ) používaná k vytápění domácností během zimního období. Problémem MSZ je nízká výška komínů, která způsobuje hromadění prachových částic v dýchací zóně obyvatel měst a obcí. Tato zařízení také nemají žádné čištění spalin (filtry) a neplatí pro ně obdobné kontrolní a regulační mechanismy jako pro velké zdroje znečišťování ovzduší. Vysoká koncentrace prachových částic v ovzduší ovlivňuje lidské zdraví. Škodlivost prachových částic souvisí s jejich depozicí v dýchacím traktu. Hlavní cestou vstupu aerosolu do organismu jsou dýchací cesty. Hrubé částice jsou zadržovány v horních cestách dýchacích, zatímco jemné částice (PM_{2,5}) pronikají hlouběji do plic, průdušek a plicních sklípků (Křůmal a kol., 2012). Bylo potvrzeno, že dlouhodobá expozice částic snižuje obranyschopnost člověka (Brunekreef a Holgate, 2002). Prachové částice na sebe vážou toxické a karcinogenní sloučeniny, jako jsou například polycyklické aromatické uhlovodíky, polychlorované bifenyly a ostatní organochlorové sloučeniny, těžké kovy a další polutanty (Křůmal a kol., 2012), které se po depozici v plicích mohou z částic uvolňovat a pronikat do organismu.

Převážná část znečišťujících látek z MSZ je do ovzduší emitována během topné sezóny v zimním období. Samotná topná sezóna trvá cca 5 měsíců, takže reálný podíl MSZ na aktuálním lokálním znečištění během topné sezóny je podstatně větší než jsou uváděné průměrné roční hodnoty. Staré technologie spalování (prohořivací a odhořivací kotle) jsou velmi rozšířené hlavně ve střední a východní části Evropy, což způsobuje značné znečištění ovzduší prachovými částicemi během topných sezón. Moderní spalovací zařízení (automatické kotle) produkují významně méně emisí znečišťujících látek, a proto se zvyšuje tlak na výměnu starých zařízení za nové.

METODY MĚŘENÍ

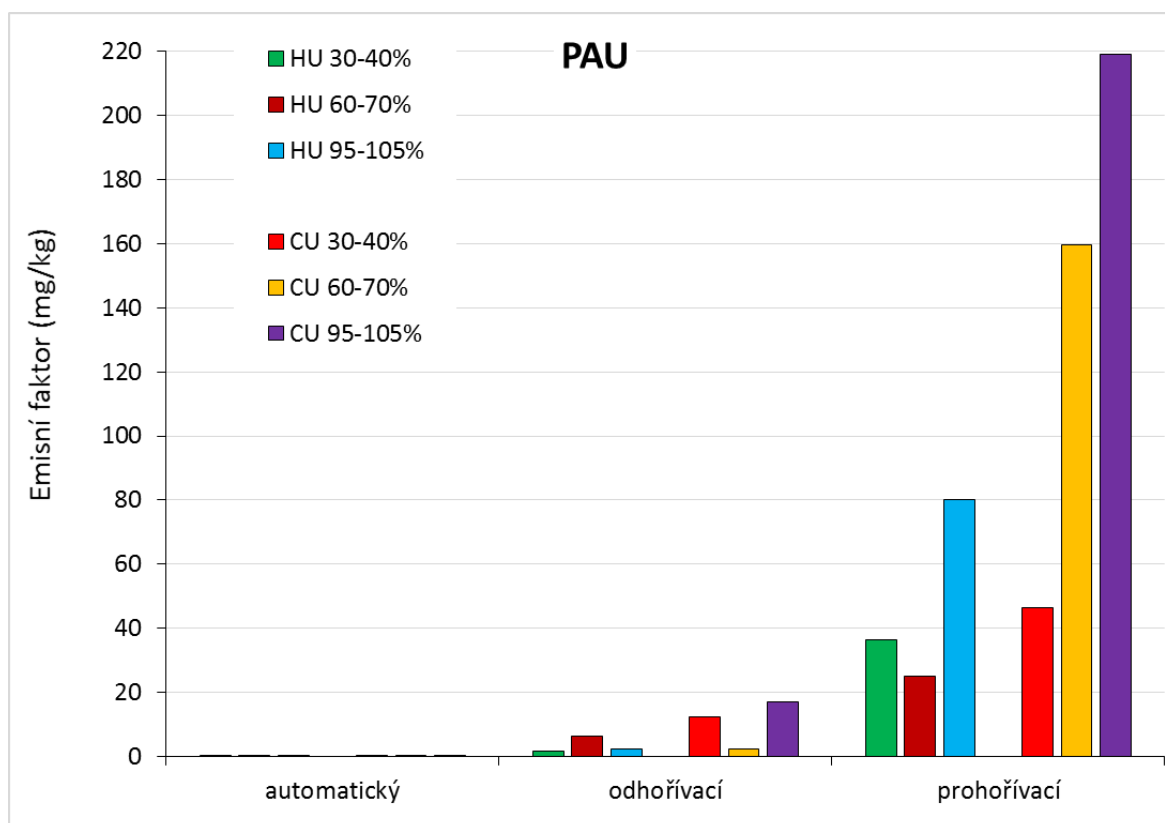
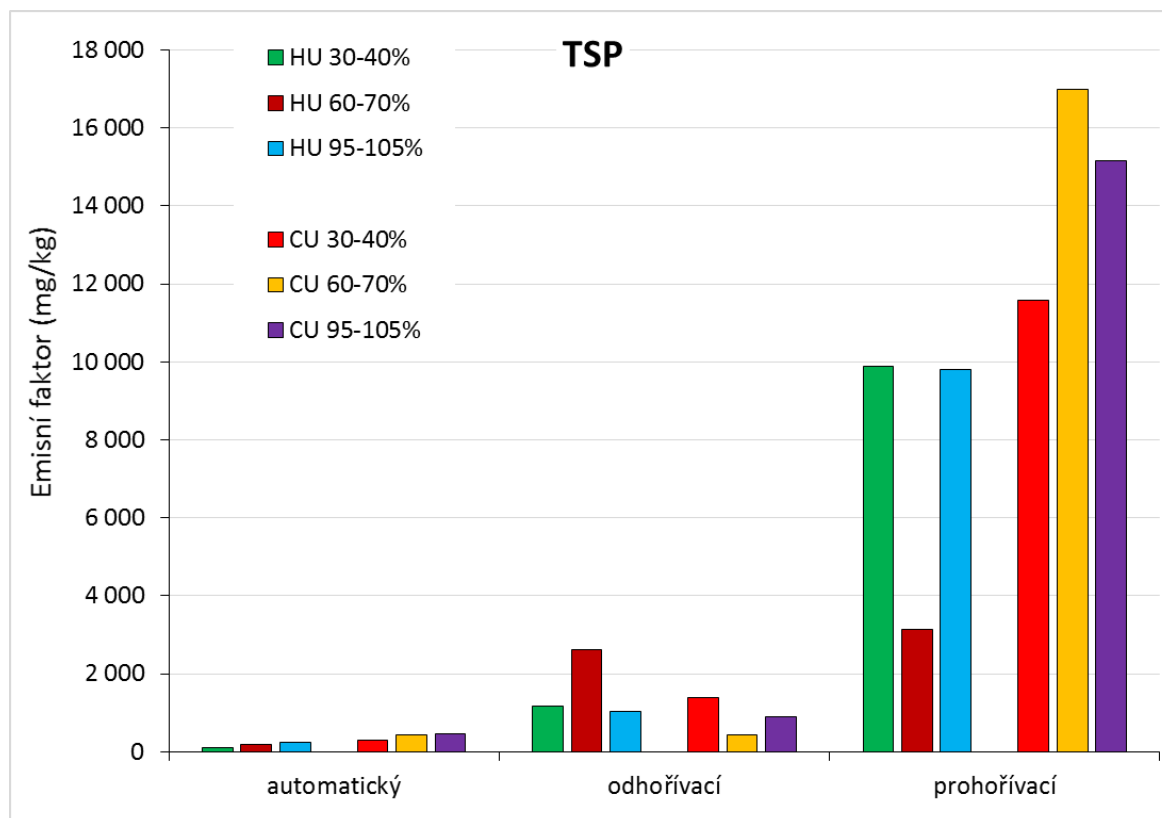
Spalovací zkoušky byly provedeny s hnědým a černým uhlím, v odlišných typech spalovacích zařízení a za odlišných podmínek spalování (jmenovitý a snížený výkon). Použité spalovací zařízení představovaly jak zástupce starých konstrukčních řešení (prohořivací a odhořivací kotle), tak také moderní spalovací zařízení (automatické kotle). Spalovací zkoušky byly provedeny za použití standardizovaných postupů (EN 303-5). Spaliny byly z kotlů odvedeny izolovaným komínem (dle standardních požadavků) k ředicímu tunelu. Ředicí poměr byl stanoven dle očekávaného množství spalin. Odběr vzorků spalin pro následné analýzy byl realizován v ředicím tunelu. Spaliny (TSP frakce) byly odebírány izokineticky na křemenné filtry, které byly podrobeny analýzám organických sloučenin, včetně toxických a karcinogenních polycyklických aromatických uhlovodíků (PAU), a vybraných molekulových organických markerů (hopany), pomocí kterých lze identifikovat emisní zdroje v městském aerosolu.

Ve vzorcích (křemenné filtry) byly kromě hopanů a PAU analyzovány i alkany. Extrakce filtrů probíhaly směsí hexan/dichlormethan (1:1 v/v). Extrakty byly po frakcionaci analyzovány pomocí GC-MS (Křůmal a kol., 2013; Mikuška a kol., 2015).

VÝSLEDKY A DISKUSE

Emisní faktory částic (TSP) a organických sloučenin byly mnohem vyšší (Obr. 1) při spalování ve starých typech kotlů než v moderních typech pro obě spalovaná paliva, tj. hnědé uhlí a černé uhlí. Nejvyšší emise částic byly ze spalování hnědého (až 9 872 mg/kg) a černého uhlí (až 17 001 mg/kg), především v konstrukčně nejstarším kotli (prohořivacím). Naopak emisní faktory částic z automatického kotle byly nejnižší (97 – 468 mg/kg) a koncentrace mnoha organických sloučenin byly pod limitem detekce analytické metody. Důvodem tohoto rozdílu je jiný způsob přikládání paliva, odlišná konstrukce kotle a odlišný způsob spalování paliva. U automatického kotle je spalování plynulé, protože palivo je v menších dávkách přidáváno automaticky pomocí dopravníku paliva několikrát za minutu. Suma koncentrací všech analyzovaných sloučenin (PAU, hopany, alkany) tvořila až 2 % hmotnosti TSP. Suma emisních faktorů pro PAU se pohybovala mezi 0,001 a 219 mg/kg a pro alkany mezi 0,009 a 115 mg/kg v závislosti na použitém kotli a palivu. Sumy emisních faktorů hopanů (organických markerů pro spalování uhlí) byly mnohem nižší, tj. 0,001 – 7 mg/kg.

Naše pozornost byla zaměřena především na analýzu organických markerů a následné stanovení diagnostických poměrů, které slouží jako pomocné identifikátory emisních zdrojů částic v ovzduší. Diagnostické poměry pro hopany (tzv. homohopanový index) byly přibližně shodné s hodnotami uvedenými v literatuře. Diagnostické poměry pro alkany a především pro PAU byly naopak hodně odlišné od údajů v literatuře. PAU vznikají především při nedokonalém spalování organického materiálu. Všechny poměry uváděné v literatuře jsou výsledkem spalování paliv v kamnech a krbech s dostatkem vzduchu (dokonalé hoření). Cílem našich experimentů bylo přiblížit se reálným emisím z domácností, proto bylo palivo spalováno v kotlích se jmenovitým a se dvěma sníženými výkony (cca 30 % a 60 %).



Obr. 1: Emisní faktory pro TSP a PAU (mg/kg) ze spalování pevných paliv (HU hnědé uhlí, CU černé uhlí) v prohořivacím, odhořivacím a automatickém kotli při různých výkonech (%).

ZÁVĚR

Nejvyšší emisní faktory byly nalezeny při spalování v nejstarších typech kotlů pro všechna paliva. Kromě stanovení toxických PAU jsme se také zaměřili na sloučeniny (markery), pomocí kterých lze určit zdroj aerosolových částic na monitorované lokalitě. Zjištěné hodnoty diagnostických poměrů lépe odráží reálné emise polutantů ze spalování hnědého a černého uhlí v domácnostech.

PODĚKOVÁNÍ

Tato práce byla podporována v programu Regionální spolupráce krajů a ústavů Akademie věd ČR v roce 2017 (R200311701), v rámci projektu MŠMT „Inovace pro efektivitu a životní prostředí – Growth“ (LO1403), 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., 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).
- Mikuška P., Křůmal K., Večeřa Z., Characterization of organic compounds in the PM2.5 aerosols in winter in an industrial urban area, *Atmospheric Environment*, 105, 97-108, (2015).

VZNIK JEMNÝCH ČÁSTIC PŘI SPALOVÁNÍ BIOMASY V LABORATORNÍCH PODMÍNKÁCH

Ján POLÁČIK¹, Kristýna HRABOVÁ², Barbora SCHÜLLEROVÁ²

¹ Fakulta strojního inženýrství, Vysoké učení technické v Brně, Jan.Polacik@vutbr.cz

² Ústav soudního inženýrství, Vysoké učení technické v Brně

Klíčová slova: Jemné částice, Bukové dřevo, SMPS, TGA

SUMMARY

This paper deals with the identification of the formation of fine particles during the temperature increase of the Beech Heartwood. The paper presents a laboratory procedure that combines the thermogravimetric analysis with detailed monitoring of the size distribution of fine particles produced. The cool aerosol stream leaving TGA enters a Scanning Mobility Particle Sizer (SMPS) where the particle size fractions are separated.

A number of particles in the particles size fractions are identified by the condensation particle counter (CPC).

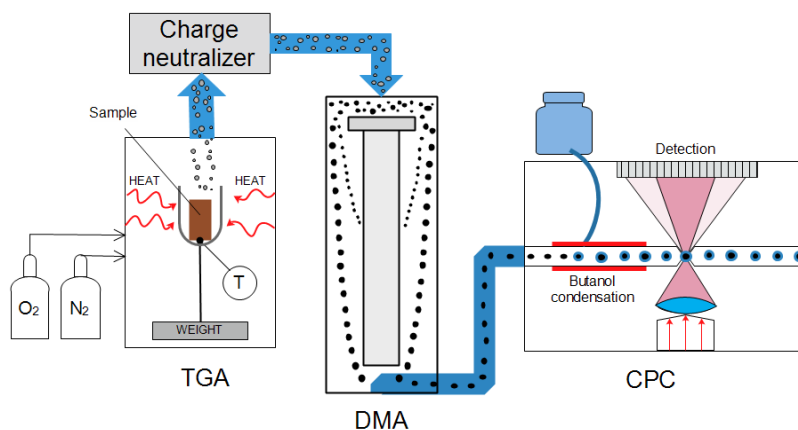
ÚVOD

Znečištění ovzduší emisemi ze spalovacích procesů jsou závažným problémem současnosti. Významný podíl na tom mají i malá spalovací zařízení. Problémová situace je navíc umocněna v případech zhoršených rozptylových podmínek v kombinaci s nízkou výškou komína a velkým množstvím uvolněných znečišťujících látek. Přestože jsou procesy spalování biomasy považovány za šetrnější, dochází i v těchto případech ke vzniku jemných částic, jejichž vznik závisí na vlastnostech paliva, chemickém složení, vlhkosti, typu spalovacího zařízení a podmínkách spalování. Klíčovými faktory pro spalování jsou čas setrvání hořlavé složky ve spalovací komoře, teplota spalování, turbulence a množství kyslíku. V současné době existuje několik přístupů, jak detekovat a vyhodnocovat množství, velikost, složení a typ jemných částic (Leskinen et al., 2014, Hovorka et al., 2015). Jemné částice uvolňované při spalování biomasy se odlišují nejen velikostí, ale i fyzikálními a chemickými vlastnostmi. Cílem tohoto příspěvku je propojit termogravimetrickou analýzu s SMPS přístrojem pro detekci jemných částic. Pochopení závislosti produkce jemných částic a hmotnostního úbytku vzorku v laboratorních podmínkách může přispět k celkovému porozumění dějů, které se odehrávají při spalování biomasy v reálných podmínkách.

METODY MĚŘENÍ

Tento laboratorní postup kombinuje termogravimetrickou analýzu a přístroj SMPS. Pod pojmem termická analýza rozumíme veškeré experimentální metody, při kterých pozorujeme změny složení a vlastností pozorovaného materiálu způsobené tepelným zatěžováním. TGA umožňuje určit teplotní intervaly, kdy docházelo ke změnám hmotnosti v souvislosti s různými procesy, jako je tepelný rozklad nebo dehydratace daného vzorku. Během měření přístroj TGA monitoruje hmotnost vzorku ovlivněného

teplem a identifikuje jeho ztrátu. Měření bylo provedeno s využitím zařízení TGA NETZCH - Jupiter F3. Výsledkem měření je TGA křivka znázorňující změnu hmotnosti v závislosti na teplotě vzorku. Plynné složky tepelně ovlivněného vzorku jsou rozptýlené v testované atmosféře. Proud aerosolu vstupuje do SMPS (Scanning Mobility Particle Sizer), kde dochází ke třídění jemných částic na základě jejich velikosti a následně je určena jejich koncentrace. Zařízení TGA a SMPS byly navzájem propojeny elektricky vodivou silikonovou hadičkou a délce 1,5 metru. Produkce jemných částic během procesu spalování vzorků bukového dřeva byla měřena zařízením TSI-SMPS (Model 3080 - Elektrostatické klasifikátory včetně CPC 3775).



Obr. 1: Experimentální nastavení měřící aparatury- vlevo přístroj TGA a vpravo SMPS

Tab. 1: Charakteristiky bukového dřeva

Materiál	Hustota	Obsah vody	Lignin	Holocelulóza	α -celulóza	Výtažky
Bukové dřevo	730 kg/m ³	6.1%	20%	78%	50%	2%

Byli měřené 3 různé velikosti bukového dřeva označené jako S, M, L (malý, velký, střední). Detailní rozměry jsou popsány v tabulce 2. Porovnána byla jejich tepelná dekompozice, rychlost hoření, úbytek hmotnosti a produkce částic do 1 μ m. Experimentální měření probíhalo ve dvou různých atmosférách – ve vzduchu a v čisté inertní atmosféře s dusíkem.

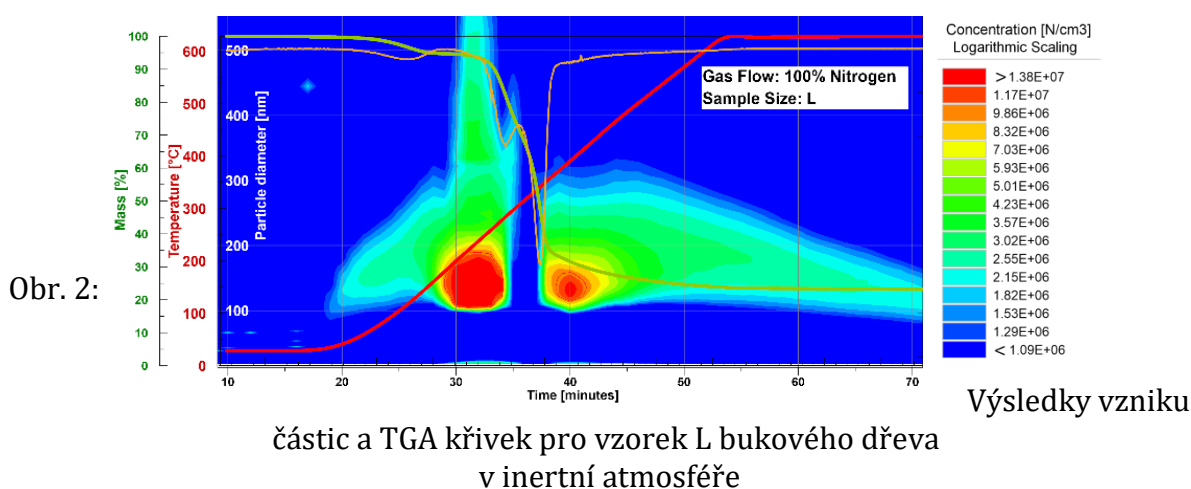
Tab. 2: Popis vzorků

Označení vzorku	Rozměr	Váha	Povrch
L (Large)	20×13×2 mm	280 mg	652
M (Medium)	20×8×2 mm	150 mg	432
S (Small)	20×3×2 mm	80 mg	180

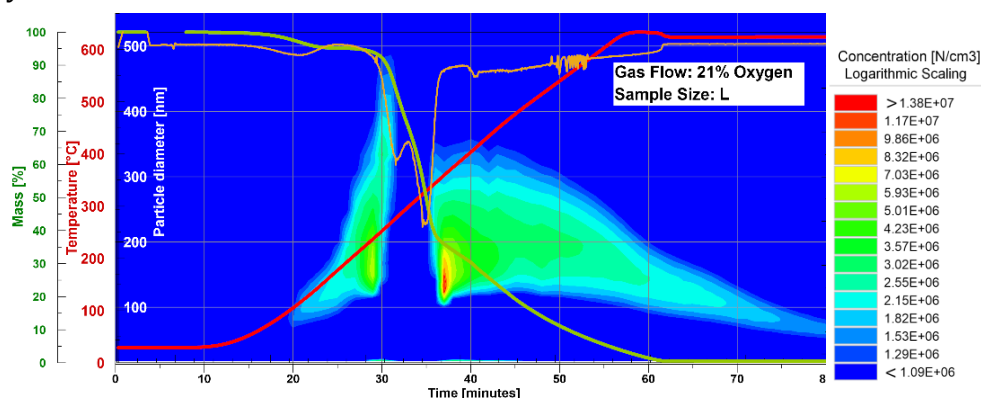
Měření jemných částic přístrojem SMPS probíhalo v minutových intervalech po celou dobu teplotního ovlivnění vzorku bukového dřeva.

VÝSLEDKY, DISKUSE

Teplotní program termogravimetru byl nastaven na dobu 1 hodina a 32 minut. Vzorek bukového dřeva byl zahříván rychlostí 10 °C za minutu na maximální teplotu 650 °C. Setrvání vzorku při této teplotě bylo 30 minut. Jak je možné vidět na obrázku 2, produkce jemných částic při tepelné dekompozici v inertní atmosféře s dusíkem začíná být významná přibližně od teploty 70 °C, což souvisí s odpařováním vlhkosti v palivě. Následně maximální produkce jemných částic byla sledována od teploty 160 °C až do teploty 250 °C. V rozmezí teplot 300 – 340 °C byl sledován náhlý pokles produkce jemných částic. Jejich významnější nárůst opět nastal od teploty 360 °C. Od této teploty dochází k posunu maxima produkce k menším velikostem částic, přibližně 160 nm.

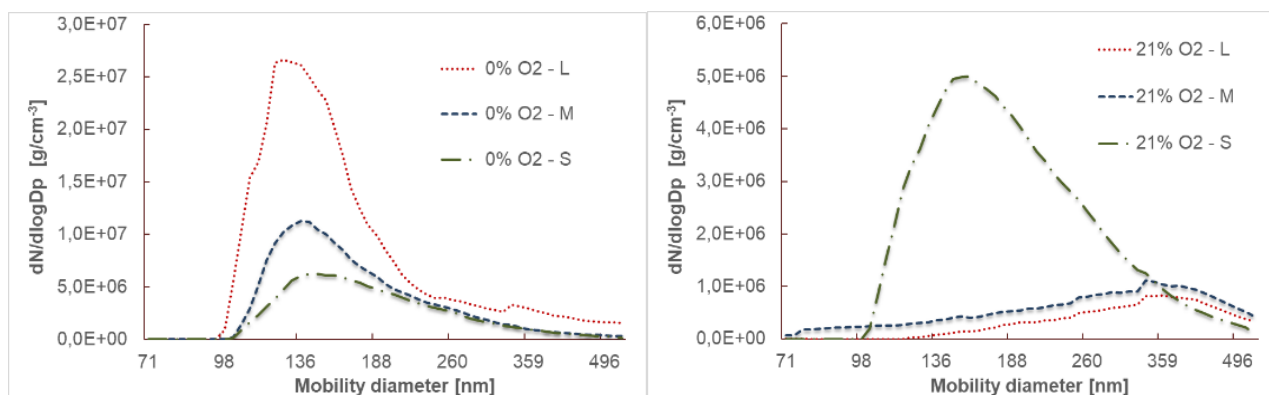


Ve vzduchu došlo v porovnání s inertní atmosférou k rychlejšímu zahoření vzorku. Významná produkce částic byla sledována při teplotě 90 °C. Při teplotách 260 - 350 °C byl sledován výrazný pokles produkce jemných částic. K zahoření vzorku, což vyplývá z poklesu hmotnosti sledované přístrojem TGA, došlo při teplotě 320 °C. Celková produkce jemných částic ve vzduchu byla menší, než je tomu v případě inertní atmosféry.



Obr. 3: Výsledky vzniku částic a TGA křivky pro vzorek L bukového dřeva ve vzduchu

Obrázek 4 znázorňuje počet jemných částic produkovaných z jednotlivých velikostí vzorků při teplotě 300 °C, množství jemných částic závisí na složení atmosféry a na velikosti (tvaru) vzorku. Zatímco v inertní atmosféře je produkce jemných částic přímo úměrná velikosti vzorku, v případě vzduchu je tomu opačně.



Obr. 4: Porovnání produkce jemných částic u vzorků různé velikosti v inertní atmosféře (vlevo) a ve vzduchu (vpravo) při teplotě 300 °C

ZÁVĚRY

Výsledky uvedeného experimentu přináší dva závěry. Prvním je výrazný pokles produkce jemných částic v rozmezí teplot 280 – 350 °C. Tento jev byl zaznamenán hlavně u větších vzorků velikosti M a L. Souvisí to tedy s velikostí a tvarem vzorku. Jedním z možných vysvětlení tohoto jevu je kondenzace spalin v silikonových hadičkách při ochlazování aerosolu. Druhým jevem je produkce jemných částic při teplotě 300 °C. Zatímco v inertní atmosféře je jejich produkce úměrně závislá na velikosti vzorku, ve vzduchu je tomu opačně. Tento jev souvisí se zahříváním vzorku, jeho tvarem a povrchem. Vyšší produkce sledovaná u vzorku velikosti S je také spojená s absencí výrazného poklesu produkce částic při teplotě okolo 300 °C. Výsledky tohoto experimentálního měření budou předmětem dalšího ověřování, aby došlo k vyloučení chyb měření způsobených případnou kondenzací ve vedení spalin do přístroje SMPS.

PODĚKOVÁNÍ

Tato práce byla finančně podporována agenturou TAČR v rámci grantu TJ01000331.

LITERATURA

- Leskinen, J., Tissari, J., Uski, O. et al. Fine particle emissions in three different combustion conditions of a wood chip-fired appliance – Particulate physico-chemical properties and induced cell dech. *Atmospheric Environment*, 86, 2014, pp. 129 – 139. Hovorka, J.,
 Pokorná, P., Hoke, P.H. et al. Wood combustion, a dominant source of winter aerosol in residential district in proximity to a large automobile factory in Central Europe, *Atmospheric Environment*, 113, 2015, pp. 98-107.

THE DISTINCTIVE CHANGES OF PARTICLES' NUMERIC CONCENTRATIONS, ARE CAUSED BY ELECTROSTATIC FLUE GASES CLEANING

Oleksandr MOLCHANOV ¹, Kamil KRPEC ¹, Jiří HORÁK ¹, František HOPAN ¹, Vladimír ŽDÍMAL ², Jaroslav SCHWARZ ²

¹ VŠB – Technical University of Ostrava, Energy Research Center, Ostrava, Czech Republic, oleksandr.molchanov@vsb.cz

² Institute of Chemical Process Fundamentals, AS CR, Prague, Czech Republic, schwarz@icpf.cas.cz

Key words: Electrostatic precipitator, Solid fuel combustion, Nucleation, Low-scale boiler

INTRODUCTION

A burning processes are always accompanied by emissions, and solid fuel combustion is believed to be the main source of dust releases. Solid fuels are predominant for using by boilers under 300 kW, which are mostly use for heating the domestic buildings and small premises in industrial and other use. It is well known, that using such boilers is inevitably involves the pollution releases, among which are emissions of oxides of carbon, nitrogen and sulfur oxides and particulate matters. After 2020 all boilers in European Union are have to be consistent with the list of ecological norms, and norm ECODESIGN is the one of them. This norm, inter alia, means that PM concentration could not exceed 40 mg/m³_N. Such legislative measures are compelling the producers to make steps to decrease boiler's pollutions. However, it is hard to achieve the desired results by optimization of burning processes only. That's why arises a need to equip the boilers with the gas cleaning units. Within this context, precipitation particulate matter with electrostatic method is one of the most perspective. Within studies to optimize the constructional and high voltages parameters of ESP, it was appeared unusual phenomenon, which has describing below.

EXPERIMENTS DESCRIPTION

Researches of electrostatic precipitation efficiency were carried out on boiler with automatic fuel feeding and alone standing ESP. The brown coal and wooden pellets were used in kinds of a fuel. Tests were conducted at 30% and 100% heating power.

Technological scheme of installed equipment is shown on Fig. 1. Thus equipment installation allows the objective assessments the values of dust concentration and corresponds to norm AS/NZS 40T3:2014 and EPA Method 5G.

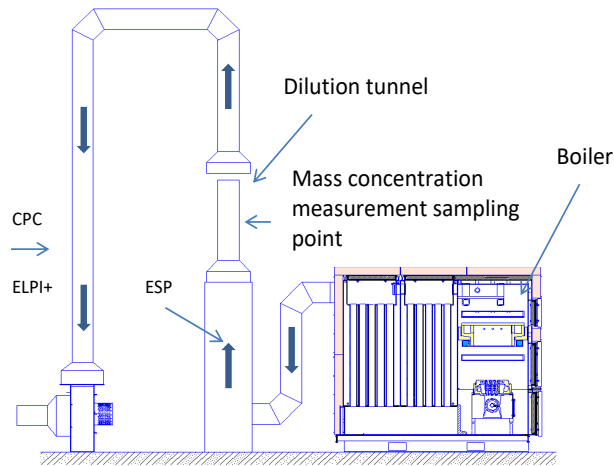


Fig. 1. Equipment installation scheme.

Tested automatic solid fuels boiler was about 107 kW heating power. Flue gases, which of the fuel burning, were tacked out by fun and subsequently sent to ESP for cleaning from ash particles.

ESP is a vertical unit, which collecting honey comb electrodes. Discharge electrodes were presented by stainless wire and were mounted coaxially to each hexagonal cell. High voltage power source provides the ESP feeding with high negative voltage with value about 12 kV. Mass concentrations were measured due gravimetric method, based on the isokinetic flue gases sampling and further filtration by pre and post weighted filters, due norms ISO 9096 and EN 132484-1. Respective sampling point was set consequently behind the ESP and samplings were provided with alternately off and on switching the ESP, thereby avoiding an influence of mechanical inertial component of dust separation. Every sampling procedure takes unless 30 minutes.

At the same time, the samples for defining the numeric dust concentration value were taking by using the ELPI+ and CPC. Because of impactor structure, ELPI®+ enables to get the values of total numeric concentration and, at once, dust particles distribution. This ability to classify particles into fractions will find further using in post-measurement chemical analyses of some particular fractions. Applied condensation particle counter (CPC) is a devise that counts particles upon their previous condensation enlarging. As the result of CPC measuring plays total numeric particles concentration.

Numeric particle concentrations measuring was held concurrently with both methods during the all experiment time.

During the experiment the wooden pellets and brown coal were used as fuels. The chemical composition of both fuels is detailed in Tab. 1.

Tab. 1 The fuels chemical composition.

Element	Designation	Content in pellets, %	Content in coal, %
Carbon	C	47,73	52,72
Hydrogen	H	6,10	4,28
Nitrogen	N	0,04	0,74
Oxygen	O	40,00	13,34
Sulphur	S	0,05	1,01
Water content	H ₂ O	6,00	22,00
Ash	A	0,39	5,9

THE EXPERIMENTS RESULTS, DISCUSSION AND CONCLUSIONS

The filters in top row with numbers 170,172,174 are belong to samples without ESP acting. The bottom row of filters (with numbers 171, 173, 175) corresponds the concentrations with flue gases were pre-cleaned by ESP. The experiments were provided under the conditions due the All samples expanded data about evaluation of ESP effectivity are given in Tab. 3.

All samples expanded data about evaluation of ESP effectivity are given in Tab. 3.

Tab. 2 The coal combustion experiment conditions

Parameter	Units	Value
Boiler power	kW	105
Type of fuel	Brown coal	
Flue gases temperature	°C	165
Flue gases quantity	m ³ N/h	122,3

Tab. 3 ESP' effectivity in coal combustion case.

Number of filter		170	171	172	173	174	175
Sampling start	h:min	10:00	10:45	11:30	12:07	12:45	13:22
Sampling end	h:min	10:30	11:15	12:00	12:37	13:15	13:52
Remark		ESP off	ESP on	ESP off	ESP on	ESP off	ESP on
Ach concentration	mg/m ³ N	37	8	35	8	34	8
ESP effectivity	%		78,4		77,1		76,5

In the background of expected mass concentration declining, the numerical particles concentrations' growing was detected. Detected by CPC total numerical particle concentration growing has its reflection in Fig. 3.

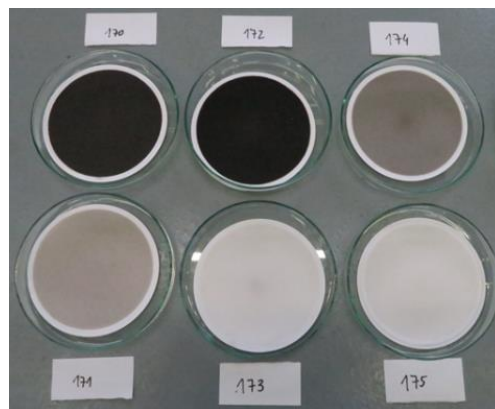


Fig. 2 Coal burning full power case samples filters.

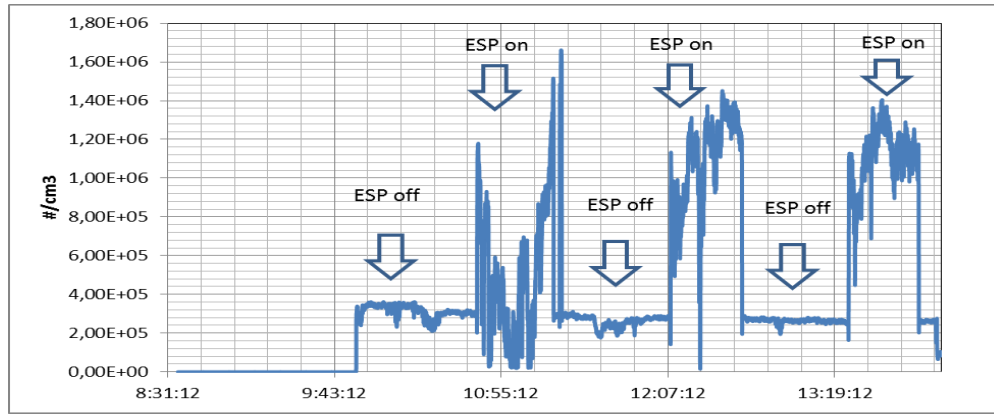


Fig. 3 The coal burned case. CPC. Total particle concentration chronological change.

Meanwhile, with the help of ELPI+ sampling, was confirmed the similar changing of particle concentration. Moreover, has been defined that total numeric concentration rising was achieved because of rising concentration of particles with diameter about 17 nm only. That effect can be viewed on the further Fig. 4. It should also be noted, that all samples were made in similar (with deviation less 5%) experiment condition, such as boiler power output, flue gases temperature, quantity and their under pressure in chimney.

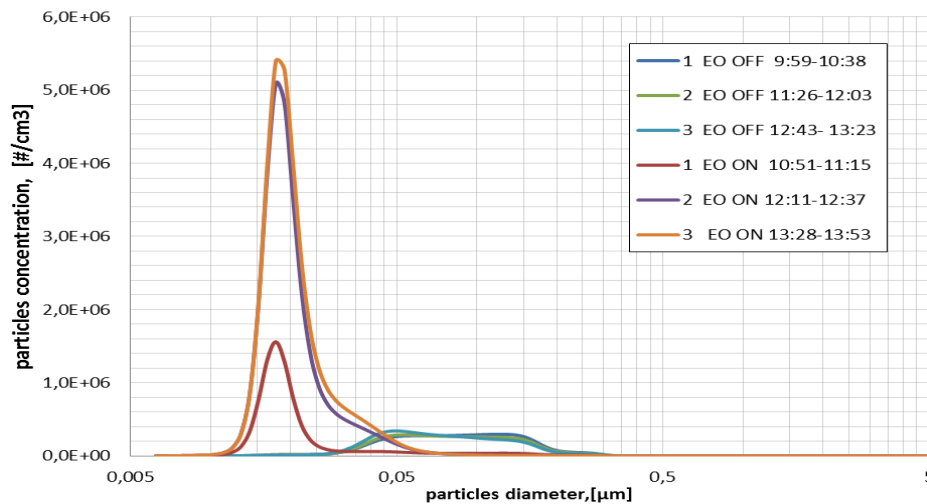


Fig. 4 The coal burned case. ELPI+. Numerical particles distributions with ESP on/off.

In case of the wooden pellets combustion, there were taken several alternately samples with off and on ESP switching. Only two samples were selected out due the stability of experiment condition. The conditions of that's case experiments are get in Tab. 4.

Tab. 4. The pellets combustion experiment conditions

Parameter	Units	Value
Boiler power	kW	100
Type of fuel	Wooden pellets	
Flue gases temperature	°C	170
Flue gases quantity	m ³ _N /h	108,3

That's case expanded ESP effectivity data in expressed with decreasing of mass concentration is summarized for those samples in Tab. 5.

Tab. 5. ESP' effectivity in pellets combustion case.

Filter's number		190	191	193	194
Sampling start	h:min	11:09	11:44	13:10	13:48
Sampling end	h:min	11:39	12:15	13:41	14:18
Remark		ESP off	ESP on	ESP off	ESP on
Ach concentration	mg/m ³ _N	21	5	19	6
ESP effectivity	%	76,2		68,4	

The accepted filters' photo is presented in Fig. 5. Filters 190 and 193 are corresponds to the ash concentration without flue gases precipitation. Filters 191 and 194 are matching to combustion gases, were precleared by ESP. The decreasing of numeric concentration distributed by fractions is presented on Fig. 6.

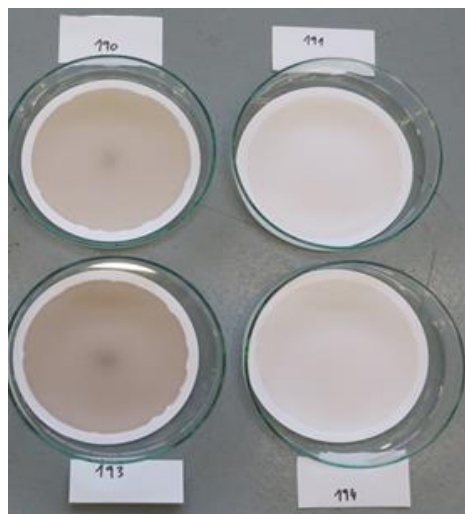


Fig. 5 Pellets combustion full power case samples filters.

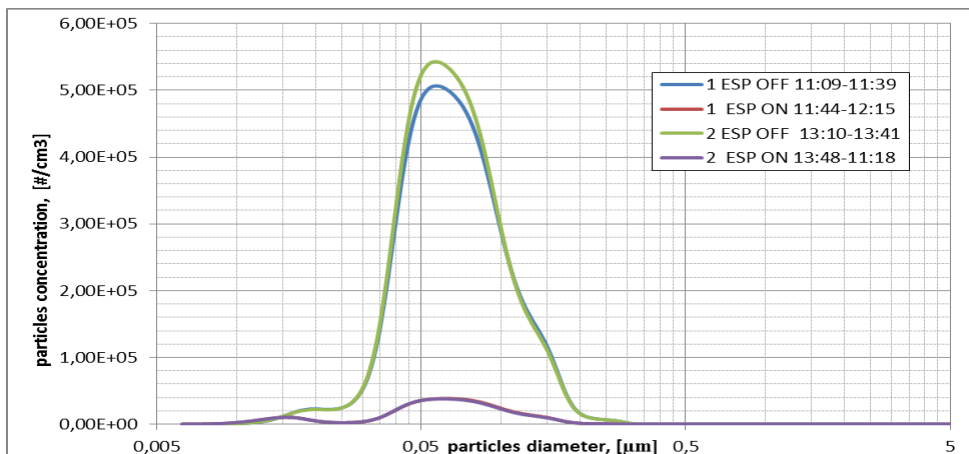


Fig. 6 The pellets combustion case. ELPI+. Numerical particles distributions with ESP on/off.

Affecting of the ESP employing on the particle numeric concentration has been carried out with two independent ways, which were based on different principles.

During the experiment has been determinate the expected numeric concentrations reduction, except uncommon behavior of fractions of 17 nm. That changing has been noticed only in cases of coal burning, and has not been accrued whilst the pellets were combusting. Meanwhile, content of ash in flue gases was has been supposedly reduced by ESP for 70-80 % in mass concentration meaning.

As a reason of that digression the nucleation of sulfur acid' particles has been suggested. The nucleation process might run under further way. As one of the secondary processes of corona discharging, the ozone formation plays. Because of its high oxidation ability, ozone quite efficiently provides an oxidation of SO₂ up to SO₃. The existence of this oxide, coupled with flue gases humidity, accuse the nucleation of H₂SO₄ drops. During the ordinary conditions of the flue gases – when the ESP is switching off – this acid drops find a condensation on a surface of suspended ash particle evenly. Thus runs the heterogenic nucleation with the ash particles as condensation nuclei. By ESP switching on, all the ash particles are precipitating with certain effectivity. The absence of sufficient particles' array leads to nucleation is becomes a homogenous. In other words, in the ESP particles are separating, but conditions in flue gases are such, that mount of particles with diameter about 17 nm are nucleating. This possibility of new acid particles nucleating must be considered in a new cleaning apparatus design, in meaning of its efficiency and ensure reliability and working life.

ACKNOWLEDGEMENT

This work was supported within the project MŠMT „Inovace pro efektivitu a životní prostředí – Growth“ (LO1403) and the project „Nízkoemisní ostroní zdroje tepla na tuhá paliva do 500 kW“ (FV20623)

REFERENCES

- ČSN EN 303-5:2013 Kotle pro ústřední vytápění – Část 5: Kotle pro ústřední vytápění na pevná paliva, s ruční a samočinnou dodávkou, o jmenovitém tepelném výkonu nejvýše 500 kW – Terminologie, požadavky, zkoušení a značení.
- Nařízení komise (EU) 2015/1189 ze dne 28. dubna 2015, kterým se provádí směrnice Evropského parlamentu a Rady 2009/125/ES, pokud jde o požadavky na ekodesign kotlů na tuhá paliva. Dostupné na: <http://eur-lex.europa.eu/legal-content/CS/TXT/PDF/?uri=CELEX:32015R1189&from=CS>
- Kolovratník M., Hruby J., Zdimal V., Bartos O., Jiricek I., Moravec P., Zikova N.: Nanoparticles Found in Superheated Steam: A Quantitative Analysis of Possible Heterogeneous Condensation Nuclei. (Eng) Proc. Inst. Mech. Eng. Part A-J. *Power Energy* 228(2), 186-193 (2014).
- Škrabalová L., Brus D., Antilla T., Zdimal V., Lihavainen H.: Growth of Sulphuric Acid Nanoparticles Under Wet and Dry Conditions. (Eng) *Atmos. Chem. Phys.* 14(12), 6461-6475 (2014).

OXIDAČNÍ POTENCIÁL ATMOSFÉRICKÉHO AEROSOLU JAKO INDIKÁTOR TVORBY ROS

Hana BARBOŘÍKOVÁ^{1,2}, Pavel MIKUŠKA², Jitka HEGROVÁ³, Jozef KRAJČOVIČ¹

¹ Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Chemie a technologie ochrany životního prostředí, Brno, Česká Republika, xcarborikovah@fch.vut.cz

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

³ Centrum dopravního výzkumu, v. v. i., Divize dopravní infrastruktury a životního prostředí, Brno, Česká Republika

Klíčová slova: Aerosol, Oxidační potenciál, Kovy, Dithiothreitol

SUMMARY

Numerous studies suggested that large number of particulate matter (PM) health effect could result from the oxidative potential of aerosol particles. The oxidative potential, defined as a measure of capacity of PM to oxidize target molecule, has been proposed as a metric that is related to biological responses to PM exposures. For determination of the particulate matter oxidative potential are currently used different assays. The aim of this study was to determine the total metal concentration in PM₁ and PM_{2,5} aerosol in winter and spring period and investigate role of metals in oxidative potential of particulate matter.

ÚVOD

Aerosolové částice (PM, Particulate Matter) suspendované v atmosféře obsahují mimo jiné sloučeniny i toxické kovy, které mohou do lidského organismu vstupovat prostřednictvím inhalace a způsobit vážné zdravotní potíže. Rozpustné přechodné kovy adsorbované na PM mohou vytvářet reaktivní kyslíkaté sloučeniny (ROS, Reactive Oxygen Species), což jsou volné radikály vytvořené z molekuly kyslíku obsahující nepárový elektron, a sloučeniny kyslíku, ze kterých mohou radikály vznikat. Pokud koncentrace ROS přesáhne koncentraci antioxidantů k jejich neutralizaci, může docházet k oxidaci dalších buněčných složek. Míra schopnosti PM oxidovat určité molekuly (tzv. oxidační potenciál) je indikátorem tvorby ROS a potencionálních škodlivých účinků PM na zdraví (Charrier a kol. 2012).

METODY MĚŘENÍ

PM₁ a PM_{2,5} aerosol byl paralelně vzorkován pomocí velkoobjemových vzorkovačů DHA-80 a DHA-77 (Digitel, průtok vzduchu 30 m³/h) na nitrocelulóзовé filtry (průměr 150 mm, porozita 3 μm, Sartorius) ve 48 hodinových intervalech v zimním (12. 2. – 1. 3. 2018) a jarním (18. 4. – 2. 5. 2018) období.

Hmotnostní koncentrace aerosolů byla určena gravimetricky na základě rozdílu hmotnosti filtrů před a po expozici.

Filtry s navzorkovanými aerosoly byly rozstříhány na 4 části. První část filtru byla rozložena v kyselině dusičné využitím mikrovlnného rozkladu (UltraWAVE, Milestone) a

extrakt byl analyzován na celkový obsah jednotlivých kovů pomocí ICP-MS s trojitým kvadrupólem (ICP-MS 8800, Agilent).

Vliv kovů na oxidaci dithiothreitolu (DTT) byl studován pomocí standardních roztoků kovů. Standard kovu byl inkubován při 37 °C s DTT (100 μM) v 0.1M fosfátovém pufru o pH 7,4 (celkový objem 1 ml) po dobu od 15 do 90 minut. Ve stanovený čas byl do inkubační směsi přidán 1 ml 10% trichloroctové kyseliny. Po promíchání bylo 0,5 ml směsi odebráno a smícháno s 25 μl kyseliny 5,5'-dithiobis-2-nitrobenzoové a 1 ml 0,4 M Tris-HCl (pH 8,9) obsahující 20 mM EDTA. Úbytek DTT byl měřen spektrofotometricky pomocí UV-VIS spektrofotometru (DU 520, Beckman) při vlnové délce 412 nm (Cho a kol., 2005).

VÝSLEDKY A ZÁVĚR

Průměrná hmotnostní koncentrace PM₁ aerosolu v zimním období (21,9 μg/m³) byla téměř 2x vyšší než v jarním období (11,5 μg/m³). U PM_{2.5} byl pozorován podobný trend: průměrná koncentrace v zimním období 30,4 μg/m³, v jarním období 16,0 μg/m³.

Částice městského aerosolu ve frakci PM₁ a PM_{2.5} byly analyzovány na obsah 21 prvků (Cu, Pb, Cd, Mn, Fe, Cr, V, Co, Na, K, Al, Ca, Ni, Ti, Sr, As, Se, Mo, Sn, Sb, Ba). Koncentrace většiny kovů byla v PM₁ i PM_{2.5} aerosolu v zimním období větší než v jarním. Chemické složení aerosolu je variabilní a je závislé na zdrojích znečišťujících ovzduší a meteorologických podmínkách.

Dosud byl změřen úbytek DTT pro standardy kationtů 10 kovů (konkrétně Cu, Mn, Co, V, Pb, Fe, Ni, Zn, Cd a Cr). Z testovaných kovů způsobují největší úbytek DTT měď a mangan. Naopak nejmenší úbytek DTT byl prokázán u standardu s Cd a Cr, u kterých nebylo možné průkazně změřit úbytek DTT.

PODĚKOVÁNÍ

Autoři práce děkují za podporu projektu FCH-S18-5331 a grantu GA ČR P503/12/G147. Autoři dále děkují za finanční podporu z Ministerstva školství, mládeže a tělovýchovy v rámci programu Národní program udržitelnosti I, projektu Dopravní VaV centrum (LO1610) na výzkumné infrastruktuře pořízené z Operačního programu Výzkum a vývoj pro inovace (CZ.1.05/2.1.00/03.0064).

LITERATURA

- Charrier, J. G., Anastasio, C., On dithiothreitol (DTT) as a measure of oxidative potential for ambient particles: evidence for the importance of soluble transition metals. *Atmospheric Chemistry and Physics Discussions*, 12, 11317-11350, (2012).
- Cho, A. K., Sioutas, C., Miguel, A. H., Kumagai, Y., Schmitz, D. A., Singh, M., Eiguren-Fernandez, A., Froines, J. R., Redox activity on airborne particulate matter at different sites in the Los Angeles Basin. *Environmental Research*, 99, 40-47, (2005).

ORGANIC POLLUTANTS IN ATMOSPHERIC AEROSOLS OF URBAN AND RURAL ENVIRONMENTS – CHEMICAL COMPOSITION OF THE AROMATIC FRACTION

Gerhard LAMMEL^{1,2}, Klára HILSCHEOVÁ¹, Zoran KITANOVSKI², Petr KUKUČKA¹, Jiří NOVÁK¹, Petra PŘIBYLOVÁ¹, Garry P. CODLING¹, Jan KUTA¹, Barbora NEŽIKOVÁ¹, Zuzana NOVÁKOVÁ¹, Roman PROKEŠ¹, Ondřej SÁŇKA¹, Marco WIETZORECK²

¹Masaryk University, Research Centre for Toxic Compounds in the Environment, Brno, Czech Republic, lammel@recetox.muni.cz

²Max Planck Institute for Chemistry, Multiphase Chemistry Dept., Mainz, Germany, g.lammel@mpic.de

Key words: PAHs, NPAHs, Oxygenated PAHs, Aerosols

INTRODUCTION

Air pollution is a human health hazard, contributing to morbidity and mortality, not only close to strong anthropogenic emissions, but also at pollution levels typical for the rural environment in central Europe. The carriers of toxicities are only partly known, and the levels and variabilities of even the identified relevant pollutants in ambient air are understudied.

We studied the urban vs. rural, seasonal, particle size, and phase (gaseous and particulate) distributions of aerosols with an emphasis on the aromatic fractions. Nitroaromatic compounds in air are more carcinogenic than the parent polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) (B.J. Finlayson-Pitts and J.N. Pitts, 2000; EU Working Group on Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, 2001) and quinones, a prominent class of oxy-PAHs (OPAHs), contribute to reactive oxygen species generation upon particle deposition in the lung (J.G. Charrier and C. Anastasio, 2012).

Nitro-PAHs (NPAHs) and OPAHs are probably the most potent toxic compounds in ambient air and the most hazardous environmental chemicals for public health in central Europe, but their levels, fate in the environment and toxic potencies are largely unknown (I.J. Keyte et al., 2013; G. Lammel et al., 2017).

EXPERIMENTAL SETUP

PAHs, NPAHs, oxygenated PAHs (OPAHs, including various quinones) and nitromonoaromatic hydrocarbons (NMAHs i.e., nitrosalicylic acid, -phenols and -catechols) were determined at two polluted urban sites, Kladno-Švermov (50°10'02"N/14°06'42"E) and Ostrava-Přívoz (49°51'23"N/18°16'11"E), the latter being a hot spot of air pollution (P. Pokorná *et al.*, 2015), and a rural site, Košetice (49°34'24"N/15°04'49"E). The sampling discriminated between phases (on filter and in a polyurethane foam plug put downstream of the filter, respectively) and particle sizes within PM₁₀ (6-stage impactor cutoffs ranging between 0.49 and 7.0 µm).

All target analytes were separated, identified and quantified using APGC-MS/MS (Agilent 7890A GC), equipped with a 60m × 0.25mm × 0.25µm DB-5MSUI column (Agilent, J&W, USA), and coupled to Waters Xevo TQ-S (Waters, UK). The content of

transition metals (and Pb) was determined after microwave digestion by inductively coupled plasma mass spectrometry (Agilent 7700x ICP-MS, Japan).

The bioavailability through inhalation of the sampled PM was determined by analysing the fractions leached in artificial epithelial lung fluids namely artificial lysosomal fluid (pH 4.5) or a modified Gamble's solution (pH 7.4, an emulsion which contains proteins and phospholipids at realistic concentrations).

RESULTS

In winter time, concentration levels are higher by one order of magnitude than in summer (Table 1). The carcinogenic BaP and DP(al)P levels in winter were high, ≈ 4 and ≈ 2.5 ng m⁻³, respectively. At the urban site, 4-nitrocatechol (4NC, up to 0.19 $\mu\text{g m}^{-3}$) dominated NMAHs and O₂BAA (up to 0.09 $\mu\text{g m}^{-3}$) OPAHs. OPAHs are found to be distributed evenly among gas and particulate phases in both winter and summer, while NPAHs are found to shift from particulate in the winter-time to gas-phase in the summer-time. The mass size distribution of the aromatic compounds peaked in submicrometer size fractions (PM₁; Fig. 1).

Table 1: Characteristics of parent, oxygenated and nitrated aromatic substance classes in atmospheric matrices. (a) Total, gas + particulate, concentrations in air (ng m⁻³; in brackets mixing ratios in PM₁₀, ppm), together with other major organic sum parameters ($\mu\text{g m}^{-3}$) and meteorological data, (b) particulate mass fractions, θ , (in brackets mass median diameters (μm)).

a)

	Košetice winter	Kladno winter	Ostrava winter	Ostrava summer
$\Sigma_{16}\text{PAH}$	7.9 (415)	51 (3030)	140 (3600)	63 (1550)
$\Sigma_{11}\text{OPAH}$	0.51 (44)	5.6 (380)	32 (790)	1.25 (31)
$\Sigma_{18}\text{NPAH}$	0.015 (1.2)	0.064 (3.3)	4.7 (115)	1.05 (26)
$\Sigma_{12}\text{NMAH}$	n.d.	93 ^a (4940)	101 ^a (2530)	8.8 ^a (220)
PM ₁₀ / PM _{2.5} ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	9.1 / 5.9	16.9/15.4	39.9 / 34.2	40.2 / 30.1
T (K) / rh (%)	5(-2-13)/ 72(35-98)	1(-6-10)/ 79(47-95)	4.1(-4-15)/ 80(41-97)	20(11-29)/ 70(35-95)

b)

	Košetice winter	Kladno winter	Ostrava winter	Ostrava summer
Σ_{16} PAH	0.48 (0.16)	1.00 (0.41)	0.38 (0.29)	0.16 (0.24)
Σ_{11} OPAH	0.78 (0.089)	0.41 (0.82)	0.42 (0.30)	0.59 (0.064)
Σ_{18} NPAH	0.76 (0.087)	0.96 (0.088)	0.87 (0.14)	0.06 (0.079)
Σ_{12} NMAH	n.d.	n.d. (0.17)	n.d. (0.31)	n.d. (0.14)

^a particulate phase only

Particulate PAHs are almost not bioavailable through inhalation. For simulated lung fluid (SLF), which is a neutral electrolyte with lipids, up to a few % is found. For artificial lysosomal fluid (ALF), which is an acidic aqueous electrolyte without lipids, the highest mobilization by ALF is observed for the coarse fraction, PM₁₀₋₃ (Ostrava, both seasons). For particulate NPAHs bioavailability <0.05% was found across sites, seasons, particle size and type of simulated lung fluid. OPAHs are more bioavailable, and varies between <1% and 70% depending on individual substances.

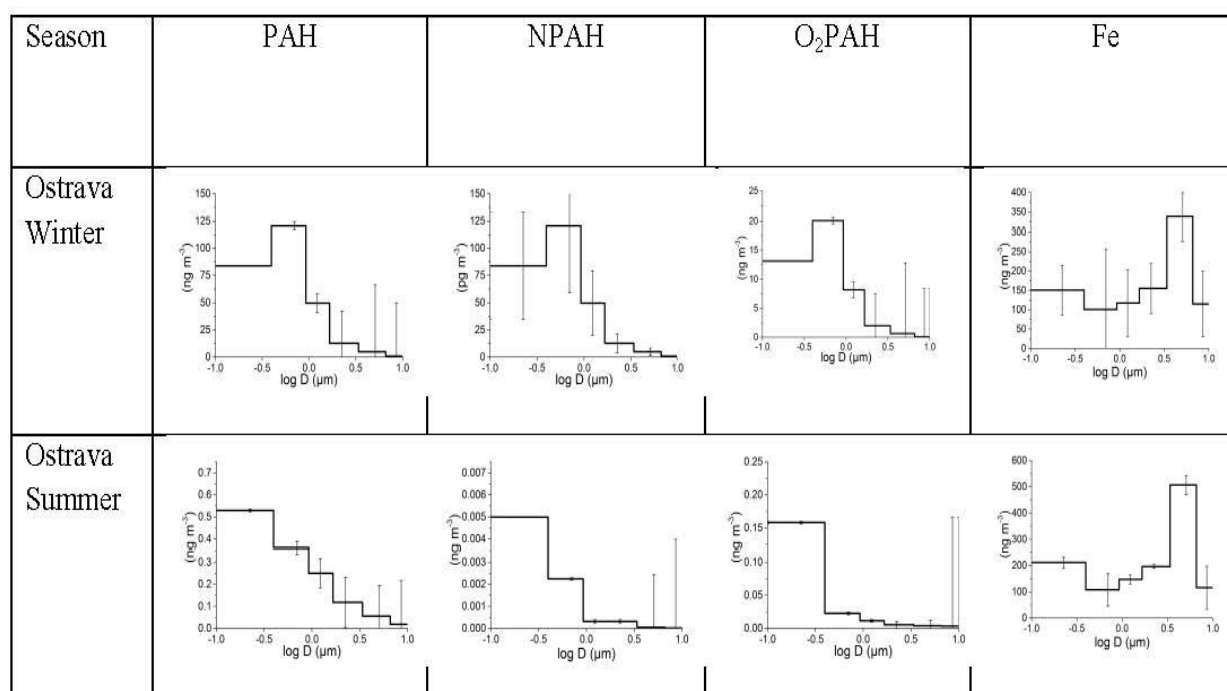


Fig. 1: Mean (a) Σ_{16} PAH, Σ_{18} NPAH, Σ_{11} OPAH, Fe (ng m^{-3}), (b) NMAH and NOPAH sub-fractions' and TMs, and (c) PM and PAH sub-fractions' mass size distributions (MSDs) during winter and summer 2016 in Ostrava. The error bars show the standard deviation.

ACKNOWLEDGEMENTS

We thank Milan Váňa, Libor Černíkovský, Blanka Krejčí and Pavel Smolík (Czech Hydrometeorological Institute) and Jan Hovorka (CU Praha) for support at sites and data provision. This research was supported by the Czech Science Foundation (#503 16/11537S), the Max Planck Society and the Czech Ministry of Education, Youth and Sports (#LO1214, LM2015037 and LM2015051).

REFERENCES

- B.J. Finlayson-Pitts, J.N. Pitts, *Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere*, Academic Press, San Diego, 2000.
- EU Working Group on Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. *Ambient Air Pollution by Polycyclic Aromatic Hydrocarbons*, Position Paper, EU Commission, Brussels, 2001.
- J.G. Charrier, C. Anastasio, *Atmos. Chem. Phys.* 12 (2012) 9321.
- I.J. Keyte, R.M. Harrison, G. Lammel, *Chem. Soc. Rev.* 42 (2013) 9333.
- G. Lammel, M.D. Mulder, P. Shahpoury, P. Kukučka, H. Lišková, P. Příbylová, R. Prokeš, G. Wotawa, *Atmos. Chem. Phys.* 17 (2017) 6257.
- P. Pokorná, J. Hovorka, M. Klán, P.K. Hopke, *Sci. Total Environ.* 502 (2015) 172.

CHARACTERIZATION OF EQUIVALENT BLACK CARBON (EBC) AT A REGIONAL BACKGROUND SITE IN CENTRAL EUROPE: VARIABILITY AND SOURCE IDENTIFICATION

Saliou MBENGUE¹, Norbert SERFOZO¹, Adéla Holubová ŠMEJKALOVÁ^{1,2,3,4}, Ivan HOLOUBEK^{1,5}

¹CzechGlobe - Global Change Research Institute, CAS, Brno 60300, Czech Republic, mbengue.s@czechglobe.cz, serfozo.n@czechglobe.cz

²Institute of Chemical Process Fundamentals CAS, Prague, CZ-18000, Czech Republic

³Czech Hydrometeorological Institute, Košetice Observatory, Košetice, 394 22, Czech Republic, adela.holubova@chmi.cz

⁴Institute for Environmental Studies, Faculty of Science, Charles University, Prague, 128 01 Czech Republic

⁵Research Centre for Toxic Compounds in the Environment, Masaryk University, Brno, 62500, Czech Republic, holoubek@recetox.muni.cz

Keywords: Equivalent Black Carbon, 7-wavelength aethalometer, Ångström absorption exponent, Delta-C, BC variability and sources.

INTRODUCTION

Black carbon (BC) is recognized to play an important role on adverse public health and in the Earth's climate system (Bond et al., 2013). It is the most efficient light-absorbing aerosol species in the visible spectrum emitted as primary pollutant from a variety of combustion related sources. Although measurements of Equivalent Black Carbon (EBC) with multiple wavelength aethalometer have been used to provide insights regarding the influence of fossil fuel (traffic emissions) and wood smoke in ambient air (Sandradewi et al., 2008; Vaishya et al 2017), scarce studies have been reported in Eastern Central Europe using real-time EBC measurements.

This study focuses on the seasonal, diurnal and weekly trends of EBC at a regional background site in Central Europe during a 5-year measurement. Our aim is to identify the potential sources of EBC, especially the influence from fossil fuel and biomass burning.

EXPERIMENTAL SETUP

The EBC in PM₁₀ is monitored from September 2012 to December 2017 at the rural background NAOK (National Atmospheric Observatory Košetice, 49°35' N, 15°05' E), central Czech Republic. Ground based measurements were performed with at 5 min time resolution using a 7-wavelength aethalometer (AE31, Magee Scientific). The EBC data have been corrected for loading effect (Virkkula et al, 2007).

Delta-C variable (Delta-C = EBC_{370 nm} – EBC_{880 nm}), a proxy for biomass burning (Wang et al. 2011) and Ångström absorption exponent (α -value) were calculated for source identification (Sandradewi et al., 2008; Vaishya et al 2017).

RESULTS AND CONCLUSIONS

The wavelength dependence of light absorption by collected aerosols has been investigated to identify the potential sources of EBC at the rural site. Figure 1 shows a clear seasonal trend of EBC concentrations with higher values during the colder months (winter: $EBC_{370nm} = 1.53 \pm 1.25 \mu\text{g}/\text{m}^3$, $EBC_{880nm} = 1.00 \pm 0.87 \mu\text{g}/\text{m}^3$) and lower values during warmer months (summer: $EBC_{370nm} = 0.45 \pm 0.26 \mu\text{g}/\text{m}^3$, $EBC_{880nm} = 0.44 \pm 0.29 \mu\text{g}/\text{m}^3$).

In winter wood burning is the important sources of BC consistent with the higher Delta-C and α -value measured during this season compare to summer when fossil fuel combustion is the main source of EBC. This result is also in agreement with preliminary comparison with Levoglucosan (tracer of wood smoke), which show that there is higher correlation between Levoglucosan and Delta-C ($r = 0.86$) and α -value ($r = 0.69$) observed in winter.

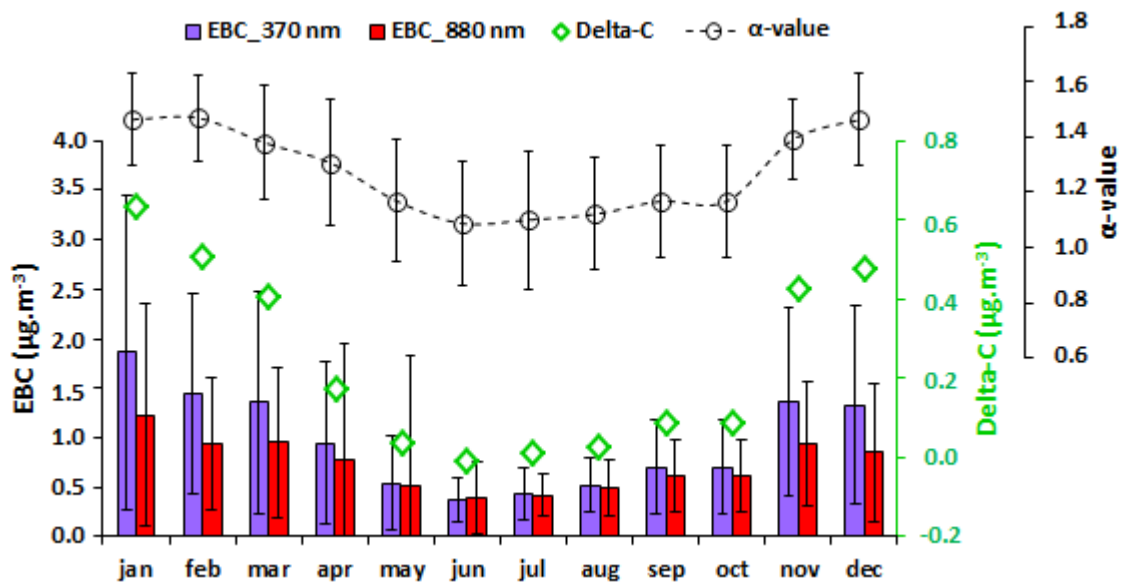


Fig.1: Monthly and seasonal variation of EBC, Delta-C and α -value at the NAOK.

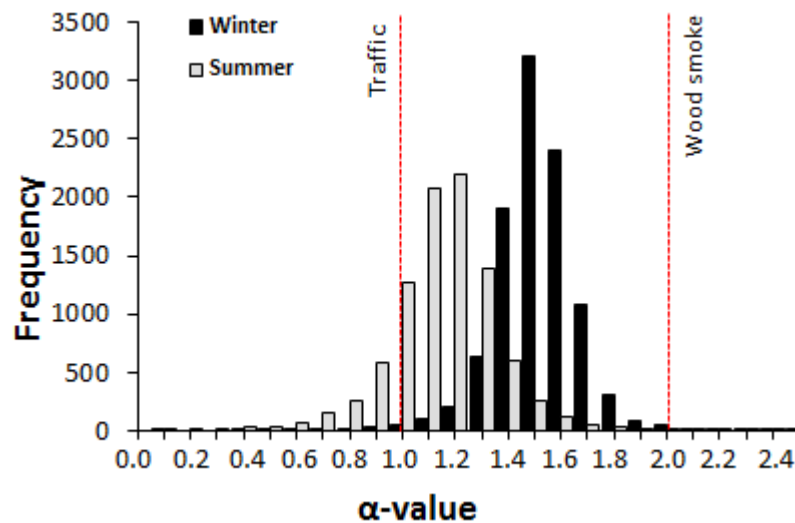


Fig.2: Distribution of mean α -value for 2012-2017.

The distribution of α -value during the long-term measurement is depicted in Figure 2. The measured α -value (1.1 ± 0.2) in summer is consistent with reported value for traffic emissions (Sandradewi et al., 2008). In winter, increased emissions from wood burning lead to a higher α -value (1.5 ± 0.2), see also Figure 1.

Diurnal cycles of EBC (Fig. 3) is more pronounced in winter than in summer with a morning rush hour peak, afternoon/evening maximum and lower concentrations observed at noon when the mixing height reaches a peak (i.e. higher dispersion of pollutants). In winter, the diurnal cycle shows an increasing EBC concentration in the evening time with a corresponding maximum Delta-C values that could be attributed to the increased wood burning.

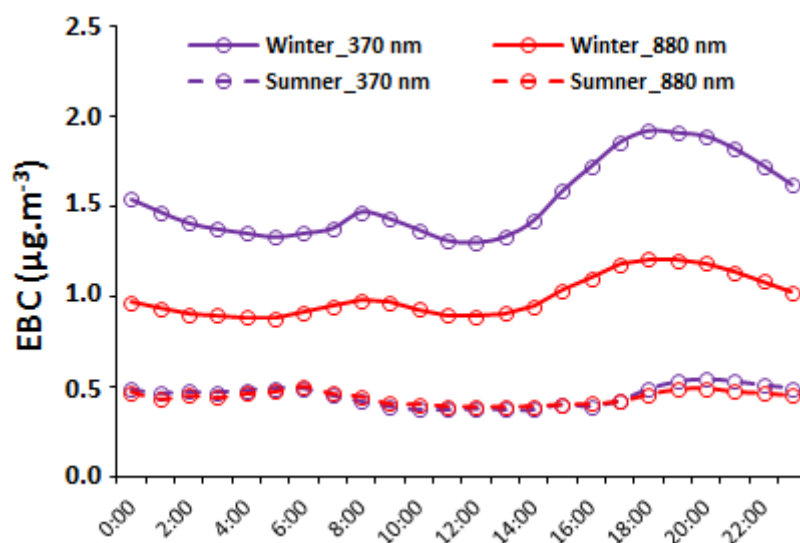


Fig.3: Diurnal cycles of EBC (in $\mu\text{g}/\text{m}^3$) during winter and summer.

In winter, lower concentrations of EBC are observed on Sunday compared to the rest of the week due to reduced emissions from human activity during weekends. During this season when worsening of atmospheric dilution exists, concentrations still high on Saturday that could be related to transport and accumulation of pollutants emitted from the previous working days. $\text{EBC}_{370\text{nm}} > \text{EBC}_{880\text{nm}}$ is observed during summer on Friday afternoons and the weekends which could be connected to the influence of wood smoke from barbeques.

Furthermore, the influence of fossil fuel and biomass burning will be investigated in detail by comparing EBC/Delta-C/ α -value and other parallel measurements of atmospheric pollutants (CO/NO_x) at NAOK.

ACKNOWLEDGEMENTS

This work was supported from European Regional Development Fund-Project “ACTRIS-CZ RI” (No. CZ.02.1.01/0.0/0.0/16_013/0001315), European Union’s Horizon 2020 research and innovation programme under grant agreement No 654109 and is supported by Ministry of Education, Youth and Sports of the Czech Republic within project for support of national research infrastructure ACTRIS – participation of the Czech Republic (ACTRIS-CZ - LM2015037).

REFERENCES

- Bond, T.C., Doherty, S.J., Fahey et al., Bounding the role of black carbon in the climate system: A scientific assessment. *J. Geophys. Res. Atmos.* 118, 5380–5552 (2013).
- Sandradewi, J., Prévôt, A.S.H., Szidat, S. et al., Using aerosol light absorption measurements for the quantitative determination of wood burning and traffic emission contribution to particulate matter. *Environ. Sci. Technol.* 42, 3316-3323 (2008).
- Vaishya, A., Singh, P., Rastogi, S. and Babu, S.S., Aerosol black carbon quantification in the central Indo-Gangetic Plain: Seasonal heterogeneity and source apportionment. *Atmos. Res.* 185, 13-21 (2017).
- Virkkula, A., Mäkelä, T., Hillamo, R. et al., A simple procedure for correcting loading effects of aethalometer data. *J. the Air Waste Manage. Assoc.* 57, 1214-1222 (2007).

POROVNÁNÍ ZDROJŮ ATMOSFÉRICKÉHO AEROSOLU NA PŘÍMĚSTSKÉ A VENKOVSKÉ STANICI

Otakar MAKEŠ, Jaroslav SCHWARZ, Petr VODIČKA, Vladimír ŽDÍMAL

Ústav chemických procesů AV ČR, v. v. i., Česká republika

Klíčová slova: Atmosférické aerosoly, Chemické složení, AMS, PM1, PMF

SUMMARY

This article discusses source apportionment analysis of fine aerosol fraction measured by C-ToF AMS at two different sites. The result of the analysis is a comparison of the aerosol sources between suburban and background sites during summer and winter season.

ÚVOD

V průběhu července a srpna 2012 a dále v lednu a únoru 2013 se na měřící stanici v Praze – Suchdole uskutečnily dvě šestitýdenní intenzivní měřící kampaně zaměřené na charakterizaci PM1. Následně obdobné měřící kampaně proběhly také na Národní atmosférické observatoři Košetice (NAOK) na Vysočině. První kampaň proběhla od ledna do března 2014 a druhá kampaň se konala od června do srpna 2014. Lokalita Praha – Suchdol reprezentuje příměstskou pozad'ovou stanici, zatímco NAOK je pozad'ovou stanicí pro Českou republiku.

METODY MĚŘENÍ

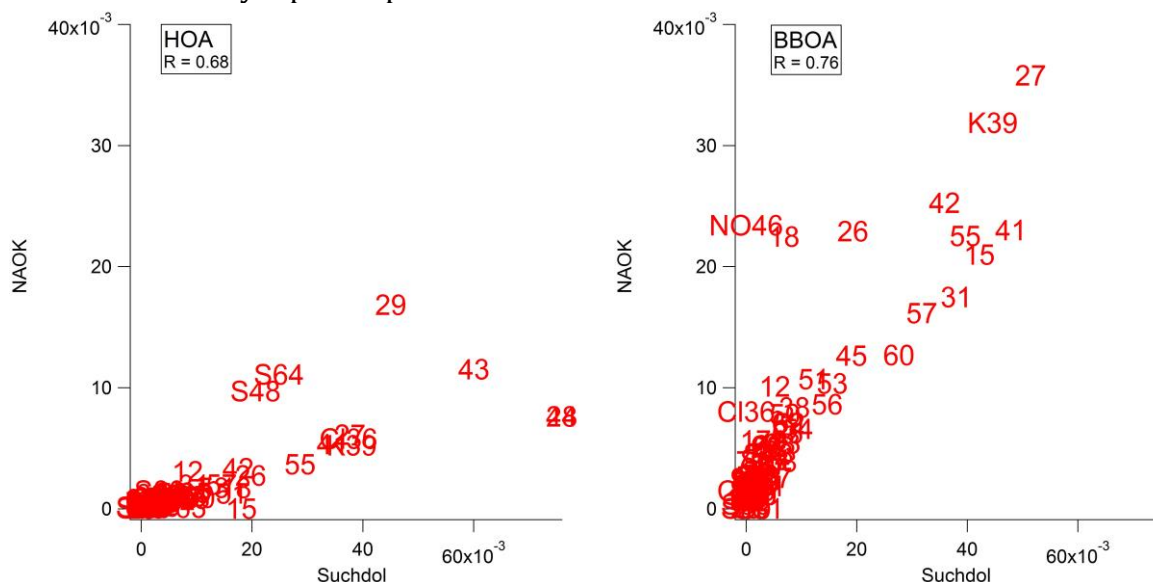
Pomocí Compact Time-of-Flight aerosolového hmotnostního spektrometru (C-ToF AMS, Aerodyne) bylo během všech kampaní měřeno chemické složení aerosolu a jeho hmotnostní koncentrace. Mezi další souběžně prováděná měření patřilo vzorkování na filtry, měření početních koncentrací pomocí SMPS a koncentrací plynných tracerů. Data získaná z AMS v minutovém rozlišení byla očištěna, zprůměrována na třicetiminutové intervaly a sestavena do matic zobrazujících hmotnostní koncentraci v průběhu času pro každou hmotu (m/z , poměr hmotnosti ku náboji) a odpovídající matice nejistot. Tyto matice pak byly analyzovány pomocí softwaru SoFi (Canonaco et al., 2013), který využívá statistickou metodu multi-linear engine (ME-2) (Paatero, 1999) založenou na principu positive matrix factorization (PMF). Výhodou tohoto přístupu je, že uživatel může omezit oblast řešení, na základě částečné znalosti profilu jednoho, nebo více zdrojů aerosolu a tím zrychlit a zpřesnit výsledek analýzy.

VÝSLEDKY, DISKUSE, ZÁVĚRY

Během letního měření v Suchdolu model identifikoval pět různých zdrojů aerosolu. Jediným identifikovaným primárním zdrojem byl aerosol pocházející z dopravy (hydrocarbon-like aerosol, HOA). Mezi sekundárními zdroji patřil částečně oxidovaný aerosol (semi-volatile aerosol, SVOA), který se vyznačuje tepelnou nestabilitou a zejména v letních měsících má výrazný denní trend. Dalším zdrojem sekundárního aerosolu byl vysoce oxidovaný aerosol (low-volatile aerosol, LVOA), který vykazuje

vysokou stabilitu a za příznivých podmínek může setrvávat v atmosféře dlouhou dobu. Zbývající dva identifikované zdroje se sestávaly převážně z anorganických aerosolů a byly označeny jako $\text{SO}_4 + \text{NH}_4$ faktor a $\text{NO}_3 + \text{NH}_4$ faktor, kde druhý zmíněný má velmi výrazný denní chod se zvýšenými koncentracemi v nočních hodinách.

Během zimní kampaně v Suchdolu bylo také identifikováno pět zdrojů aerosolu. Ve výsledném řešení se však objevilo několik odlišností od letní situace. Mezi primárními zdroji se nově vyskytl faktor spalování biomasy (biomass burning aerosol, BBOA) pocházející z lokálních topenišť. Pravděpodobně díky nízkým denním teplotám nebyl model schopen rozlišit SVOA faktor. Ačkoliv podmínky na NAOK byly značně odlišné, protože stanice není bezprostředně ovlivněna žádným větším sídlem ani frekventovanou dopravou, byly modelem identifikovány obdobné zdroje. V letní sezóně model identifikoval jeden primární zdroj BBOA s relativně nízkými příspěvky. Dále dva sekundární zdroje SVOA a LVOA s výraznými denními trendy a opět dva převážně anorganické faktory $\text{SO}_4 + \text{NH}_4$ a $\text{NO}_3 + \text{NH}_4$. V zimním období se opět objevil druhý primární zdroj HOA, který je však pravděpodobně tvořen zejména spalováním uhlí. Faktor SVOA nebyl opět rozpoznán.



Obr. 1 Korelace primárních faktorů HOA a BBOA mezi měřícími stanicemi NAOK a Suchdol během zimních kampaní.

PODĚKOVÁNÍ

Autoři práce děkují za podporu grantům ACTRIS – CZ (reg. č.: LM2015037), MŠMT INTER-COST LTC18068 v rámci programu INTER EXCELENCE a projektu ACTRIS-CZ RI reg. č.: CZ.02.1.01/0.0/0.0/16_013/0001315 financovaného z EFRR.

LITERATURA

- Canonaco, F. et al. 2013. “SoFi, an IGOR-Based Interface for the Efficient Use of the Generalized Multilinear Engine (ME-2) for the Source Apportionment: ME-2 Application to Aerosol Mass Spectrometer Data.” *Atmospheric Measurement Techniques* 6: 3649–61.
- Paatero, Pentti. 1999. “The Multilinear Engine – A Table-Driven, Least Squares Program for Solving Multilinear Problems, Including the N -Way Parallel Factor Analysis Model.” *Journal of Computational and Graphical Statistics* 8(4): 854–8.

CHARACTERIZATION OF NITROGEN ISOTOPIC COMPOSITION IN FINE AEROSOL AT A CENTRAL EUROPEAN RURAL BACKGROUND STATION

Petr VODIČKA^{1,2}, Kimitaka KAWAMURA², Jaroslav SCHWARZ¹, Bhagawati KUNWAR²,
Vladimír ŽDÍMAL¹

¹ Institute of Chemical Process Fundamentals of the CAS, Prague, 165 02, Czech Republic,
vodicka@icpf.cas.cz

² Chubu Institute for Advanced Studies, Chubu University, Kasugai 487–8501, Japan

Keywords: PM1 atmospheric aerosols, Total nitrogen, $\delta^{15}\text{N}$ isotope ratios, Central Europe, Seasonal trends

INTRODUCTION

Studies of isotope ratios in atmospheric aerosols is relatively new approach which can provide unique information on source emissions together with physical and chemical processes in the atmosphere (e.g. Kawamura et al., 2004). Here, we present seasonal variations in $\delta^{15}\text{N}$ of total nitrogen (TN) in the PM1 fraction of atmospheric aerosols at a rural background site in Central Europe.

EXPERIMENTAL SETUP

Fine aerosol was sampled for 24 h every second day from September 27, 2013 to August 9, 2014 on pre-baked quartz fibre filters at the Košetice rural background site (N49°35, E15°05, 534 m a.s.l.; part of the EMEP, ACTRIS, and GAW networks) in Central Europe (e.g. Schwarz et al., 2016). With some sampling gaps, we collected 146 samples, which were subsequently analyzed by EA-IRMS (elemental analysis - isotope ratio mass spectrometry) for stable nitrogen isotope ratios ($\delta^{15}\text{N}$) in total nitrogen (TN).

Nitrogen in collected aerosol was also analyzed for water-soluble ions (NO_3^- , NH_4^+) and content of organic nitrogen (OrgN) was calculated from following equation: $\text{OrgN} = \text{TN} - 14 \cdot [\text{NO}_3^-/62 + \text{NH}_4^+/18]$

Beside this, for data analysis were also used meteorological data and concentrations of gaseous pollutants measured by Czech meteorological institute on-line on site.

RESULTS AND CONCLUSIONS

Seasonal averages of $\delta^{15}\text{N}$ for aerosol TN are depicted in Fig. 1 (left) and showed the maximum enrichment of ^{15}N in summer and the lowest in winter. Similar seasonal pattern has been observed also in other studies (e.g., Kundu et al, 2010), however, a large variation of $\delta^{15}\text{N}$ at the Košetice site in comparison with other works suggesting bigger diversity of aerosol sources on site, especially in winter and summer.

A comparison of $\delta^{15}\text{N}$ with NO_3^- , NH_4^+ and OrgN revealed that although a higher content of NO_3^- was associated with a decrease in $\delta^{15}\text{N}$ values in TN, NH_4^+ and OrgN had the opposite influences. The highest concentrations of nitrate, mainly represented by NH_4NO_3 , originated from the emissions from biomass burning, leading to lower $\delta^{15}\text{N}$ values of approximately 14‰ in winter. During spring, the percentage of NO_3^- in PM1

decreased, and ^{15}N enrichment was probably driven by equilibrium exchange between the gas and aerosol phases ($\text{NH}_3(\text{g}) \leftrightarrow \text{NH}_4^+(\text{p})$) as supported by the increased ambient temperature (Fig. 2).

The majority the yearly data showed a strong correlation between $\delta^{15}\text{N}$ and ambient temperature (Figure 2), supporting an enrichment of ^{15}N via isotopic equilibrium exchange between the gas and particulate phases. This process seemed to be one of the main mechanisms for ^{15}N enrichment at the Košetice site, especially during spring. The most ^{15}N -enriched summer and most ^{15}N -depleted winter samples were limited by the partitioning of nitrate in aerosols (see size of circles inn Fig. 2) and suppressed equilibrium exchange between gaseous NH_3 and aerosol NH_4^+ . And thus, we observe a seasonal cycle of enrichment and depletion of ^{15}N in aerosol particles.

During winter, we observed an event with the lowest $\delta^{15}\text{N}$ values which deviate from temperature dependence in Figure 2. The winter Event was connected with prevailing southeast winds and the lowest $\delta^{15}\text{N}$ values were probably associated with agriculture emissions of NH_3 under low temperature conditions that were below 0°C .

Details will be discussed in presentations and curently were also submitted to review (Vodicka et al., 2018).

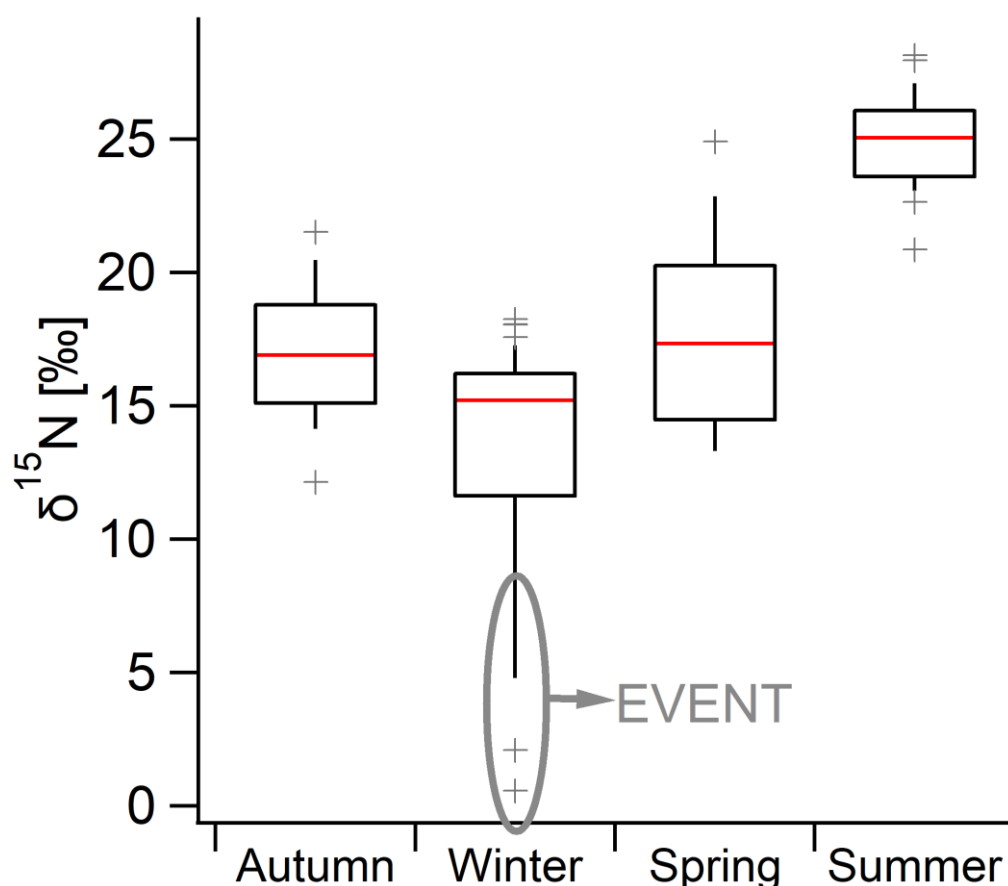


Fig. 1: Seasonal trend of $\delta^{15}\text{N}$ in TN. The boxes indicate the 25th percentile (lower edge), median (red line), and 75th percentile (upper edge). The whiskers represent the 10th and 90th percentiles and crosses are outliers.

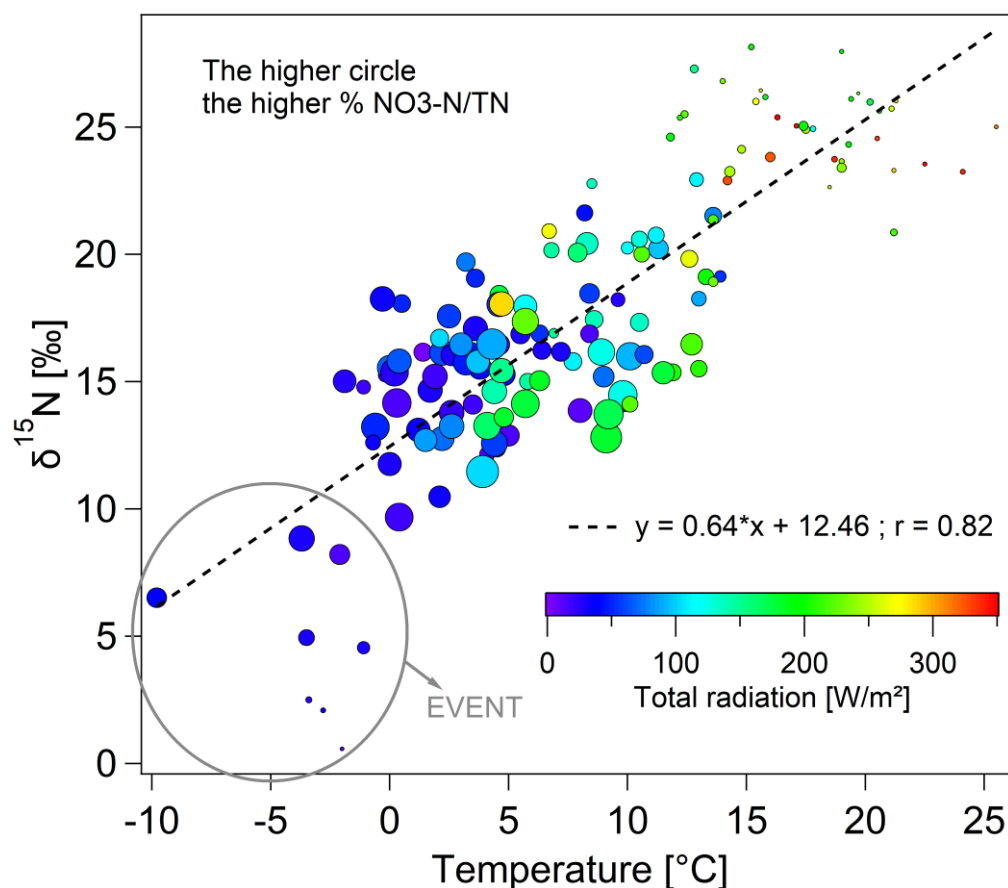


Fig. 2: Relationships between temperature and $\delta^{15}\text{N}$ in TN (right). The color scale reflects the total radiation, and the larger circles indicate higher content of NO_3^- in TN.

ACKNOWLEDGEMENT

This conference contribution was supported by the Ministry of Education, Youth and Sports of the Czech Republic under the project No. LM2015037, by the ERDF project "ACTRIS-CZ RI" (No. CZ.02.1.01/0.0/0.0/16_013/0001315) and by the Japan Society for the Promotion of Science (JSPS) through Grant-in-Aid No. 24221001. We appreciate the financial support of JSPS fellowship to P. Vodička (P16760) in Japan.

REFERENCES

- Kawamura, K., Kobayashi, M., Tsubonuma, N., Mochida, M., Watanabe, T. and Lee, M.: Organic and inorganic compositions of marine aerosols from East Asia: Seasonal variations of water-soluble dicarboxylic acids, major ions, total carbon and nitrogen, and stable C and N isotopic composition, *Geochemical Soc. Spec. Publ.*, 9(C), 243–265, doi:10.1016/S1.873-9881(04)80019-1, 2004.
- Kundu, S., Kawamura, K. and Lee, M.: Seasonal variation of the concentrations of nitrogenous species and their nitrogen isotopic ratios in aerosols at Gosan, Jeju Island: Implications for atmospheric processing and source changes of aerosols, *J. Geophys. Res. Atmos.*, 115(20), 1–19, doi:10.1029/2009JD013323, 2010.

- Schwarz, J., Cusack, M., Karban, J., Chalupníčková, E., Havránek, V., Smolík, J. and Ždímal, V.: PM_{2.5} chemical composition at a rural background site in Central Europe, including correlation and air mass back trajectory analysis, *Atmos. Res.*, 176–177, 108–120, doi:10.1016/j.atmosres.2016.02.017, 2016.
- Vodička, P., Kawamura, K., Schwarz, J., Kunwar, B., and Ždímal, V.: Seasonal study of stable carbon and nitrogen isotopic composition in fine aerosols at a Central European rural background station, *Atmos. Chem. Phys. Discuss.*, <https://doi.org/10.5194/acp-2018-604>, in review, 2018.

DRY DEPOSITION SAMPLING OF MINERAL DUST AEROSOL PARTICLES USING PASSIVE AND ACTIVE SAMPLERS IN DUST TRANSPORT REGION (TENERIFE): RESULTS FROM SINGLE-PARTICLE CHARACTERIZATION

Andebo WAZA¹, Kilian SCHNEIDERS¹, Jan MAY², Konrad KANDLER¹

¹Atmospheric Aerosol, Institute for Applied Geosciences, Technische Universität Darmstadt, D-64287 Darmstadt, Germany, andebo.waza@geo.tu-darmstadt.de, kilian.schneiders@mailbox.org, kzk@gmx.de

²Institute for Energy Systems & Technology, Technische Universität Darmstadt, D-64287 Darmstadt, Germany, jan.may@est.tu-darmstadt.de

Key words: Mineral dust aerosol, SEM-EDX, single particle analysis, size distribution, deposition flux, composition

INTRODUCTION

Mineral dust aerosol in the climate system has received considerable scientific attention mainly due to its direct effect on the radiative budget and indirect one on cloud microphysical properties. Mineral dust aerosol particles also play an important role in biogeochemical cycles by providing important and limiting nutrients to Ocean surfaces. Besides these, dust particle surfaces play a key part with respect to gas phase chemistry e.g. ozone depletion (Nicolas et al., 2009). They form the single largest component of global atmospheric aerosol mass budget, contributing about one third of the total natural aerosol mass annually. Because of their proximity to the African continent, the Canary Islands are influenced by dust particles transported from Sahara and Sahel regions. Therefore, Tenerife is one of the best locations to study dust deposition.

Deposition measurement data of mineral dust are useful to validate numerical simulation models and to improve our understanding of deposition processes. However, the scarcity and the limited representativity of the deposition measurement data pose a major challenge to assess dust deposition at regional and global scales (WMO, 2011). Consequently, data from observations are most important to support the modelling of deposition fluxes of mineral dust particles. Deposition or other passive measurement techniques are used to sample mineral dust from the atmosphere. However, there exists a multitude of different collection instruments with different, usually not well-characterized sampling efficiencies, so the resulting data might be considerably biased with respect to their size representativity.

The purpose of this study is to assess the particle collection representativeness, test models relating atmospheric concentration and deposition flux, based on single particle measurements, proving average diameter, composition, and estimated density. Moreover, to our knowledge this is the first study to describe the deposition of mineral dust aerosol (particularly for size fraction between 10 and 60 μ m) by means of a single-particle SEM-EDX Analysis approach.

METHODS

For this study, we conducted a continuous two months (from July to August 2017) aerosol collection and dry deposition sampling at Izana Global Atmospheric Watch observatory located in Tenerife Island (28.309°N, 16.500°W). Sampling was performed on top of a measurement installation, approximately 2m above the ground. Aerosol concentrations and wind speeds varied widely during the sampling time, allowing for an accordingly wide value range of deposition velocities/sampling efficiency estimates.

An ultra-sonic anemometer (Gill Instruments Limited, Lymington, Hampshire, UK) was installed to obtain the 3-D wind velocity and direction and was operated with a time resolution of 10 Hz. Air-mass back trajectories computed using the HYSPLIT model were used to identify the dust source regions.

Individual particle analysis by automated scanning electron microscopy (SEM) coupled with energy-dispersive X-ray (EDX) was used to characterize samples collected from different, commonly used samplers, namely Big Spring Number Eight (BSNE), Modified Wilson and Cooke (MWAC), a Hellmann type, a simply bucket type and different flat-plate geometries (UNC-derived) with respect to their size-resolved mass deposition and horizontal flux. The samples were collected on pure carbon adhesive substrate (Spectro Tabs, Plano GmbH, Wetzlar, Germany) mounted on standard SEM aluminum stubs (12 and 25mm) inside the different passive samplers.

In addition, computational fluid dynamics modeling was used in parallel to achieve deposition velocities from a theoretical point of view.

RESULTS AND CONCLUSIONS

Over 150,000 particles from 90 samples were analyzed. Only the first part of the result is reported here. The minimum and maximum horizontal flux is approximately 15 and 4300mg/m²day respectively. Comparatively, the deposition flux is lower and its the minimum and maximum value is approximately 7 and 240mg/m²day respectively. The result shows the deposition flux is less than horizontal flux. This is in a good agreement to previous findings, where vertical flux is much smaller than the horizontal flux (Goossens, 2007). The difference is not surprising as only a fraction of the advected dust deposits on to a collection surface from the flow. The result also reveals that there is a considerable difference in dust mass deposition flux measurements among different deposition samplers. Compared to BSNE, MWAC sampler obtains considerably higher horizontal flux in particular, it shows higher at coarser particle sizes (see figure 1). For all samplers, flux size distributions peaked between 16 and 32μm in diameter, which agrees with previous data. Mendez et al. (2016) already suggested that particle size affects the efficiency of samplers for trapping PM₁₀. This result also provides a further evidence that particle size could be one of the factors affecting the collection efficiency of samplers.

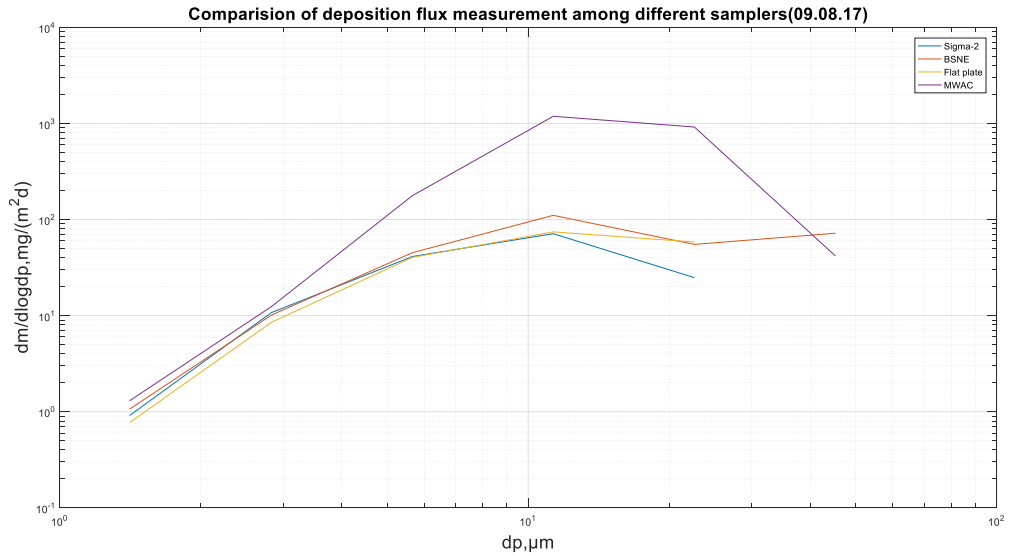


Fig.1: Size resolved dust deposition flux measured by different passive samplers.

Not surprisingly, the study also clearly demonstrates that there is high temporal variation in deposition flux between dust event days and non dust event days (greater than an order of magnitude of 3) (see figure 2). The result also shows that the temporal variation in dust deposition (e.g. dust event days and non dust event days) is higher than difference between samplers.

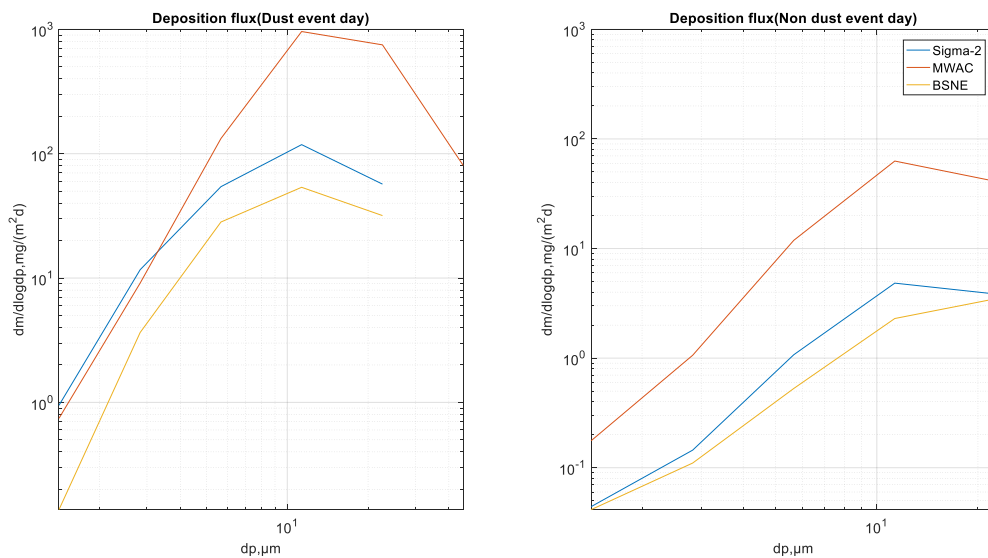


Fig.2: Size resolved dust horizontal and deposition flux measurement during dust event and non-dust event days

From the chemical and mineralogical analysis point of view, the mineral dust aerosol particles showed a great diversity in composition. Unsurprisingly silicates have highest relative abundance while quartz particles also contribute to the composition in significant amount. The higher abundance of quartz towards larger particle sizes could be indicating its resistance towards mechanical breakdown. The composition of silicate and the quartz particles increase with the particle size across the size distribution. Small

amount of Fe-rich particles is also distinguished particularly for particles less than 10 μ m in size which agrees well with the previous studies (Kandler et al., 2007). Consequently, this analysis clearly shows that there is strong dependence of the chemical composition on the particle size. The temporal variation of the major compounds is considerable. For example, in the case of silicates, quartz, and Fe, the variation is more than an order of magnitude. Moreover, the analysis also clearly indicates that the composition of aerosol remains largely unaffected by the sampler type. As expected, the air mass back trajectory analysis shows that mineral dust aerosol particles are originating from Northern Africa.

ACKNOWLEDGEMENT

This project is funded by Germany Research Foundation (DFG, KA 2280/2, 5). We thank our colleagues Thomas Dirsch and Conrad Ballschmiede. We also thank all staff members of Izana Global Atmospheric Watch Observatory for helping us in maintenance of the sampling equipment. We also acknowledge Dr Roger Funk from Leibniz-Centre for Agricultural Landscape Research, Institute of Soil Landscape Research for providing us some of the passive samplers.

REFERENCES

- Kandler, K., Nathalie, B., Ulrich, B., Emilio, C., Martin, E., Peter, K., Sergio, R., Lothar S. and Stephan, W. Chemical composition and complex refractive index of Saharan Mineral Dust at Izana, Tenerife (Spain) derived by electron microscopy. *Atmospheric Environment* 41, 8058–8074, (2007).
- Mendez, M.J., Funk, R. and Buschiazzi, D. E. Efficiency of Big Spring Number Eight (BSNE) and Modified Wilson and Cook (MWAC) samplers to collect PM₁₀, PM_{2.5} and PM₁. *Aeolian Research* 21, 37–44, (2016).
- Nicolas, M. I. et al. Photochemistry of Atmospheric Dust: Ozone Decomposition on Illuminated Titanium Dioxide. *Environmental Science and Technology* 43, 7437–7442, (2009).
- Goossens, D. Relationships between horizontal transport flux and vertical deposition flux during dry deposition of atmospheric dust particles. *Journal of geophysical research* 113, F02S13, (2008).
- World Meteorological Organization (WMO): GLOBAL ATMOSPHERE WATCH. Workshop on Modelling and Observing the Impacts of Dust Transport/Deposition on Marine Productivity, Sliema, Malta, (2011).

PŮVOD ZNEČIŠTĚNÍ OVZDUŠÍ NA ZÁKLADĚ ROČNÍHO MĚŘENÍ PM_{2.5} A PM₁₀ NA DVOU MĚSTSKÝCH POZAĎOVÝCH STANICÍCH V PRAZE

Petra POKORNÁ¹, Jaroslav SCHWARZ¹, Štěpán RYCHLÍK², Hana ŠKÁCHOVÁ², Jiří SMOLÍK¹, Vladimír ŽDÍMAL¹, Ondřej VLČEK², Iva HŮNOVÁ²

¹Ústav chemických procesů, AV ČR, Praha, Česká republika, pokornap@icpf.cas.cz

²Český hydrometeorologický ústav, Praha, Česká republika

Klíčová slova: Chemické složení, Identifikace zdrojů, Positive Matrix Factorization, Ventilační index, Regionální znečištění

SUMMARY

The objective of this study was to determine air pollution origin in Prague based on the chemical composition of 24h atmospheric aerosol (AA) samples collected in parallel for one-year at two suburban sites. Chemical analysis of PM_{2.5} and PM₁₀ for elements by ICP-MS, for elemental and organic carbon by thermo-optical method and water-soluble inorganic ions by IC was performed. The AA in Prague air shed was well mixed and nine common PM₁₀ sources of local, urban, regional and long range transport (LRT) origin were apportioned.

ÚVOD

Zlepšení kvality ovzduší ve městech je možné za předpokladu pochopení základních mechanismů především pokud se jedná o AA a jeho koncentrace, zdroje a původ (Viana et al., 2008). Cílem práce bylo určit původ znečištění ovzduší v Praze na základě ročního paralelního měření AA na dvou městských pozad'ových stanicích.

METODY MĚŘENÍ

Odběr 24 hodinových vzorků PM_{2.5} a PM₁₀ probíhal na městských pozad'ových stanicích Libuš a Suchdol od dubna 2008 do března 2009. Vzorky byly analyzovány na prvkové složení (ICP-MS), organický a elementární uhlík (teplotně-optická metoda) a složení ve vodě rozpustných iontů (IC).

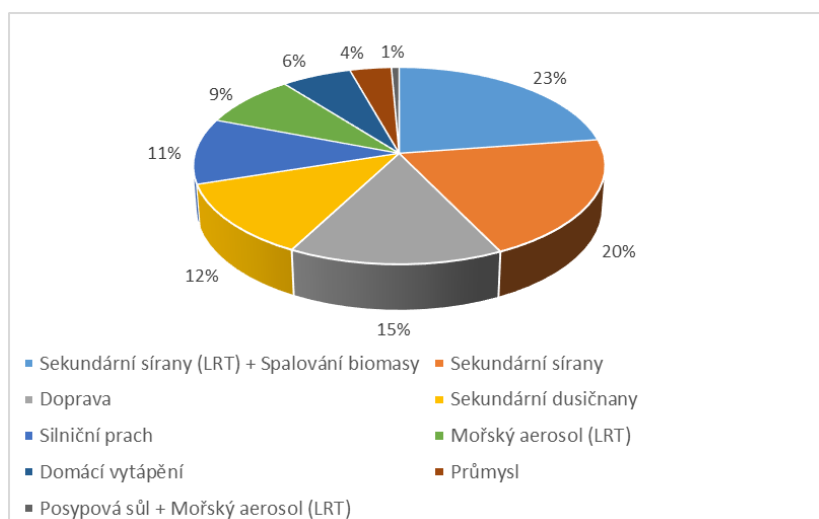
Za účelem vyšetření rozptylových podmínek byl počítán ventilační index umožňující postihnout dynamiku znečišťujících látek v ovzduší.

K získání chemických profilů zdrojů a jejich příspěvku k PM₁₀ byl použit model Positive Matrix Factorization (EPA PMF 5.0). K následnému zpracování výstupů z modelu byl použit program R Openair Package.

VÝSLEDKY A DISKUSE

Roční průměrné koncentrace $PM_{2.5}$ a PM_{10} v Libuši (19.7 ± 13.0 a $26.7 \pm 15.1 \text{ ug m}^{-3}$) byly ve schodě s koncentracemi v Suchdole (18.6 ± 22.1 a $27.1 \pm 23.2 \text{ ug m}^{-3}$). Vzhledem k tomu, že složky tvořící většinu hmoty atmosférického aerosolu silně korelovaly ($r^2 > 80$), variabilita koncentrací $PM_{2.5}$ a PM_{10} byla dána především místními meteorologickými podmínkami nebo transportem znečištění.

Bylo identifikováno devět zdrojů PM_{10} , které byly následně na základě tzv. polar plots a vetilačního indexu rozděleny do čtyř kategorií dle původu. Suchdol byl více ovlivněn znečištěním z dopravy pocházející z města, zatímco v Libuši se jednalo o lokální dopravní znečištění. Na obou lokalitách bylo zjevné znečištění sekundárními sírany a dusičnany regionálního původu spolu s vlivem dálkového transportu mořského aerosolu. Příspěvek místních zdrojů z dopravy byl zřejmý především v Libuši. Nicméně, vliv regionálního a městského znečištění na kvalitu ovzduší byl významný na na obou pozadových stanicích.



Obr. 1: Podíl zdrojů na PM_{10} odebrané v Praze v letech 2008 a 2009.

ZÁVĚRY

Atmosférický aerosol byl velmi dobře promíchán v rámci celého území Prahy a bylo identifikováno devět společných zdrojů PM_{10} lokálního, městského a regionálního původu včetně dálkového transportu mořského aerosolu.

PODĚKOVÁNÍ

Studie byly podpořena z Norských fondů grant CZ0049 a MŠMT grant ACTRIS-CZ LM2015037.

LITERATURA

Viana, M. et al. Source apportionment of particulate matter in Europe: a review of methods and results. *Journal of Aerosol Science* 39, 827–49, (2008).

ORGANIC POLLUTANTS IN ATMOSPHERIC AEROSOLS OF URBAN AND RURAL ENVIRONMENTS - TOXICITIES

Zuzana NOVÁKOVÁ¹, Jiří NOVÁK¹, Klára HILSCHEROVÁ¹, Petr KUKUČKA¹, Petra PŘIBYLOVÁ¹, Roman PROKEŠ¹, Gerhard LAMMEL^{1,2}

¹ Masaryk University, Research Centre for Toxic Compounds in the Environment, Brno, Czech Republic, hilscherova@recetox.muni.cz

² Max Planck Institute for Chemistry, Multiphase Chemistry Department, Mainz, Germany, g.lammel@mpic.de

Keywords: Air pollution, mixtures, Bioassays, PAHs

INTRODUCTION

Air pollution is a human health hazard, contributing to morbidity and mortality, not only close to strong anthropogenic emissions, but also at pollution levels typical for the rural environment in central Europe. The carriers of toxicities are only partly known, and the levels and variabilities of even the identified relevant pollutants in ambient air are understudied. Although the air quality in the Czech Republic has improved greatly during past decades, air pollution remains to be a hot environmental issue in some regions such as Ostrava agglomeration. Especially in winter when emissions from transportation and industry are boosted by emissions from local heating and transborder sources from Poland¹. These emissions contribute to the low air quality which directly affects human health. Long-term exposure to air pollutants can result in higher incidence of pulmonary and cardiovascular diseases or cancer. Moreover, it has been shown that compounds occurring in the ambient air can pose a hazard to disrupt our hormone/immune/reproductive system. It is thus very important to assess the bioactivity of air pollution.

Since the air pollutants occur in complex mixtures, it is appropriate to use an effect-based monitoring including a battery of *in vitro* bioassays which cover various interactions among mixture constituents. Bioassays represent an efficient approach for toxicological profiling and identification of pollutant modes of action. Together with chemicals analyses, they enable to identify main toxicity drivers.

This research aims at various toxic potentials and endocrine disruptive mechanisms associated with air pollutant mixtures (see Table 2) and their distribution with respect to I) gas/PM partitioning II) PM size and III) pollutant polarity.

EXPERIMENTAL SETUP

Two sites were selected for air sampling, Ostrava and Košetice. Ostrava represents an urban site heavily polluted by industries, transportation and coal-based domestic heating, while Košetice serves as a regional background. Samples were collected during 12 days in winter (February 2016) and summer (September 2016). To assess the specific distribution of toxic potentials, gas phase, coarse particulate phase, and six PM₁₀ size sub-fractions were sampled. Moreover, samples were also fractionated according to polarity (details on samples processing can be found in Table 1).

Human cells-based *in vitro* bioassays were employed to study the toxic potentials of air sample extracts. The toxicological analysis focused on endocrine-disruptive potentials (anti-/estrogenicity, anti-/androgenicity and thyroid hormone-like activity), AhR-mediated response related to induction of detoxification mechanisms, and cytotoxicity to the human respiratory tract model (Table 2).

Table 1: Air sample processing scheme.

Polarity-based fractionation ²					
NF	F1		F2	F3	
non fractionated	non polar		semipolar	polar	
PM mass size distribution					
A	B	C	D	E	F
7.2 - 10 μm	3 - 7.2 μm	1.5 - 3 μm	0.95 - 1.5 μm	0.49 - 0.95 μm	< 0.49 μm

Table 2: List of employed bioassays.

Endpoint	Description	Bioassay	Ref. compound
ER	Anti-/estrogenicity	HeLa9903 ³	Estradiol/Fulvestrant
AR	Anti-/androgenicity	MDA-kb2 ⁴	DHT/Flutamide
AhR	Dioxin-like activity	AZ-AHR ⁵	TCDD
TR	Thyroid hormone-like activity	PZ-TR ⁶	T3
Viability	Cytotoxicity	BEAS-2B ⁷	-

RESULTS AND CONCLUSIONS

The results show that air pollutants possess endocrine disruptive potentials and significant cytotoxicity. Studied effects were associated mainly with the particulate phase. The most significant effects were attributed to the easily inhalable fine and ultrafine particles. This distribution pattern was found for example for AhR-mediated toxicity (Fig. 1A), androgenicity (Fig. 1C) and estrogenicity (Fig. 1E). The studied toxic potentials were elicited mainly by chemicals in the polar fraction containing relatively high levels of oxy-PAHs. Additionally, significant seasonal variation was observed.

To conclude, this study confirms that air pollutants could affect the health of the exposed population via different mechanisms and highlights the complexity of pollutant mixtures. For further understanding, the results will be discussed together with the results of the chemical analysis which focused on PAHs and their derivatives, nitro- and oxy-PAHs.

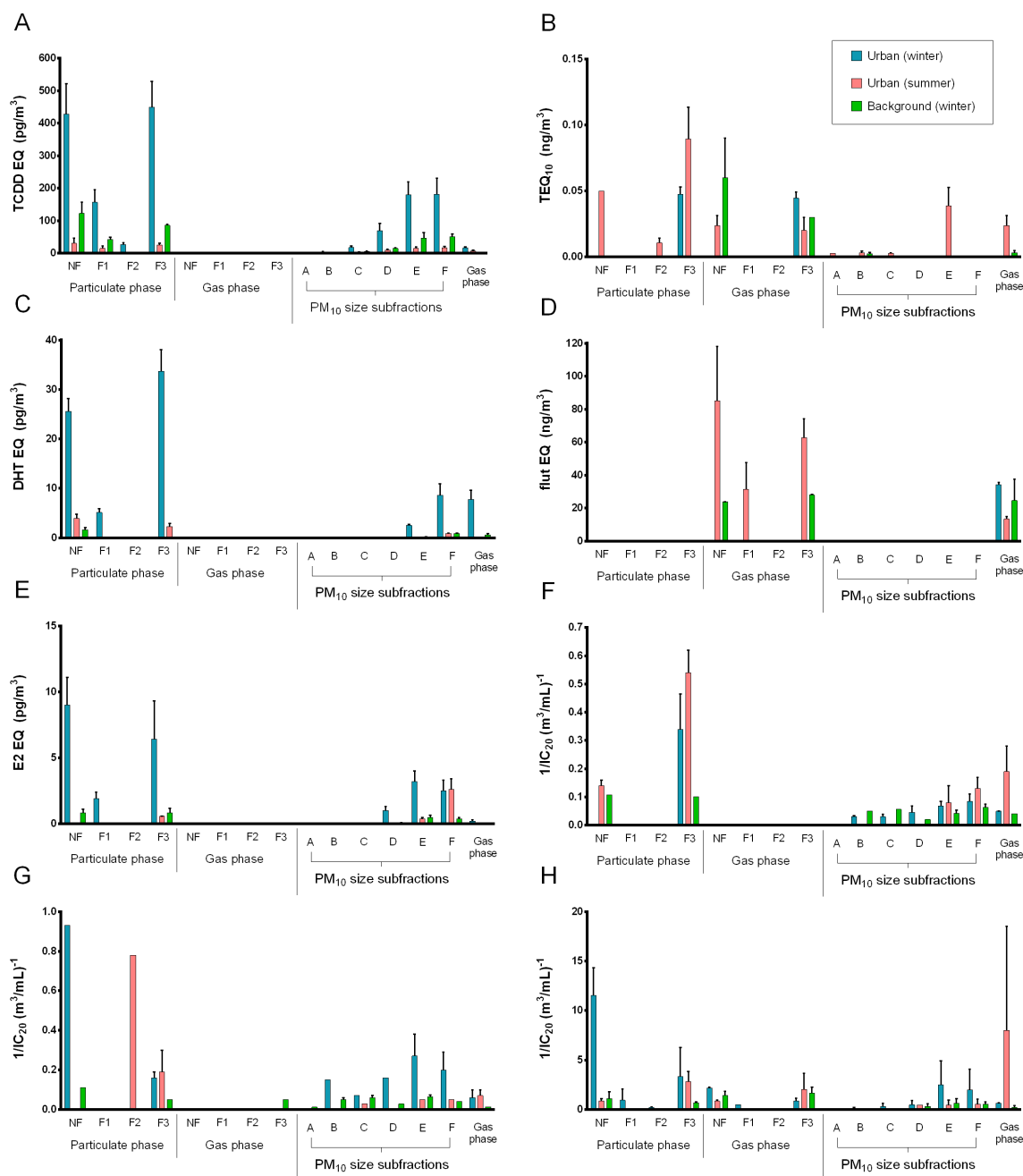


Figure 1: Toxicological profiling of air samples extracts. Graphs A - E show specific toxic potentials assessed in vitro using reporter-gene bioassays (A = dioxin-like activity, B = thyroid receptor-mediated activity, C = androgenicity, D = anti-androgenicity, E = estrogenicity). Graphs F - H show cytotoxicity for lung cells BEAS-2B measured by 3 reagents (F = Calcein-AM, G = Alamar Blue, H = neutral red). Results from reporter-gene assays are expressed as equivalent of corresponding reference compound (see Table 2), cytotoxicity is expressed as an index of cytotoxicity (1/IC₂₀). All graphs show the distribution of toxic potentials between gas and particulate phases and also the distribution according to pollutant polarity (see Table 1). All graphs cover seasonal variability (winter vs. summer) in Ostrava sampling site compared to Košetice background site in winter. All graphs show mean+SD.

ACKNOWLEDGEMENT

This research was supported by project GAČR P503 16-11537S and by RECETOX research infrastructure (LM2015051).

REFERENCES

1. Šram RJ, Dostál M, Líbalová H, et al. The European Hot Spot of B[a]P and PM 2.5 Exposure—The Ostrava Region, Czech Republic: Health Research Results. *ISRN Public Health*. 2013;2013:1-12. doi:10.1155/2013/416701.
2. Lišková H. Frakcionace semivolatilních organických látek ve vzorcích ovzduší. Master thesis, Masaryk University, Brno, 2010.
3. Ono A. Stably Transfected Estrogen Receptor Alpha Transactivation Assay Using HeLa9903 Cell Line as In Vitro Method to Screen the Endocrine Disruption Potentials of Chemicals. *Vitr Cell Dev Biol - Anim*. 2012;48(S1):13. doi:10.1007/s11626-012-9500-5.
4. Wilson VS, Bobseine K, Lambright CR, Gray LE. A novel cell line, MDA-kb2, that stably expresses an androgen- and glucocorticoid-responsive reporter for the detection of hormone receptor agonists and antagonists. *Toxicol Sci*. 2002;66(1):69-81. doi:10.1093/toxsci/66.1.69.
5. Novotná A, Pavek P, Dvořák Z. Novel stably transfected gene reporter human hepatoma cell line for assessment of aryl hydrocarbon receptor transcriptional activity: Construction and characterization. *Environ Sci Technol*. 2011;45(23):10133-10139. doi:10.1021/es2029334.
6. Illés P, Brtko J, Dvořák Z. Development and Characterization of a Human Reporter Cell Line for the Assessment of Thyroid Receptor Transcriptional Activity: A Case of Organotin Endocrine Disruptors. *J Agric Food Chem*. 2015;63(31):7074-7083. doi:10.1021/acs.jafc.5b01519.
7. Oh SM, Kim HR, Park YJ, Lee SY, Chung KH. Organic extracts of urban air pollution particulate matter (PM2.5)-induced genotoxicity and oxidative stress in human lung bronchial epithelial cells (BEAS-2B cells). *Mutat Res - Genet Toxicol Environ Mutagen*. 2011;723(2):142-151. doi:10.1016/j.mrgentox.2011.04.003.

NMR AEROSOLOMICS: A CONVENIENT ROUTE TO ORGANIC AEROSOL ANALYSIS

Štěpán HORNÍK, Jaroslav SCHWARZ, Jan SÝKORA

Institute of Chemical Process Fundamentals of the CAS, Prague, Czech Republic,
hornik@icpf.cas.cz

Keywords: NMR, Aerosolomics, WSOC, Organic composition

INTRODUCTION

Atmospheric aerosols are a small but very important part of the Earth's atmosphere. The proportion of inorganic and organic compounds in aerosol particles seems to be equal on average (Saxena, 1996; Schwarz, 2016). While the inorganic composition of aerosols is well explored, knowledge about the organic part is still very limited. It is well known that the major part of organic aerosol compounds (Saxena, 1996) is represented by polar, water-soluble organic compounds (WSOC). So far GC-MS is the most frequently used method for WSOC analysis. GC-MS is a very sensitive technique; furthermore, it exploits huge spectra libraries accumulated over decades. Therefore, its role in the determination of aerosol composition is indisputable. Primarily owing to GC-MS, about 150 organic compounds have been identified in aerosol particles. NMR spectroscopy for the purpose of aerosol chemistry was "discovered" only recently (Decesari, 2000) as it is rather insensitive method. Nevertheless, NMR has undergone rapid development and sensitivity gain of late. Moreover, it is fully quantitative method and no sample derivatization is needed. So far, the use of NMR spectroscopy has been limited to so called Functional group analysis (Chalbot, 2014). In this analysis the whole NMR spectrum is divided into parts and subsequently integrated according to functional groups.

EXPERIMENTAL SETUP

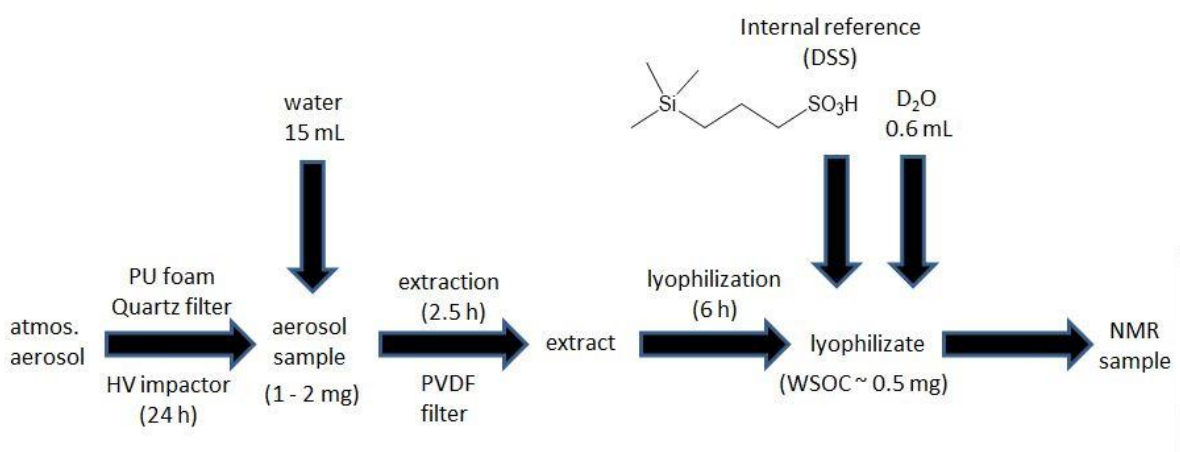


Fig. 1: Scheme of a NMR sample preparation

The optimized procedure for an aerosol sample preparation starts with aerosol filter extraction into deionized water. The extract is lyophilized and the lyophilizate is dissolved in proper amount of deuterated water containing internal standard and the sample is transferred into NMR tube. The ^1H NMR spectrum is usually obtained in the overnight measurement.

Aerosol samples usually come from a high-volume cascade impactor, that collects appropriate amount of aerosol matter for NMR analysis within reasonable time period (24 - 48 hours). The samples from high-volume cascade impactor are divided according to their particle size. Aerosol source samples (from diesel combustion engines and from biomass burning) come from various institutions.

RESULTS AND CONCLUSIONS

Here we propose to employ the metabolomic approach for the complex evaluation of aerosol composition. In NMR aerosolomics the assignment of dominant signals is based on precise chemical shift of the compound which enables identification of organic compounds in given aerosol sample and the original aerosol source. For this purpose, a comprehensive library of high-res ^1H NMR spectra of organic compounds that are known to be present in aerosol particles is essential. Originally, NMR aerosolomics was exploiting the original metabolomic library. The database of the ChenomX NMR Suite program⁵ contains about 70 compounds that have also been found in aerosol samples according to the literature. We were able to identify more than 30 compounds in every analyzed sample. Up to now, 50 new compounds attributed to aerosol have been added to the database; the largest gap was in aromatic carboxylic acids (12), compounds containing sulphur (11) and amines (8). Subsequently, the score of identified compounds in real spectra jumped to over 50. Additionally, about 30 new organic compounds (mainly hydroxy carboxylic acids) were found in aerosol samples. These compounds were present in the original ChenomX library and had not been found in aerosol samples so far. The obtained results clearly show that NMR metabolomics is very powerful methods and can be implemented also in the analysis of organic compounds contained in aerosols.

ACKNOWLEDGEMENT

This work was supported by the infrastructure project of the MEYS of the Czech Republic ACTRIS-CZ - LM2015037.

REFERENCES

- Saxena P., Hildemann L. M., *J. Atmos. Chem.*, 24(1), 57-109, (1996).
- Schwarz J., Karban J., Chalupnickova E., Havranek V., Smolik J., Zdimal V., *Atmos. Res.*, 176, 108-120, (2016).
- Decesari S., Facchini M. C., Fuzzi S., Tagliavini E., *J. Geophys. Res., [Atmos.]*, 105, 1481-1489, (2000).
- Chalbot M.-C. G., Brown J., Chitranshi P., Gamboa da Costa G., Pollock E. D., Kavouras I. G., *Atmos. Chem. Phys.*, 14, 6075-6088, (2014).

HYGROSCOPIC BEHAVIORS OF AMMONIUM SULFATE/ORGANIC MIXTURES INCLUDING DICARBOXYLIC ACID AND OLIGOMER

Hichem BOUZIDI¹, Andreas ZUEND², Jakub ONDRÁČEK¹, Jaroslav SCHWARZ¹, Vladimír ŽDÍMAL¹

¹Department of Aerosols Chemistry and Physics, Institute of Chemical Process Fundamentals, Prague, 16502, Czech Republic, bouzidi@icpf.cas.cz

² Atmospheric & Oceanic Sciences, McGill University, Montreal, H3A 0B9, Canada.

Keywords: Aerosol particles, Hygroscopicity, HTDMA, Modeling

INTRODUCTION

The hygroscopicity represents the ability of the particle to uptake water from the surrounding air. It depends mainly on the size and the phase state, and therefore influences several physicochemical properties of the particles including optical properties, CCN activity, atmospheric lifetime, chemical reactivity, especially with respect to the heterogeneous chemical reactivity and, respiratory tract deposition (Swietlicki et al., 2008; Varutbangkul et al., 2006). Atmospheric aerosol particles are typically complex mixtures of organic and inorganic species. In many regions, organic aerosol dominates the ambient aerosol mass (Kanakidou et al., 2005). It is well established that high-molecular-weight organic compounds like oligomer with molecular masses ranging from 200 to 1600 g mol⁻¹, represent an important fraction in atmospheric aerosols (Hodas et al., 2016; Kanakidou et al., 2005), but their interactions with other inorganic/organic, and atmospheric water vapor are not well understood. Moreover, single particle measurements suggest that organic and inorganic constituents are internally mixed in particulate matter (Murphy et al., 2006). Therefore, non-ideal interactions between the organic and inorganic aerosol fractions affect water uptake and solubility and, may induce liquid-liquid phase separation (LLPS) into an organic-rich and an aqueous electrolyte phase (Zuend et al., 2011).

Here, the hygroscopic behavior of submicron particles composed of ammonium sulfate (AS), dicarboxylic acids (including oxalic acid (OA), malonic acid (MA)), and oligomer Poly(ethylene glycol) (PEG-300 (-CH₂OCH₂-)_n) is investigated with a Hygroscopicity Tandem Differential Mobility Analyzer (HTDMA), under relative humidity (RH) below 100%. The aerosol systems were varied in their complexity and ranged from single-component to more complex systems (2, 3 and 4 components). The experimental data are compared with predictions from Zdanovskii-Stokes-Robinson (ZSR) mixing rule (Stokes and Robinson, 1966) and the thermodynamic model "Aerosol Inorganic-Organic Mixtures Functional groups Activity Coefficients" (AIOMFAC) (Zuend et al., 2011).

EXPERIMENTAL SETUP

The schematic of the HTDMA system is shown in Fig. 1. The HTDMA setup consists in the aerosol's generation and drying section, humidity control section and the particle size selection and detection system. The wet polydisperse sub-micrometer particles were generated using a constant output atomizer from aqueous solution prepared from reagent-plus grade chemicals. The solution was prepared with deionized water (18

MΩ.cm). Liquid water in the particles is removed by passing them through a diffusion drier to obtain internally mixed dry particles RH<5%. After being charged by the neutralizer, the dry polydisperse aerosol particles were transformed into quasi-monodisperse particles with a mobility diameter of 100 nm by the first differential mobility analyzer (DMA1). The size-selected particles were exposed to a given RH (10-90%) in the humidified section using Nafion conditioner tubes. Size distribution for the wet particles was measured using the second differential mobility analyzer (DMA2) and a condensation particle counter (CPC, TSI, 3022A). The ratio of sheath air to aerosol flow rate was maintained at 12:1 for both DMAs. For dehydration cycles, the nearly monodispersed particles selected by DMA1 firstly pass through a nafion membrane humidifier (Saturator) at 30°C, in which the particles are exposed to high-RH conditions ~98% to be sure that all particles are completely in liquid state. The RH at the inlet of DMA2 is measured for both aerosol sample flow and sheath flow using ROTRONIC HydroClip humidity sensors. The total residence time in the HTDMA is approximately 25s. The raw data obtained by the HTDMA were inverted using an automatic off-line algorithm TDMAinv developed by Gysel et al. (2009). Particle hygroscopicity can be expressed by the particle growth factor (GF) from the mobility diameters $D_{wet}(RH, DMA2)$ and $D_{dry} (<5\%, DMA1)$ as follows:

$$GF = \frac{D_{wet}(RH, DMA2)}{D_{dry}(RH < 5\%, DMA1)}$$

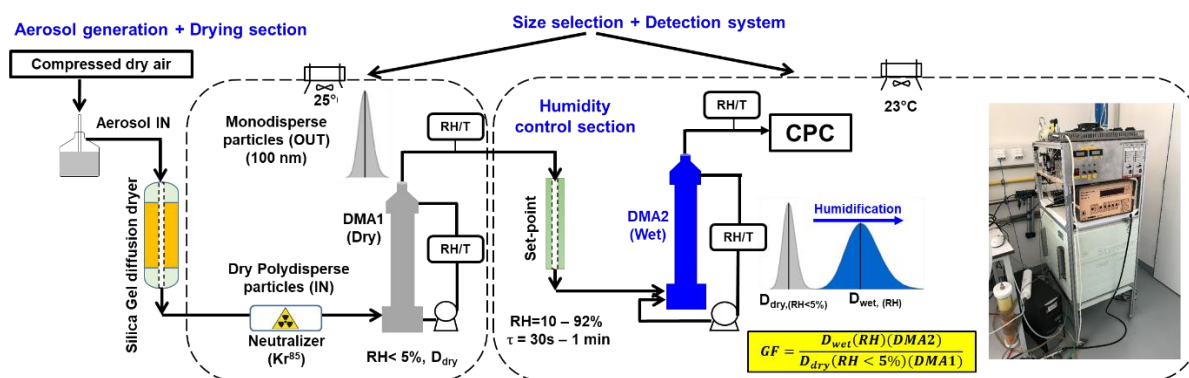


Fig. 1: Schematics of HTDMA.

RESULTS AND CONCLUSIONS

Fig.2 shows the hygroscopic behavior of pure component used on this study. The hygroscopic growths curve of AS typically exhibits the characteristic of crystalline solids with deliquescence relative humidity (DRH) and efflorescence relative humidity (ERH) at ~80% and ~37% during the hydration and dehydration cycles, respectively, in good agreement with the previous studies and thermodynamic model predictions (Choi and Chan, 2002). However, OA particles showed a non hygroscopic behavior. This suggested that OA particles generated during the drying process correspond to dehydrate crystalline stat (Mikhailov et al., 2009). In the other hand, MA and PEG-300 particles showed continuous water uptake without sharp phase transition in good agreement with the previous studies and thermodynamic models (Jing et al., 2016).

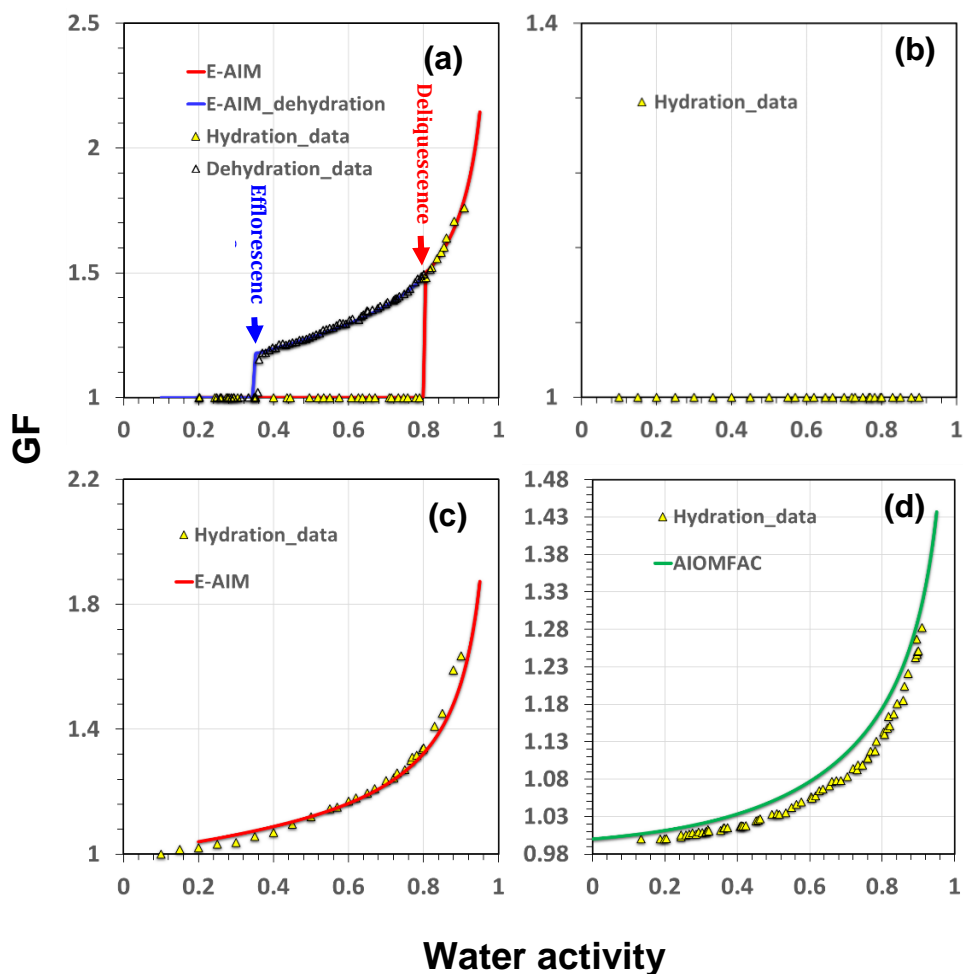


Fig. 2: Hygroscopic growth factors of (a) AS, (b) oxalic acid, (c) malonic acid, and (d) PEG-300 particles (100 nm) as a function of water activity.

As seen in Fig. 3, the mixed particles PEG-OA and PEG-MA showed slow and gradual continuous water-uptake behavior under hydration and dehydration cycles. The disagreement between the hygroscopic growth curves and AIOMFAC calculations may indicate a partial crystallization of organic acids probably present in solid-liquid equilibrium with PEG-OA and PEG-Ma aqueous solution. Note that all organic compounds are assumed to be in liquid-like state all for AIOMFAC predictions. The presence of solid organic acids in the mixture is supported by the comparison measurements-ZSR predictions (see Fig. 3a). In Fig. 3a, the measured GFs are between the values determined from ZSR on the basis of liquid and solid OA. For mixed PEG/organic acid/AS particles (See Fig. 4), in general, under hydration cycles, all the mixed particle systems showed small but gradual water uptake before the full deliquescence, followed by a deep increase in the diameter of the particles around the deliquescence point of AS (~80%). However, more gradual and continuous water uptake was observed prior to the full deliquescence compared to PEG/OA/AS and PEG/MA/AS, since organics may suppress the crystallization of OA and MA in the system and enhance the dissolution of AS (Mikhailov et al., 2009; Jing et al., 2016).

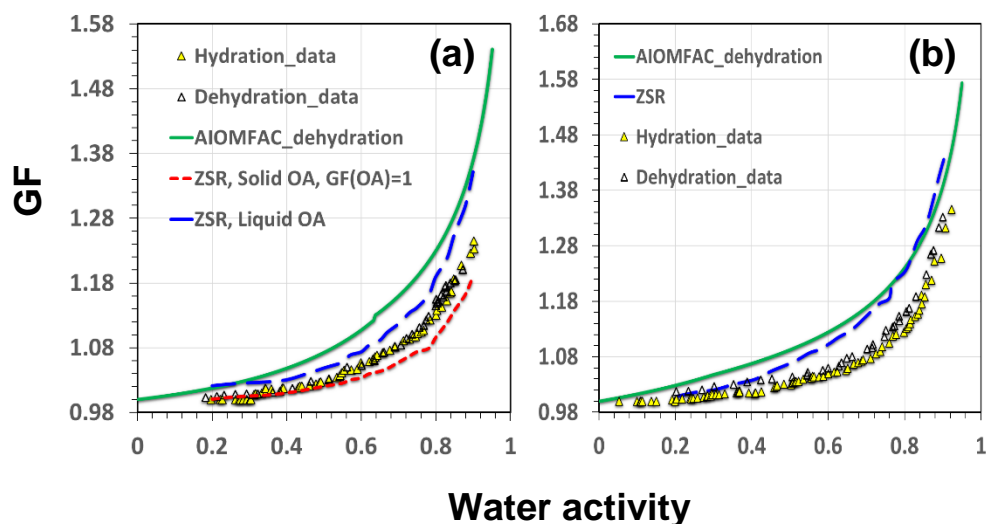


Fig. 3: shows the measured and AIOMFAC and ZSR predicted hygroscopic growth factors: (a) PEG-OA, (b) PEG-MA, with different dry mass ratios of 1:1.

Upon dehydration, all the mixed systems release water gradually without clear efflorescence phase transitions. The disagreement experimental results-AIOMFAC predictions suggest: (i) the presence of organic solids, probably the partial crystallization of organic acids, (ii) and/or that the equilibrium growth was not achieved in the 25s residence time in the HTDMA humidify section, may be caused by the presence of viscosity enhancing aerosol components such the PEG-300, which may affect the kinetic of water transport with the particles (Wang et al., 2017). The comparison between measurements ZSR supports the presence of organic acids in the mixed systems (see Fig. 4a and 4c). This strongly suggests the partial crystallization of organic acids in the mixed particles. In addition, the agreement between experimental results-AIOMFAC under dehydration, and with AIOMFAC and ZSR (based on liquid OA) above the full deliquescence, confirms that all the particles are in thermodynamic equilibrium on the timescale of 25s. AIOMFAC predicts a LLPS at RHs of 89.52, 82.50 and 87.57 for PEG/OA/AS, PEG/MA/AS and PEG/OA/MA/AS. After the full deliquescence, the particles are expected to separate into two phases, an electrolyte-rich phase α composed mainly of ammonium sulfate, OA and/or MA as a core, coated by an organic-rich phase β composed mainly of PEG300. The two phases are supposed to merge to one phase at the RH of the LLPS.

In this study we have studied the hygroscopic behaviors of different mixtures of particles containing AS, PEG, OA and MA. We have shown that the hygroscopic behavior of the different mixtures is well described by AIOMFAC and ZSR models as long as all components are completely liquid. However, we observed even more discrepancies compared to what is expected from models where a solid component is present.

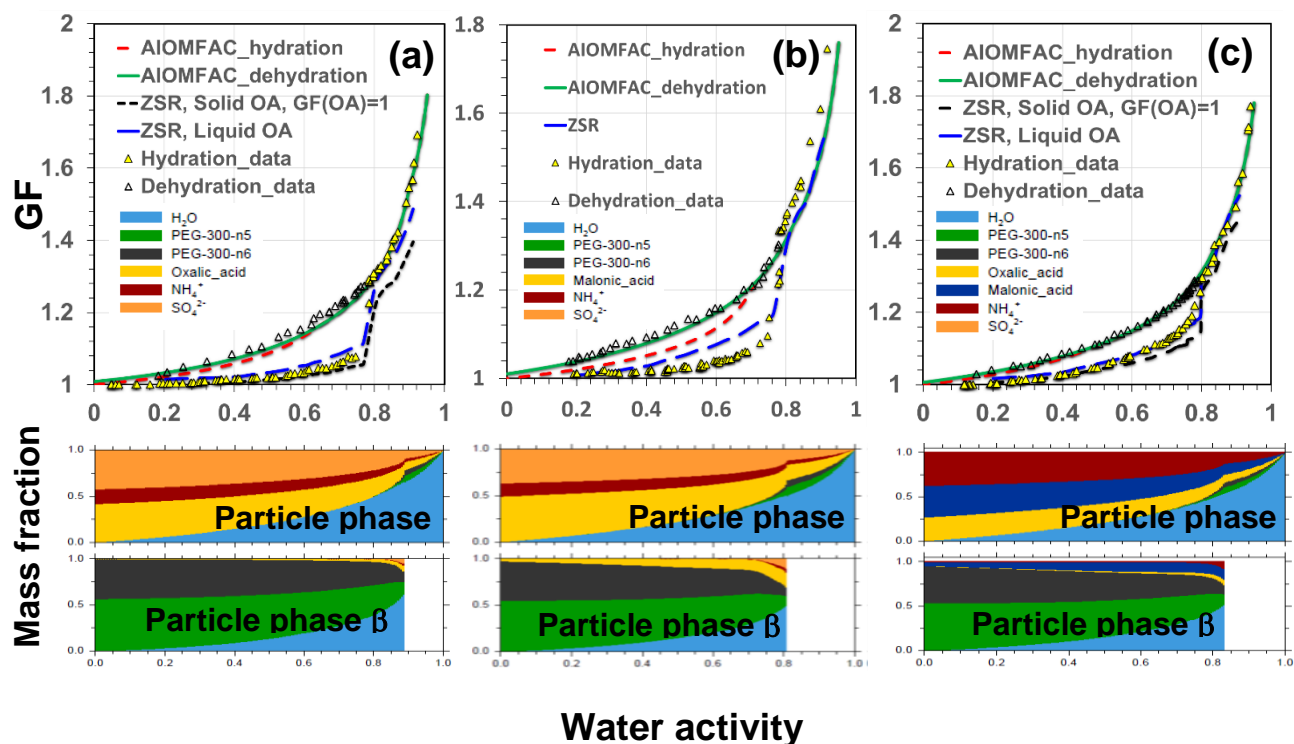


Fig. 4: shows the measured and AIOMFAC and ZSR predicted hygroscopic growth factors: (a) PEG-OA-AS, (b) PEG-MA-AS, (c): PEG-OA MA-AS with different dry mass ratios of 1:1:1, 1:1:1, and 1:1:1:1, respectively. Panels below illustrate RH-dependent hygroscopic growth curves showing AIOMFAC predictions of the number of phases and corresponding composition at thermodynamic equilibrium during dehydration cycles.

ACKNOWLEDGEMENT

This work was supported by the infrastructure project of the MEYS of the Czech Republic ACTRIS-CZ - LM2015037 and from ERDF project "ACTRIS-CZ RI" (No. CZ.02.1.01/0.0/0.0/16_013/0001315).

REFERENCES

- Choi, M.Y., Chan, C.K., The Effects of Organic Species on the Hygroscopic Behaviors of Inorganic Aerosols, *Environmental Science & Technology*, 36, 2422-2428, (2002).
- Hodas, N., Zuend, A., Schilling, K., Berkemeier, T., Shiraiwa, M., Flagan, R.C., Seinfeld, J.H., Discontinuities in hygroscopic growth below and above water saturation for laboratory surrogates of oligomers in organic atmospheric aerosols, *Atmos. Chem. Phys.*, 16, 12767-12792 (2016).
- Jing, B., Tong, S., Liu, Q., Li, K., Wang, W., Zhang, Y., Ge, M., Hygroscopic behavior of multicomponent organic aerosols and their internal mixtures with ammonium sulfate, *Atmos. Chem. Phys.*, 16, 4101-4118 (2016).
- Kanakidou, M., Seinfeld, J.H., Pandis, S.N., Barnes, I., Dentener, F.J., Facchini, M.C., Van Dingenen, R., Ervens, B., Nenes, A., Nielsen, C.J., Swietlicki, E., Putaud, J.P., Balkanski, Y., Fuzzi, S., Horth, J., Moortgat, G.K., Winterhalter, R., Myhre, C.E.L., Tsigaridis, K., Vignati, E., Stephanou, E.G., Wilson, J., Organic aerosol and global climate modelling: a review, *Atmos. Chem. Phys.* 5, 1053-1123 (2005).

- Mikhailov, E., Vlasenko, S., Martin, S.T., Koop, T., Pöschl, U., Amorphous and crystalline aerosol particles interacting with water vapor: conceptual framework and experimental evidence for restructuring, phase transitions and kinetic limitations, *Atmos. Chem. Phys.*, 9, 9491-9522 (2009).
- Murphy, D.M., Cziczo, D.J., Froyd, K.D., Hudson, P.K., Matthew, B.M., Middlebrook, A.M., Peltier, R.E., Sullivan, A., Thomson, D.S., Weber, R.J., Single-particle mass spectrometry of tropospheric aerosol particles, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* 111, n/a-n/a (2006).
- Stokes, R.H., Robinson, R.A., Interactions in Aqueous Nonelectrolyte Solutions. I. Solute-Solvent Equilibria, *The Journal of Physical Chemistry*, 70, 2126-2131 (1966).
- Swietlicki, E., Hansson, H.C., Hämeri, K., Svenningsson, B., Massling, A., McFiggans, G., McMurry, P.H., Petäjä, T., Tunved, P., Gysel, M., Topping, D., Weingartner, E., Baltensperger, U., Rissler, J., Wiedensohler, A., Kulmala, M., Hygroscopic properties of submicrometer atmospheric aerosol particles measured with H-TDMA instruments in various environments - a review, *Tellus B: Chemical and Physical Meteorology*, 60, 432-469 (2008).
- Varutbangkul, V., Brechtel, F.J., Bahreini, R., Ng, N.L., Keywood, M.D., Kroll, J.H., Flagan, R.C., Seinfeld, J.H., Lee, A., Goldstein, A.H., Hygroscopicity of secondary organic aerosols formed by oxidation of cycloalkenes, monoterpenes, sesquiterpenes, and related compounds., *Atmos. Chem. Phys.* 6, 2367-2388 (2006).
- Wang, L.-N., Cai, C., Zhang, Y.-H., Kinetically Determined Hygroscopicity and Efflorescence of Sucrose–Ammonium Sulfate Aerosol Droplets under Lower Relative Humidity, *The Journal of Physical Chemistry B*, 121, 8551-8557 (2017).
- Zuend, A., Marcolli, C., Booth, A.M., Lienhard, D.M., Soonsin, V., Krieger, U.K., Topping, D.O., McFiggans, G., Peter, T., Seinfeld, J.H., New and extended parameterization of the thermodynamic model AIOMFAC: calculation of activity coefficients for organic-inorganic mixtures containing carboxyl, hydroxyl, carbonyl, ether, ester, alkenyl, alkyl, and aromatic functional groups, *Atmos. Chem. Phys.*, 11, 9155-9206 (2011).

STANOVENÍ DIKARBOXYLOVÝCH KYSELIN V OVZDUŠÍ POMOCÍ AEROSOLOVÉHO VZORKOVAČE

Lukáš ČAPKA, Pavel MIKUŠKA

Ústav analytické chemie AV ČR, v.v.i., Brno, Česká republika, capka@iach.cz

Klíčová slova: Dikarboxylové kyseliny, Vzorkovač CGU-ACTJU, On-line analýza, Atmosférický aerosol

SUMMARY

Dicarboxylic acids (DCAs) are important components of water soluble aerosol compounds. Aerosol particles are quantitatively collected using a continuous aerosol sampler, CGU-ACTJU, into deionized water. The ACTJU effluent is permanently sucked out from the sampler and on-line analysed for DCAs content by means of ion chromatography.

ÚVOD

Dikarboxylové kyseliny (DCAs) jsou důležitou součástí ve vodě rozpustných aerosolových sloučenin. Vzhledem k vysoké rozpustnosti ve vodě jsou schopny modifikovat hygroskopické vlastnosti atmosférických aerosolů, včetně velikosti částic a aktivity CCN (Grosjean et al., 1978).

V současné době je ke stanovení chemického složení aerosolů využíván především záchyt aerosolů na filtr a následná off-line analýza. Nevýhodou tohoto postupu je ovšem poměrně dlouhá doba vzorkování a s tím související integrální informace v dlouhém časovém úseku. Tyto nedostatky řeší použití alternativního způsobu vzorkování využívající kontinuální záchyt aerosolů do vody s následnou on-line analýzou ve vodě rozpustné aerosolové frakce.

Prezentovaný příspěvek popisuje analytickou metodu pro on-line stanovení dikarboxylových kyselin v atmosférickém aerosolu, použitím kontinuálního aerosolového vzorkovače CGU-ACTJU.

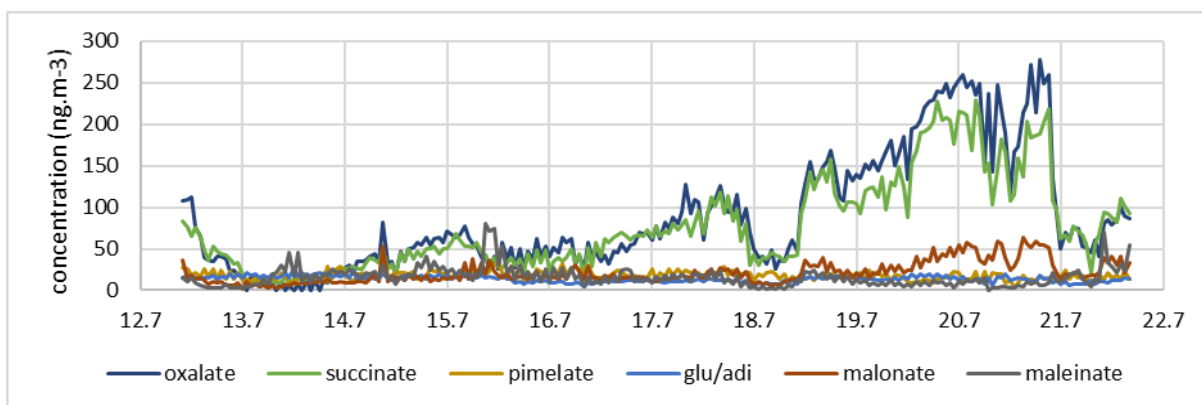
METODY MĚŘENÍ

Městský aerosol (PM_{2.5}) byl kontinuálně vzorkován do vody ve vzorkovači CGU-ACTJU, dikarboxylové kyseliny byly stanoveny v ACTJU effluentu pomocí iontové chromatografie. Vzorkování probíhalo ve dnech 12.–21. července 2017 na balkónu Ústavu analytické chemie AVČR v Brně. Venkovní vzduch (průtok 10 LMP) byl nejprve nasáván přes cyklon odstraňující částice větší než 2,5 μm (URG) a následně přes anulární difúzní denuder pro odstranění plynných složek do kontinuálního vzorkovače CGU-ACTJU (Mikuška a kol., 2017). Výstup koncentráту ze vzorkovače byl připojen k pístové pumpě (AXP, Dionex, USA) se dvěma paralelně připojenými prekoncentračními kolonami (2 × 50 mm, Dionex IonPac™ AC15, Thermo Scientific, USA) přes 10-cestný dávkovací ventil a následně k iontovému chromatografu (ICS-2100, Dionex, USA) se separační kolonou (2 × 250 mm, Dionex IonPac™ AS11-HC, Thermo Scientific, USA) a předkolonou (2 × 50 mm, Dionex IonPac™ AG11-HC, Thermo Scientific, USA). Vzorky ACTJU effluentu byly odebírány v hodinových intervalech na prekoncentrační kolonu,

přičemž ve stejném čase probíhala eluce z druhé prekoncentrační kolony s následnou separací a analýzou aniontů na iontovém chromatografu. Paralelně byly PM_{2.5} aerosoly vzorkovány v 24-hodinovém intervalu na filtry (47 mm, porozita 1 μm, Zefluor) pro porovnání účinnosti metody. Dále byly měřeny meteorologické údaje o teplotě a vlhkosti vzduchu a globální záření.

VÝSLEDKY A DISKUSE

Kontinuální vzorkovač CGU-ACTJU umožňuje kvantitativní záchyt ultrajemné a jemné frakce atmosférického aerosolu až do velikosti částic cca 10 nm. V koncentrátu ACTJU byly analyzovány dikarboxylové kyseliny (šťavelová, malonová, jantarová, glutarová, adipová, pimelová a maleinová). Pomocí vyvinuté on-line metody s iontovou chromatografií jako analytickou koncovkou byly v jednohodinových intervalech analyzovány vzorky městského aerosolu s limity detekce dikarboxylových kyselin 0,27–1,74 ng/m³. Nejvyšší koncentrace v ovzduší byly naměřeny u kyseliny šťavelové a jantarové (až 300 ng/m³), následované kyselinou malonovou (do 60 ng/m³), glutarovou, adipovou, pimelovou a maleinovou (do 30 ng/m³), Obr. 1.



Obr. 1: Záznam měření koncentrací DCAs v městském aerosolu v Brně (červenec 2017).

ZÁVĚRY

Kombinace CGU-ACTJU – IC může sloužit jako vhodná monitorovací metoda ke sledování změn koncentrací dikarboxylových kyselin přítomných v aerosolu v reálném čase.

PODĚKOVÁNÍ

Tato práce byla podporována Grantovou agenturou České republiky, č. projektu P503/14/25558S, P503/12/G147 a výzkumným záměrem Ústavu analytické chemie AV ČR, v.v.i., č. RVO: 68081715.

LITERATURA

- Grosjean, D., Van Cauwenberghe, K., Schmid, J. P., Kelley, P. E., Pitts Jr., J. N., Identification of C₃-C₁₀ Aliphatic Dicarboxylic Acids in Airborne Particulate Matter, *Environ. Sci. Technol.* 12, 313-317 (1978).
- Mikuška P., Čapka L., Večeřa Z., Aerosol sampler for analysis of fine and ultrafine aerosols, *Anal. Chim. Acta* 1020, 123-133 (2017).

AEROSOL MEASUREMENT: TRACEABILITY, UNCERTAINTY AND ACCURACY

Jiří ŠPERKA, Radek ŠLESINGER, Petr KLAPETEK

Czech Metrology Institute, Okružní 31, Brno, Czech Republic, jsperka@cmi.cz

Keywords: Metrology, Instrument comparison, Instrument calibration, Optical particle counter

INTRODUCTION

One can use various instruments based on different measurement principles for estimating of aerosol properties, a review of different measurement techniques can be found e.g. in Kulkarni *et al.* This contribution is focused on measurements of physical aerosol properties and related general metrological aspects. The goal of every measurement is finding of a true value of the measured quantity, which is complex task for real-world, polydisperse aerosols. Instruments based on different measurement techniques and even instruments working on the same physical principle that alter in hardware/software measure – to some extent – differently. Other influences such as the way of sampling and data evaluation also have impact on the final result. Some phenomena are related to specific types of instruments, other, such as aerosol transport properties, concern nearly all aerosol instrumentation.

METHODS

Real-time mass measurement of aerosol particles using optical particle counters can serve as a good example for demonstration of uncertainty related to the first principle of measurement technique (elastic light scattering), which is mainly the dependency on particle complex refractive index or particle shape, and response curves variability, see Szymanski, *et al.* for details. Moreover, different optical particle counters can differ in the design of their detection system (light source, detector) and the detection chamber, which is related to the solid angle used for scattered light collection. One more uncertainty is present due to transformation of particle sizing data to mass measurement, therefore, appropriate calibration procedure should be performed either in laboratory (see e.g. Binnig, *et al.*) or on site (see e.g. Görner *et al.*) to obtain reliable measurement results. Another challenging task is the estimation of final measurement uncertainty from its major sources, see Walser, *et al.*

Uncertainty related to elastic light scattering can be examined experimentally or using numerical modelling. Open source Finite Difference in Time Domain (FDTD) solver GSVit that is developed at our department can be used either for modelling of light scattering on particles with complex shapes or as an alternative to Mie solution for scattering on spherical particles (see <http://gsvit.net>).

CONCLUSIONS

In closing, it may be said that accurate measurement can still be performed after good assessment of possible sources of error and uncertainty. Good measurement practice, which should include e.g. a procedure of instrument zero check, or testing the instrument using an aerosol with well-known properties are neither difficult to perform nor time consuming, and lead to more reliable measurements.

ACKNOWLEDGEMENT

Aeromet project leading to this contribution has received funding from the EMPIR programme co-financed by the Participating States and from the European Union's Horizon 2020 research and innovation programme.

REFERENCES

- Kulkarni, P., Baron, P. A., Willeke K., eds. Aerosol measurement: principles, techniques, and applications. John Wiley & Sons, 2011.
- Szymanski, W. W., Nagy, A., Czitrovsky, A., Optical particle spectrometry - Problems and prospects, *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* 110.11, 918-929, 2009.
- Binnig, J., Meyer, J. and Kasper. G., Calibration of an optical particle counter to provide PM2.5 mass for well-defined particle materials, *Journal of aerosol science* 38.3, 325-332, 2007.
- Görner, P., Simon, X., Bémer, D., & Lidén, G., Workplace aerosol mass concentration measurement using optical particle counters. *Journal of Environmental Monitoring*, 14(2), 420-428, 2012.
- Walser, A., Sauer, D., Spanu, A., Gasteiger, J., Weinzierl, B., On the parametrization of optical particle counter response including instrument-induced broadening of size spectra and a self-consistent evaluation of calibration measurements. *Atmospheric Measurement Techniques*, 10(11), 4341-4361, 2017.

VELIKOSTNÍ DISTRIBUCE ČÁSTIC Z INHALÁTORŮ – VLIV NÁDECHOVÉ RYCHLOSTI A VLHKOSTI

Lucie ONDRÁČKOVÁ, Jakub ONDRÁČEK, Jana KOZÁKOVÁ, Vladimír ŽDÍMAL

Ústav chemických procesů AV ČR, v.v.i., Praha, Česká Republika, ondrackova@icpf.cas.cz

Klíčová slova: MDI a DPI Inhalátory, Velikostní distribuce částic

SUMMARY

The purpose of this research was to determine the influence of inspiratory flow rate and relative humidity on particle size distributions (PSDs) generated by three MDI inhalers (Flutiform, Fullhale and Ventolin) and one DPI inhaler (Spiriva). Particle size distributions were measured by APS 3321 (TSI, USA) for three different inspiratory flow rates – 30, 60 and 90 l/min. Hygroscopicity of particles was determined by comparing data obtained at laboratory conditions and at relative humidity of 90%. During the measurements of number PSDs by using of APS spectrometer, we recorded bimodal distributions for Flutiform and Fullhale and monomodal distributions for Ventolin and DPI Spiriva. The increasing inspiratory flow rate had a negligible effect on the position of modes of individual distributions. The differences in PSD, measured under ambient conditions and at RH of 90%, were also minimal and did not significantly affect the assumed probability of drug deposition.

ÚVOD

Inhalační aerosoly produkované inhalátory typu MDI (metered dose inhaler) a DPI (dry powder inhaler) představují nedílnou součást léčby pacientů s plicními chorobami, jako je astma a chronická obstrukční plicní nemoc (CHOPN). Klíčovým parametrem určujícím místo a účinnost depozice v dýchacím ústrojí je velikostní distribuce částic aerosolu (Byron, 1990). Ta se může měnit v závislosti na složení léčiva a změně teploty a relativní vlhkosti při přechodu z inhalátoru do dýchacího ústrojí člověka. Pro analýzu velikostní distribuce částic z inhalátorů se doporučuje použití kaskádních impaktorů (European Pharmacopeia, 2002). Tato metoda je však časově náročná a poskytuje malé rozlišení velikostního spektra. Alternativou je měření velikostní distribuce pomocí spektrometrů měřících dobu průletu částice aerosolu, které je i přes řadu omezení rychlejší a poskytuje vysoké rozlišení naměřených velikostních distribucí.

METODY MĚŘENÍ

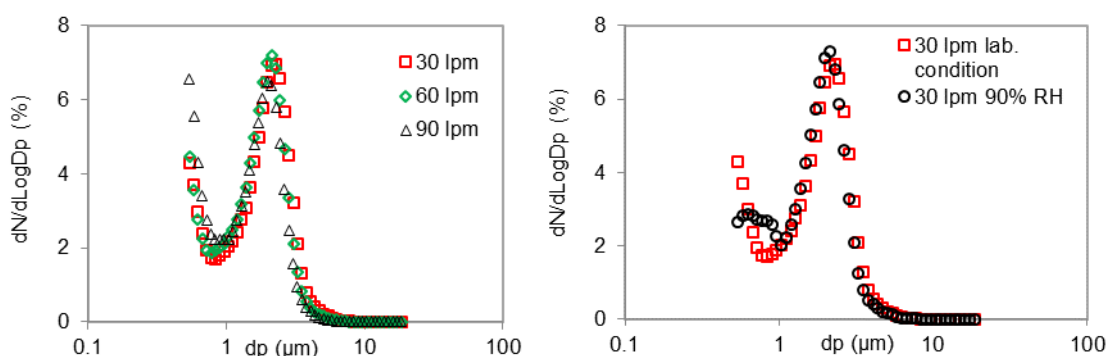
Byly testovány čtyři komerčně dostupné inhalátory, tři MDI a jeden DPI. Seznam inhalátorů spolu s informacemi o výrobcích je uveden v tabulce 1. Pro měření rozložení velikosti částic byl použit on-line spektrometr APS 3321 (TSI, USA). Vzorčky aerosolu z jednotlivých inhalátorů byly vedeny potrubím z nerezavějící oceli simulující geometrii lidského respiračního traktu - první ohyb za ústní dutinou. Velikostní distribuce částic z jednotlivých inhalátorů byly měřeny při průtocích 30, 60 a 90 l/min a za laboratorních podmínek $t = 25 \pm 0,5$ °C a $RH = 35 \pm 5\%$, které byly měřeny pomocí záznamníku Tinytag. Vliv zvýšené relativní vlhkosti byl měřen za podmínek $t = 25 \pm 0,5$ °C, $RH = 90 \pm 1\%$ a průtoku 30 l/min.

Tab. 1: Seznam inhalátorů s informacemi výrobců

Inhalátor	Typ	Aktivní látka ($\mu\text{g}/\text{dávka}$)	Pomocná látka
Flutiform	MDI	Fluticasone propionate (50) Formoterol Fumarate Dihydrate (5)	Ethanol, Apaflurane
Fullhale	MDI	Salmeterol xinafoate (25) Fluticasone propionate (125)	Norflurane
Ventolin	MDI	Sulbutamoli sulfas (120,5)	Norflurane
Spiriva	DPI	Tiotropia (18)	Lactose monohydrate

VÝSLEDKY, DISKUSE, ZÁVĚRY

Z velikostních distribucí naměřených pro léčivo Fullhale (obr.1) při různých průtocích je patrné, že zvyšující se nádechová rychlost měla minimální vliv na pozici modů jednotlivých velikostních rozdělení. Rovněž rozdíly ve velikostních distribucích částic, naměřených za laboratorních podmínek a při vyšší RH, byly minimální a nebylo tak ovlivněno pravděpodobné místo depozice v dýchacím ústrojí. Při měření inhalačních aerosolů pomocí APS je důležité mít na paměti některá omezení, ovlivňující výsledný tvar velikostních distribucí. Početní koncentrace velkých částic (v našem případě 2-3 μm) může být podhodnocena kvůli jejich koincidenci v detekční zóně APS s malými částicemi při vysokých celkových koncentracích.



Obr. 1: Velikostní distribuce početní koncentrace léčiva Fullhale měřená pomocí APS 3321 za různých podmínek.

PODĚKOVÁNÍ

Autoři práce děkují za podporu grantům MŠMT LTC17010 „Studie účinnosti dodávky léků dávkovaných aerosolovými inhalátory na cílové místo v dýchacím ústrojí“ a COST Action MP1404 SimInhale “Simulation and pharmaceutical technologies for advanced patient-tailored inhaled medicines” (www.cost.eu).

LITERATURA

European Pharmacopoeia. Section 2.9.18 – Preparation for inhalation: aerodynamic assessment of fine particles. European Pharmacopoeia. 3rd ed. (Suppl. 2001). Strasbourg, France: Council of Europe, 113-124, (2002).

VLIV INHALOVANÝCH NANOČÁSTIC OXIDŮ KOVŮ NA ORGÁNY EXPONOVANÝCH MYŠÍ

Pavel MIKUŠKA¹, Zbyněk VEČEŘA¹, Bohumil DOČEKAL¹, Lukáš ČAPKA¹, Kamil KŘŮMAL¹, Pavel COUFALÍK¹, Pavel MORAVEC², Marcela BUCHTOVÁ³, Ivan MÍŠEK³, Lucie VRLÍKOVÁ³, Tereza SMUTNÁ³, Jana DUMKOVÁ⁴, Aleš HAMPL⁴, Petr FICTUM⁵

¹ Ústav analytické chemie AV ČR Brno, mikuska@iach.cz

² Ústav chemických procesů AV ČR Praha

³ Ústav živočišné fyziologie a genetiky AV ČR Brno

⁴ Ústav histologie a embryologie, Lékařská fakulta, MU Brno

⁵ Ústav patologické morfologie a parazitologie, Fakulta veterinárního lékařství, VFU Brno

Klíčová slova: Nanočástice, Inhalace, Myši, Zdravotní rizika

SUMMARY

Nanoparticles of different composition and sizes are becoming a reality in many industrial applications. As a result, there is an increasing need for understanding the adverse effects that nanoparticles may have on human and animal health.

To study the health impact of nanoparticles, adult mice were continuously exposed to metal oxide nanoparticles for a different time. At the end of experiment, mice organs (lung, brain, kidney, liver and spleen) were collected for chemical, biochemical, histological and electron microscopical analyses.

ÚVOD

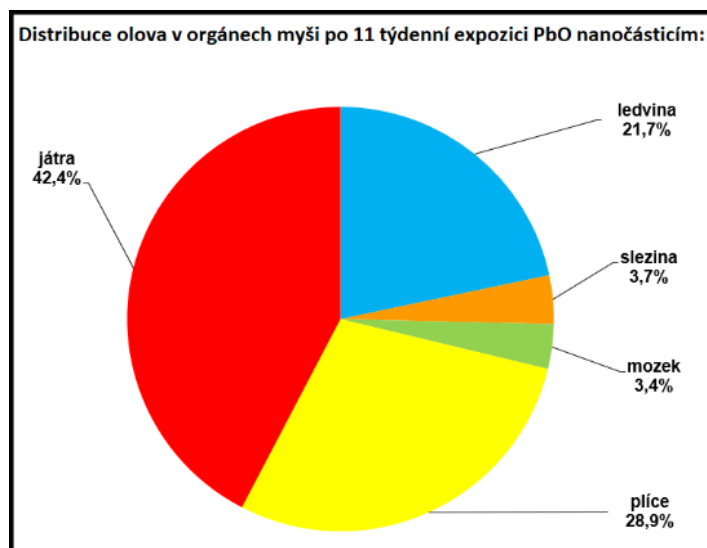
Nanočástice, tj. částice, které jsou alespoň v jednom rozměru menší než 100 nm, se používají v běžném životě při mnoha aplikacích jako je biomedicína, kosmetika, výroba potravin, výroba energie, elektronika atd. Ze zdravotního hlediska jsou nanočástice nebezpečné tím, že na rozdíl od částic větších než 100 nm mohou snáze při dýchání pronikat do plic a plicních tkání, kde pak mohou způsobit jejich poškození, které může vyústit v chronické dýchací problémy.

V současné době existuje velké množství informací z *in vitro* experimentů, které popisují interakci nanočástice-buňka. V převážné většině experimentů byl poměr počtu nanočástic k počtu buněk vyšší než 1000:1, což je mnohonásobně víc než situace do které se daná buňka může reálně dostat. Předvídání zdravotních rizik na základě *in vitro* experimentů je tedy diskutabilní. Přestože je zřejmé, že pouze *in vivo* experimenty nám mohou významným způsobem pomoci při vypracování metodiky hodnocení zdravotních rizik spojených s přítomností nanočástic v ovzduší, stále se nevěnuje *in vivo* experimentům náležitá pozornost.

VÝSLEDKY, DISKUSE, ZÁVĚRY

Na Ústavu analytické chemie AV ČR Brno byla zkonstruována speciální inhalační komora, která umožňuje provádět dlouhodobé inhalační pokusy s nanočásticemi na malých experimentálních zvířatech (Večeřa a Mikuška, 2012). V rámci dosud provedených experimentů byly myši exponovány nanočásticím oxidů kovů (Mn_xO_y , CdO,

PbO, TiO₂, ZnO, CuO). Koncentrace produkovaných nanočástic se v průběhu experimentu pohybovaly v rozmezí $1-3 \times 10^7$ částic/cm³ s velikostní distribucí 7-60 nm. Ředěním proudem vzduchu byla koncentrace nanočástic před vstupem do inhalačních klecí snížena na koncentraci $5 \times 10^5 - 2 \times 10^6$ částic/cm³. Pro inhalaci byla používána populace 40 myší, inhalační experimenty probíhaly po dobu 3 dnů - 3 měsíců, 24 hod/den. Exponované myši byly postupně v průběhu experimentu ve zvolených časových intervalech odebírány a humánním způsobem usmrceny. Poté jim byly odebrány vybrané vnitřní orgány (plíce, mozek, ledviny, játra a slezina), které byly analyzovány na obsah daného kovu (Obr. 1).



Obr. 1 Hmotnostní distribuce Pb v orgánech myší

Obsah kovu v orgánech exponovaných myší byl porovnán s obsahem kovu v orgánech kontrolního vzorku myší, které inhalaci nanočásticemi nebyly podrobeny. Odebrané orgány exponované a kontrolní skupiny myší byly následně podrobeny toxikologické, histologické a imunologické analýze (např. Dumková, 2016 a 2017).

PODĚKOVÁNÍ

Práce byla podporována Výzkumným záměrem Ústavu analytické chemie AVČR č. RVO: 68081715 a grantem GA ČR č. P503/12/G147.

LITERATURA

- Večeřa Z., Mikuška P. (2012), *Sborník 13. konference České aerosolové společnosti*, Třeboň, Česká Republika, 25.-26.10.2012, str. 43-46.
- Dumková J., Vrlíková L., Večeřa Z., Putnová B., Dočekal B., Mikuška P., Fictum P., Hampl A., Buchtová M.: Inhaled Cadmium Oxide Nanoparticles: Their in Vivo Fate and Effect on Target Organs. *Int. J. Mol. Sci.*, 17, 874, (2016).
- Dumková J., Smutná T., Vrlíková L., Le Coustumer P., Večeřa Z., Dočekal B., Mikuška P., Čapka L., Fictum P., Hampl A., Buchtová M.: Sub-chronic inhalation of lead oxide nanoparticles revealed their broad distribution and tissue-specific subcellular localization in target organs. *Part. Fibre Toxicol.*, 14, 55, (2017).

MOCVD IRON OXIDE NANOPARTICLE GENERATION NOT ONLY FOR FOLLOW-UP INHALATION EXPOSURE EXPERIMENTS

Pavel MORAVEC¹, Jaroslav SCHWARZ¹, Petr VODIČKA¹, Jaroslav KUPČÍK², Jaroslav ŠVEHLA¹

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

² Institute of Inorganic Chemistry of the CAS, v.v.i., Husinec-Řež, Czech Republic, kupcik@iic.cas.cz

Keywords: Exposure studies, Iron oxide nanoparticle generation, MOCVD, Nanoparticle characterization

INTRODUCTION

Iron oxide nanoparticles (NPs) are industrially produced and commercially available and they are also frequently emitted into the environment by iron making plants. In the human body, iron is maintained at homeostatic fairly low level. However, freshly generated iron oxide NPs cause febrile and inflammatory response known as metal fume fever, but the potential in vivo consequences of inhalation of iron oxide NPs from the atmosphere has not yet been investigated. An overview of recent studies evaluating iron oxide NPs cytotoxicity, genotoxicity, developmental toxicity and neurotoxicity was presented by Valdíglesias *et al.* (2015). Toxicity of iron oxide NPs has been studied both in vitro and in vivo. Exposure chamber for the whole body inhalation experiments with small laboratory animals was constructed at the Institute of Analytical Chemistry of the CAS (Večeřa *et al.*, 2011) and some methods of NPs generation for these experiments were already tested in our laboratory (Moravec *et al.*, 2015; Moravec *et al.*, 2016). In this study we tested a method of long lasting generation of iron oxide NPs by pyrolysis and oxidation of iron(III) acetylacetonate (FeAA3).

EXPERIMENTAL SETUP

NPs generation was studied in 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 was 1.5 m. Experimental setup was described in more detail at Moravec *et al.* (2015). A stream of nitrogen carrier gas, saturated by precursor vapours in a saturator (Q_S), was fed into the reactor, where it was mixed with a stream of either nitrogen (pyrolysis) or a mixture of nitrogen and air (oxidation), see Figure 1. A stream of particle laden gas (Q_R) was diluted at the outer part of the work tube by a diluting stream (Q_{Dil}) of nitrogen (pyrolysis) or air (oxidation). The particle production was studied in dependence on precursor vapour pressure (P_{FeAA3}), reactor (T_R) and saturator temperature (T_S) and on flow rates Q_R , Q_S and Q_{Dil} . Precursor vapour pressure was controlled by saturator temperature and/or saturator flow rate and its values in the reactor were calculated on the basis of the data of Göetze *et al.* (1970) from the equation:

$$P_{FeAA3}(Pa) = 133.32 \times 10^{\left(\frac{12.98 - 5943.4}{T_s(K)}\right)} \times \frac{Q_S}{Q_R}. \quad (1)$$

NPs production was monitored using SMPS (TSI model 3936L75). Samples for NPs characterization were deposited onto TEM grids, using a nanometer aerosol sampler (TSI model 3089) and on cellulose, quartz, and Sterlitech Ag filters. The particle characteristics were studied using HRTEM (*JEOL 3010*), energy dispersive spectroscopy (EDS; *INCA/Oxford* connected to *JEOL 3010*), selected area electron diffraction (SAED; *JEOL 3010*), inductively coupled plasma – optical emission spectrometry (ICP-OES; *Agilent 4200 MP-AES*), elemental and organic carbon analysis (EC/OC; Model 4, Sunset Laboratory) and X-ray diffraction (XRD; *Bruker D8 Discover diffractometer*).

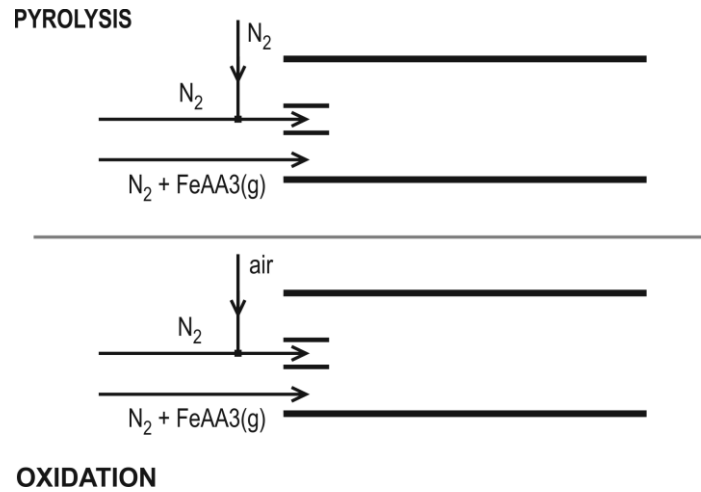


Fig. 1: Scheme of arrangements of the reactor inlet section.

RESULTS AND CONCLUSIONS

Two experimental campaigns in total duration 100 and 80 hours were performed. The NPs production was studied in the range of T_R : 500-800 °C, T_S : 155-160 °C, Q_R : 1200-1500 cm³/min, Q_S : 100-200 cm³/min, Q_{Dil} : 1600-1800 cm³/min, P_{FeAA3} : 1.1-3.5 Pa and co : 0 (pyrolysis) or 12-15 vol. % (oxidation). NPs production by pyrolysis and oxidation of FeAA3 is summarized in Table 1.

Tab. 1: NPs production in dependence on T_R . Different P_{FeAA3} for individual samples. M_t – total mass concentration, ER – emission rate.

	Pyrolysis		Oxidation			
T_R [°C]	600	700	500	600	700	800
M_t , SMPS [µg/m ³]	480-894	3785-4739	1765-2569	996-1448	584-2056	1090-1183
M_t , Filters [µg/m ³]	534-668	1021-1296	1575-2017	2121-2608	807-2406	1719-1744
ER, SMPS [µg/min]	1.4-2.7	11.4-14.2	5.3-7.7	3.2-4.6	1.9-6.6	3.5-3.8
ER, Filters [µg/min]	1.6-2.0	3.1-3.9	4.7-6.1	6.8-8.3	2.6-7.7	5.5-5.6

Samples of NPs generated by pyrolysis and oxidation of FeAA3 and deposited on cellulose filters are shown in Figure 2. It can be seen that by pyrolysis at T_R 500 °C mostly only evaporation and condensation of precursor occurs. At 600 and 700 °C the decomposition of precursor is much deeper, but samples contain a lot of EC. All samples prepared by oxidation of FeAA3 at T_R 500-800 °C have almost identical colour, content of Fe, very low content of OC and zero content of EC. Nevertheless, they slightly differ in morphology and crystallinity. The NPs characteristics in dependence on decomposition process and T_R are summarized in Table 2.



Fig. 2: Concentrations of Fe, EC and OC of the samples prepared by pyrolysis and oxidation of FeAA3 in dependence on T_R .

Tab. 2: NPs characteristics in dependence on decomposition process and T_R . TC – total carbon.

T_R [°C]	Pyrolysis		Oxidation			
	600	700	500	600	700	800
TC [mass %], EC/OC	37.2	33.7	3.5	3.7	5.4	n.a.
Fe [mass %], ICP-OES	51.9	38.8	58.7	58.7	59.2	59.3
Cryst. Phase, XRD	amorphous	amorphous	Fe₂O₃	Fe₂O₃	Fe₂O₃	Fe₂O₃
Cryst. Phase, SAED	n.a.	Fe ₂ O ₃	Fe₂O₃	Fe₂O₃	Fe₂O₃	Fe₂O₃

Results have shown that NPs generation by oxidation of FeAA3 at T_R 600 or 700 °C is best suited for long term inhalation exposure experiments. The generation provides NPs production rate sufficiently high (up to 2600 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, i.e. 8.3 $\mu\text{g}/\text{min}$) and can be further increased by an increase of T_s or/and Q_s , and it is stable at steady state conditions for sufficiently long time. Primary particle size is typically between 10-20 nm, see Figure 3, the content of Fe varies from 58.7 to 59.3 wt. %, which corresponds with 84.0 – 84.7 wt. % of Fe₂O₃. NPs are free of EC and contain only 3.5 – 5.4 wt. % of OC. Both XRD and SAED method identified cubic Fe₂O₃ crystalline phase, Pdf 32-0469. On the other hand, NPs generation by pyrolysis does not seem to be perspective method for exposure experiments due to poorly defined characteristics of NPs. They contain a lot of EC (33.7 – 37.2 wt. %), the content of Fe varies between 22.0 and 51.9 wt. % and

because the NPs are XRD amorphous and almost SAED amorphous, it is very difficult to identify the form of Fe in NPs.

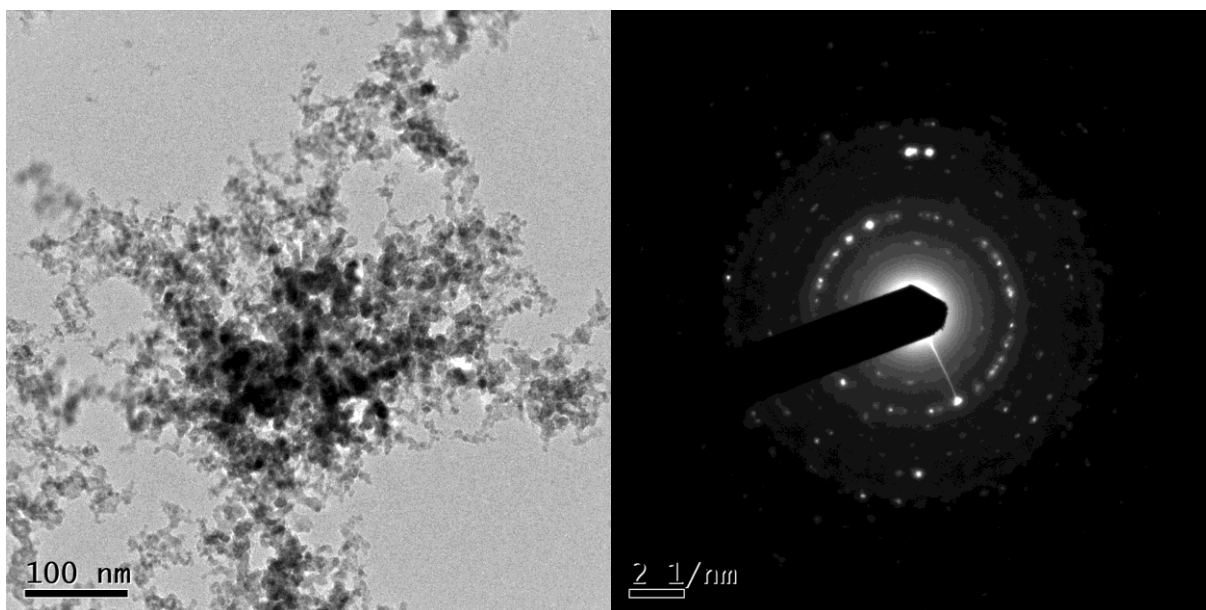


Fig. 3: TEM image and electron diffraction pattern of NPs synthesized at $T_R=600$ °C, $Q_R=1500$ cm³/min, $Q_{Dil}=1700$ cm³/min, $P_{FeAA3}=2.4$ Pa.

ACKNOWLEDGEMENT

This work was supported by the Czech Science Foundation under grant P503/12/G147. XRD analyses were performed by Mgr. Petr Mikysek, Geological Institute of the CAS, and EC/OC analyses by Mgr. Věra Procházková, Institute of Chemical Process Fundamentals of the CAS.

REFERENCES

- Valdiglesias V., Kilic G., Costa C., Fernández-Bartóles N., Pásaro E., Teixeira J. P., Laffon B. Effects of iron oxide nanoparticles: Cytotoxicity, Genotoxicity, developmental toxicity, and neurotoxicity, *Environ. Molecular Mutagenesis*, **50**, 125-148, (2015).
- Götze H.-J., Bloss K. and Molketin H. Dampfdruckbestimmung von acetylacetonaten, *Zeitschrift Phys. Chem. Neue Folge*, **73**, 314-320, (1970).
- Moravec P., Smolík J., Ondráček J., Vodička P., Fajgar R. Lead and/or Lead Oxide Nanoparticle Generation for Inhalation Experiments. *Aerosol Sci. Technol.*, **49**, 655–665, (2015).
- Moravec P., Schwarz J., Vodička P., Koštejn M. Study of TiO₂ nanoparticle generation for follow-up inhalation experiments with laboratory animals. *Aerosol Sci. Technol.*, **50**, 1068-1076, (2016).
- Večeřa Z., Mikuška P., Moravec P., Smolík J. (2011). Unique Exposure System for the Whole Body Inhalation Experiments with Small Animals, in 3rd International Conference TANGER Ltd NANOCON 2011, 21–23, Brno, Czech Republic, pp. 652-654.

INDOOR–OUTDOOR BIOAEROSOL COMPARISON

Małgorzata NABRDALIK¹, Tomasz OLSZOWSKI²

¹ University of Opole, Poland, mnabrdalik@uni.opole.pl

² Opole University of Technology, Poland, t.olszowski@po.opole.pl

Keywords: Recuperator, TSP, Fungi, Bacteria, Rural area

INTRODUCTION

Currently, people spend more than 80% of their time indoors (Ondráček et al., 2017). It is widely recognized that bioaerosols play a significant role in indoor air pollution. Exposure to bioaerosols can cause a bunch of negative health effects (Xie et al., 2017). The indoor bioaerosol is produced mainly from indoor sources, but via ventilation and infiltration, it also originates from outdoor.

A lot of microbiota exist in the countryside environment. There is a lack of studies about characterization and comparison of indoor and outdoor microorganisms in rural areas of Central Europe.

The current study was designed to examine the bioaerosol levels in the indoor and outdoor environment in a house located in the village. The main purpose of the research was a quantitative and qualitative estimation of microbiota surrounding the village house. For bioaerosol assessment inlet and outlet recuperator's filters were used.

EXPERIMENTAL SETUP

The exposition of the recuperator filters was executed in the single-family house in the village of Kotórz Mały (Poland, 50° 43' 50" N; 18° 02' 36" E; 1025 inhabitants). A non-woven filters F7 (EU7) with average filtration efficiency above 80% for particles of 0.4 µm (EN 779:2012) were used. Filters were changed every month (12 times). One of them (P1), via the ventilation system, collected aerosol particles from the outside air. The second one (P2) grabbed particles from an indoor environment. The stream of ventilation air was steady (approx. 350 m³ h⁻¹). The experiment was conducted for one year (from July 2017 up to June 2018).

Every non-woven filter, from P1 and P2, was divided into two samples. The first one was used for microorganism detection and the second one for elements. For bioaerosols detection, the filters were suspended in buffer phosphate solution containing 0.05% w/v Tween 80 and shaken for 30–60 minutes. Serial dilutions up to 10⁻³ were prepared. Aliquots, 0.5 ml, of the original sample and its serial dilutions were spread-plated, in triplicate, onto the surface of trypticase soy agar (TSA) to perform the bacteria count and Sabouraud dextrose agar (SDA), containing chloramphenicol antibiotic, was applied for the primary isolation of fungi. Bacterial plates were incubated at 30°C for 48 h, but fungal Petri plates were incubated at 25°C for 5–7 days. Microorganisms cell numbers were counted and concentration was expressed as colony forming units per gram of filter (CFU/g) (Han et al, 2018). Isolates of fungi were identified to the level of the genus on Potato Dextrose Agar (PDA) based on the observation of micro- and macro-morphological traits (Awad et al, 2014).

Simultaneously, for indoor and outdoor air, the average monthly temperature (T) and relative humidity (RH) were determined. The sensors from portable weather station Davis Vantage® were used.

The I/O microorganism ratios were calculated. For P1–P2 results comparison, the non-parametric Wilcoxon test was used. The relationships between variables were examined using Spearman correlation. The significance level of 0.05 was adopted.

RESULTS AND CONCLUSIONS

Figure 1 shows the profiles of bacteria and fungi concentration in filters collected indoor and outdoor bioaerosol. Figure 2 presents the seasonal concentration of microorganisms collected on the recuperator filters.

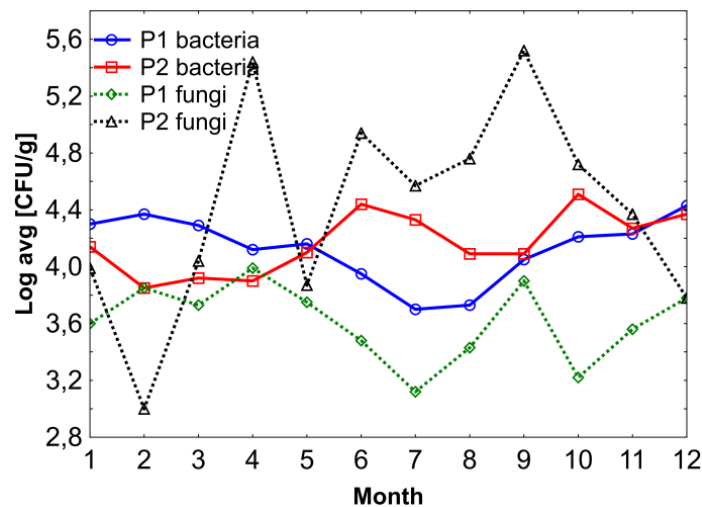


Fig 1. Bacteria and fungi indoor and outdoor concentration changes.

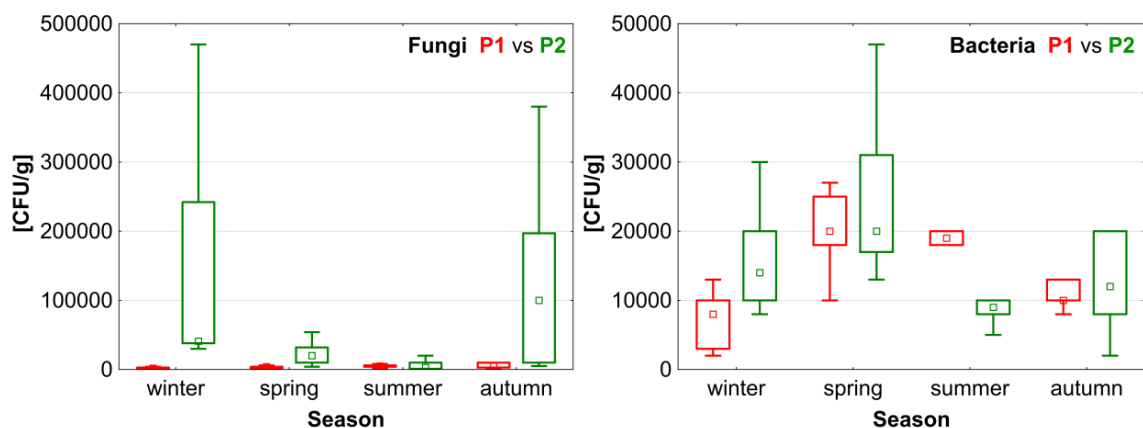


Fig 2. Seasonal concentration of microorganism comparison in P1 and P2. Boxes show the range between the 25th and 75th percentiles. The whiskers extend from the edge of the box to the 5th and 95th percentiles of the data. The squares inside indicate median values.

The concentrations of bacteria associated with filters P1 (5.0×10^3 – 2.7×10^4 CFU/g) were higher than fungi (1.3×10^3 – 9.7×10^3 CFU/g). Whereas the concentration of bacteria associated with filters P2 were higher only in spring and summer (from May to

August). The annual average I/O ratio for bacteria was 1.01 and for fungi 1.23. The lowest I/O ratio was found in summer (0.92 for bacteria and 0.99 for fungi). The highest one in winter (1.09 and 1.42 respectively). The opposite results were discovered in houses with natural ventilation (Pastuszka et al., 2000; Liao et al., 2004) and for indoor spaces without human activities (Ondráček et al., 2017).

Besides the summer period (p=0.67), the Wilcoxon test results clearly confirmed statistically significant differences between indoor and outdoor concentrations of fungi (p <0.01). For bacteria, there weren't any differences for spring and autumn (p-value 0.47 and 0.73 respectively). That indicates the concentration of bioaerosol indoors not follows that of the outdoors.

Figure 3 shows the matrix of the presence of various types of microbiota. *Alternaria*, *Chaetomium*, *Cladosporium* and *Penicillium* were the common fungal types, with higher concentrations associated with filters P1. In the filters P2, from November to March, the highest percentage (80-100%) of isolated fungi was represented by species *Penicillium chrysogenum* and *P. digitatum*. The filters microbiota was dominated by Gram-positive bacteria belonging to *Actinobacteria* and *Firmicutes*. A wide diversity of Gram-negative *Proteobacteria* were isolated. Very similar results, in terms of bacteria presence, were published by other authors (Lie and Jo, 2006; Jo and Seo, 2006). These results show, that in houses with filtered air, the types and amount of microbiota mainly depended on indoor sources of organic contaminants.

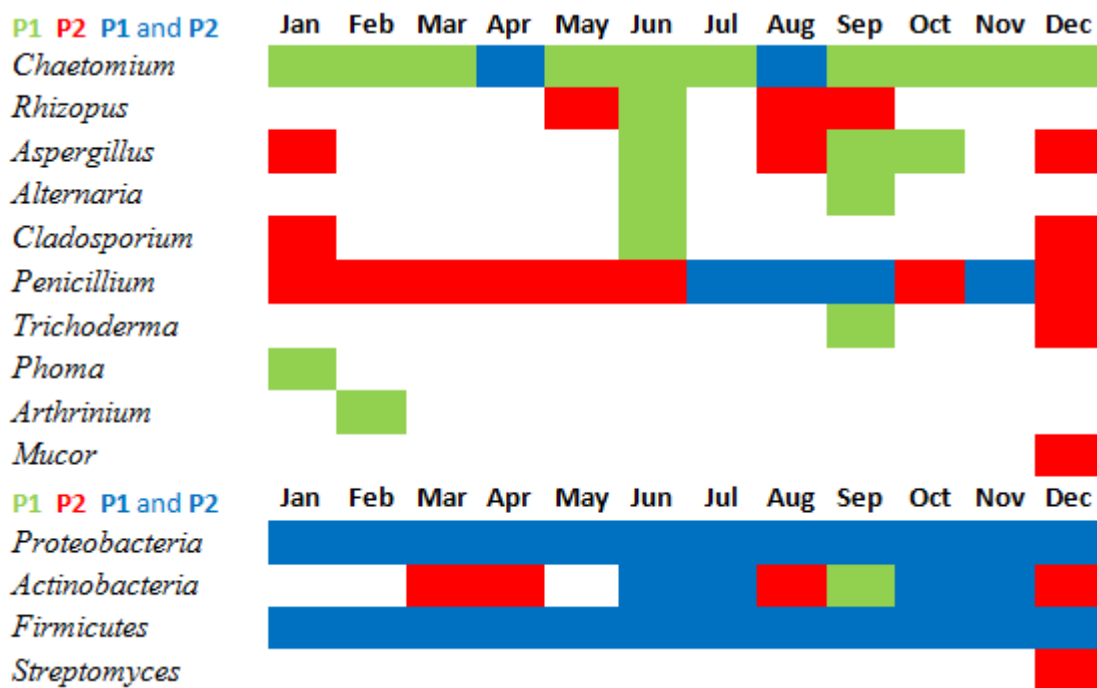


Fig. 3. An occurrence of particular types of bacteria and fungi in individual months.

Table 1 contains a P-values for checked variables. The conducted analysis demonstrated that a positive correlation between fungi and bacteria concentrations and temperature and RH could be found. It seems, that for the indoor environment the relative humidity had the most pronounced influence on the bioaerosol concentration.

Tab. 1: The matrix of Spearman correlation. Significant correlations were indicated by bold italics.

	Bacteria P2	Fungi P1	T P2	RH P2	T P1	RH P1
Bacteria P1	-0.11				<i>0.66</i>	0.09
Bacteria P2			<i>0.41</i>	<i>0.32</i>		
Fungi P1					<i>0.50</i>	<i>0.31</i>
Fungi P2		-0.08	0.18	<i>0.60</i>		

It seems, that the results cannot be supra-local dimension. But they can find confirmation in houses with similar characteristics of use and location.

ACKNOWLEDGEMENT

This work was supported by private initiative.

REFERENCES

- Awad A., Shamy M., Redal M., et al. Microorganisms associated particulate matter: A preliminary study. *Sci Tot Environ* 479-480, 109-116 (2014).
- EN 779:2012. *Dust air filters for general ventilation (2012)*.
- Han Y., Wang Y., Li L., et al. Bacterial population and chemicals in bioaerosols from indoor environment: Sludge dewatering houses in nine municipal wastewater treatment plants. *Sci Total Environ* 618, 469-478 (2018).
- Jo W., Seo Y. Indoor and outdoor bioaerosol levels at recreation facilities, elementary schools, and homes. *Chemosphere* 61, 1570-1579 (2005).
- Lee J., Jo W. Characteristics of indoor and outdoor bioaerosols at Korean high-rise apartment buildings. *Environ Res* 101, 11-17 (2006).
- Liao C.M, Luo W., Chen S., et al. Temporal/seasonal variations of size-dependent airborne fungi indoor/outdoor relationships for a wind-induced naturally ventilated airspace. *Atmos Environ* 38, 4415-4419 (2004).
- Ondráček J., Talbot N., Kubelová L. Transformation of aerosol particles during transport from outdoor to indoor environment. *Proceedings of 18th annual conference of the Czech Aerosol Society*, 10-13 (2017).
- Pastuszka J., Paw U., Lis D., et al. Bacterial and fungal aerosol in indoor environment in Upper Silesia, Poland. *Atmos Environ* 34, 3833-3842 (2000).
- Xie Y., Fajardo O., Yan W., et al. Six-day measurement of size-resolved indoor fluorescent bioaerosols of outdoor origin in an office. *Particuology* 31, 161-169 (2017).

VPLYV SEKUNDÁRNYCH FAKTOROV NA KONCENTRÁCIU TUHÝCH ČASTÍC MERANÝCH RÔZNYMI METÓDAMI

Dušan JANDAČKA¹, Daniela ĎURČANSKÁ¹, Daša KOVALOVÁ²

¹Žilinská univerzita v Žiline, Stavebná fakulta, Žilina, Slovensko,
dusan.jandacka@fstav.uniza.sk, daniela.durcanska@fstav.uniza.sk

²Žilinská univerzita v Žiline, Výskumné centrum, Slovensko
dasa.kovalova@rc.uniza.sk

Kľúčové slová: Znečistenie ovzdušia, Tuhé častice, Intenzita dopravy, Mestské územia,
Meteorologické parametre

SUMMARY

Cities and their functional areas (residential areas, industrial zones, recreational zones, transport hubs, ...) constitute the environment for their inhabitants. Urban residents face a deterioration in air quality due to different sources of pollution (road transport, industry, local heating, ...). The production of particulate matter and harmful gases from different sources is a problem in the cities. Traffic volume continues to grow and road transport has the greatest impact on the atmosphere in the vicinity of the urban roads. Due to the dominant use of combustion engines, exhaust gases contain large amounts of gaseous pollutants as well as particulate matter. They particularly include a large amount of the finest PM fractions, which can remain in the air for a long time, easily enter respiratory tracks, and damage human health. The other part includes particulate matter produced by the abrasion of different parts of roads and vehicle fleets, from resuspension road dust which concerns matter of larger aerodynamic diameters. By combining different sources and adverse meteorological factors, the limit values for pollutants can be exceeded frequently. A proposal for an air quality monitoring network was created in Žilina. The layout of the measuring stations was based on the basic idea of covering typical Functional Urban Areas (FUAs) in the city of Žilina. Selected measurement sites are always a combination of several sources of air pollution.

ÚVOD

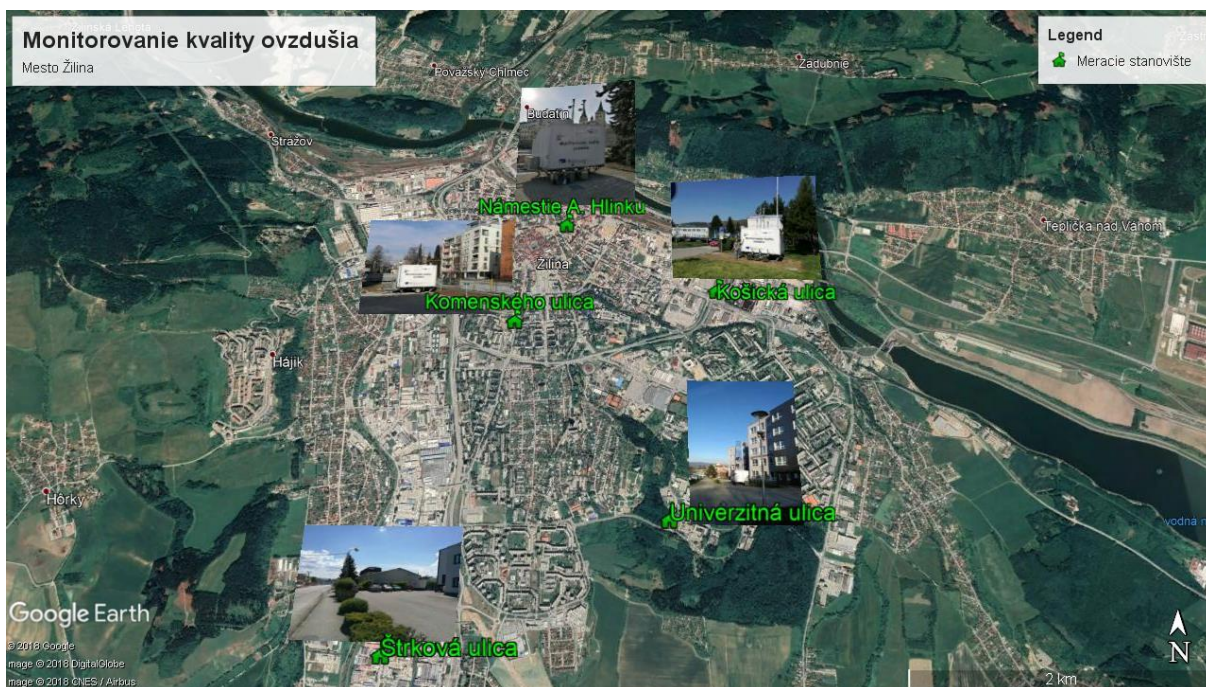
Medzi hlavné zdroje znečistenia ovzdušia v mestských oblastiach patria emisie výfukových plynov, resuspenzia cestného prachu a vykurovanie domácností drevom a uhlím. Ide o zdroje, ktoré produkujú emisie do okolitého ovzdušia vo vertikálnej výške pod 20 m, čo vedie k významnému vplyvu na úroveň koncentrácií polutantov v dýchacej zóne ľudí [Jandacka et al., 2017, Pant – Harison, 2013, Thorpe – Harison, 2008, Fullova et al. 2017].

Dve najdôležitejšie látky, ktorými cestná doprava znečisťuje ovzdušie, sú oxid dusičitý (NO₂) a jemné tuhé častice (PM_{2,5}). Sektor dopravy v EÚ v roku 2013 prispel 13 % k celkovým emisiám častíc PM₁₀ a 15 % k emisiám tuhých častíc PM_{2,5}. Jemná frakcia PM_{2,5} tvorí 40 – 80 % hmotnostnej koncentrácie PM₁₀ v okolitom ovzduší v Európe [EEA, 2013, Jandacka et al., 2017]. Zatiaľ čo výfukové emisie z vozidiel od roku 1990 klesajú vďaka technologickým zdokonaleniam vozidiel, ako sú napríklad časticové filtre, zvyšujú

sa nevýfukové emisie tuhých častíc vznikajúcich opotrebovaním brzd a pneumatík. Nevýfukové zdroje tvoria v súčasnosti veľkú časť celkových emisií tuhých častíc z vozidiel – približne polovicu častíc PM₁₀ a tretinu tuhých častíc PM_{2,5} [EEA, 2016].

METODIKA MERANÍ KVALITY OVZDUŠIA

V Žiline bol vytvorený návrh siete na monitorovanie kvality ovzdušia. Rozloženie meracích staníc bolo zvolené na základe myšlienky pokrytia typických funkčných mestských oblastí (Obr. 1). Meracie miesta sú vždy kombináciou viacerých zdrojov znečistenia ovzdušia.



Obr. 1. Meracie stanovišťa v meste Žilina

Prvým meracím stanovišťom bolo Námestie A. Hlinku. Ide o typickú pešiu zónu bez cestnej premávky. V okolí sa nachádza len málo áut parkujúcich v miestnych prevádzkach. Druhým meracím stanovišťom je Komenského ulica v blízkosti centra mesta. Ide o križovatku troch ulíc: Komenského ulica, Suvorovova ulica a ulica Juraja Fándlyho. Okolie je tvorené obytnými budovami, školou a budovou verejnej správy. Tretím meracím stanovišťom je najväčšia križovatka mesta – Košická ulica. V blízkosti križovatky sa nachádza mestská tepláreň (Žilinská teplárenská, a.s.) a nákupné centrum. Ďalšie meracie stanovište je ulica Univerzitná, kde okolie tvorí areál Žilinskej univerzity a mestský park Lesopark. Meracie stanovište je v blízkosti miestnej komunikácie, križovatka ulíc Univerzitná, Pod hájom a Veľký diel. Posledné monitorovacie stanovište sa nachádza v priemyselnej zóne, v blízkosti ulice Štrková. V oblasti prevláda nákladná doprava.

Boli merané tuhé častice rôznych frakcií PM₁₀, PM_{2,5} a PM₁ a boli použité nasledujúce meracie metódy:

- optická metóda,
- metóda absorpcie žiarenia beta,
- gravimetrická metóda.

Počas monitorovania boli zaznamenané aj meteorologické parametre (teplota, vlhkosť, rýchlosť a smer vetra, tlak). Merania kvality ovzdušia boli realizované na každom meracom stanovišti 7 dní v nasledujúcich intervaloch:

- meracie stanovište Námestie A. Hlinku: 22. - 28. februára 2018,
- meracie stanovište Komenského ulica: 01. - 07. marca 2018,
- meracie stanovište Košická ulica: 19 - 25. apríla 2018,
- meracie stanovište Univerzitná ulica: 14. - 20. novembra 2017,
- meracie stanovište Štrková ulica: 9. - 15. mája 2018.

VÝSLEDKY MERANÍ TUHÝCH ČASTÍC

Merania znečistenia ovzdušia v meste Žilina boli zamerané na meranie tuhých znečisťujúcich látok rôznych frakcií: PM₁₀, PM_{2,5} a PM₁ rôznymi metódami merania. V nasledujúcom sú vyhodnotené merania tuhých častíc optickou metódou s využitím prístroja Fidas 200, spoločnosti Palas. Koncentrácie znečisťujúcich látok boli vyhodnotené ako 24-hodinové priemery, to znamená, že k dispozícii bolo 7 hodnôt koncentrácií pre každú znečisťujúcu látku na každom meracom stanovišti. Základnou úlohou meraní bolo porovnanie koncentrácií znečisťujúcich látok v rôznych funkčných oblastiach mesta Žilina a zistiť vplyv sekundárnych faktorov na koncentrácie znečisťujúcich látok v ovzduší. Meracie stanovištia majú rôzny charakter, ako už bolo uvedené v opise metodiky. Namerané znečistenie ovzdušia môže pochádzať z rôznych zdrojov, ktoré sa nachádzali v okolí meracích stanovišť. Meracie stanovište na Námestí A. Hlinku je pešia zóna a v jeho blízkosti nebol žiadny významný zdroj znečistenia ovzdušia. Miestne komunikácie končia na okraji námestia a cestná doprava nemá prístup do pešej zóny. Meracie stanovište na Komenského ulici je v blízkosti cestnej komunikácie, kde najvýznamnejším zdrojom znečistenia je cestná doprava. Meracie stanovište na Košickej ulici je v blízkosti dopravného uzla a významným zdrojom znečistenia ovzdušia je cestná doprava, veľké parkovacie plochy pri nákupných centrách a priemyselná zóna mesta. Meracie stanovište Univerzitná ulica je obklopené mestským parkom a v blízkosti stanovišťa sú miestne komunikácie. Štrková ulica je v centre priemyselnej zóny, kde potencionálnymi zdrojmi sú predovšetkým cestná doprava a ľahký priemysel.

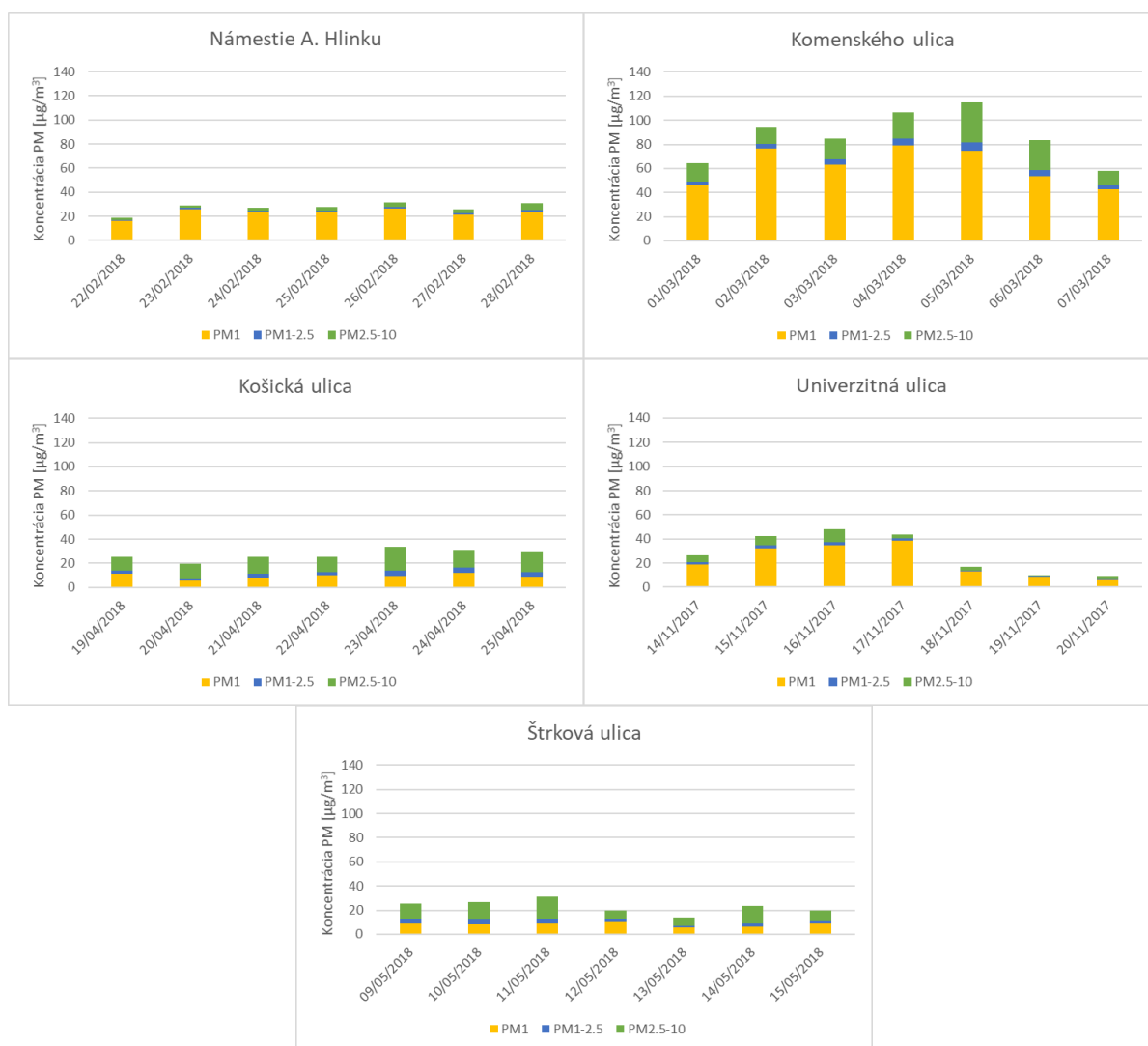
V rámci meraní boli sledované aj meteorologické parametre (Tab. 1), ktoré významnou mierou prispievajú k aktuálnemu stavu koncentrácií znečisťujúcich látok v ovzduší (pozitívne alebo negatívne). Významná rýchlosť vetra bola na stanovišti na Námestí A. Hlinku a na Košickej ulici (Tab. 1). Na Námestí A. Hlinku a na Komenského ulici boli počas meraní zaznamenané nízke teploty ovzdušia (Tab.1).

Tab. 1. Meteorologické parametre počas monitorovania znečistenia ovzdušia vo funkčných mestských oblastiach mesta Žilina.

Lokalita	Priemerné týždenné hodnoty				
	Rýchlosť vetra [m/s]	Smer vetra [deg]	Tlak [hPa]	Teplota [°C]	Vlhkosť [%]
Námestie A. Hlinku	1,7	SSZ	979,4	-6,3	60,6
Komenského ulica	0,7	V	963,5	-2,2	69,1
Košická ulica	1,5	JV	979,7	16,4	57,8
Univerzitná ulica	0,6	JZ	973,2	2,3	88,4
Štrková ulica	0,9	JJV	972,0	16,0	69,7

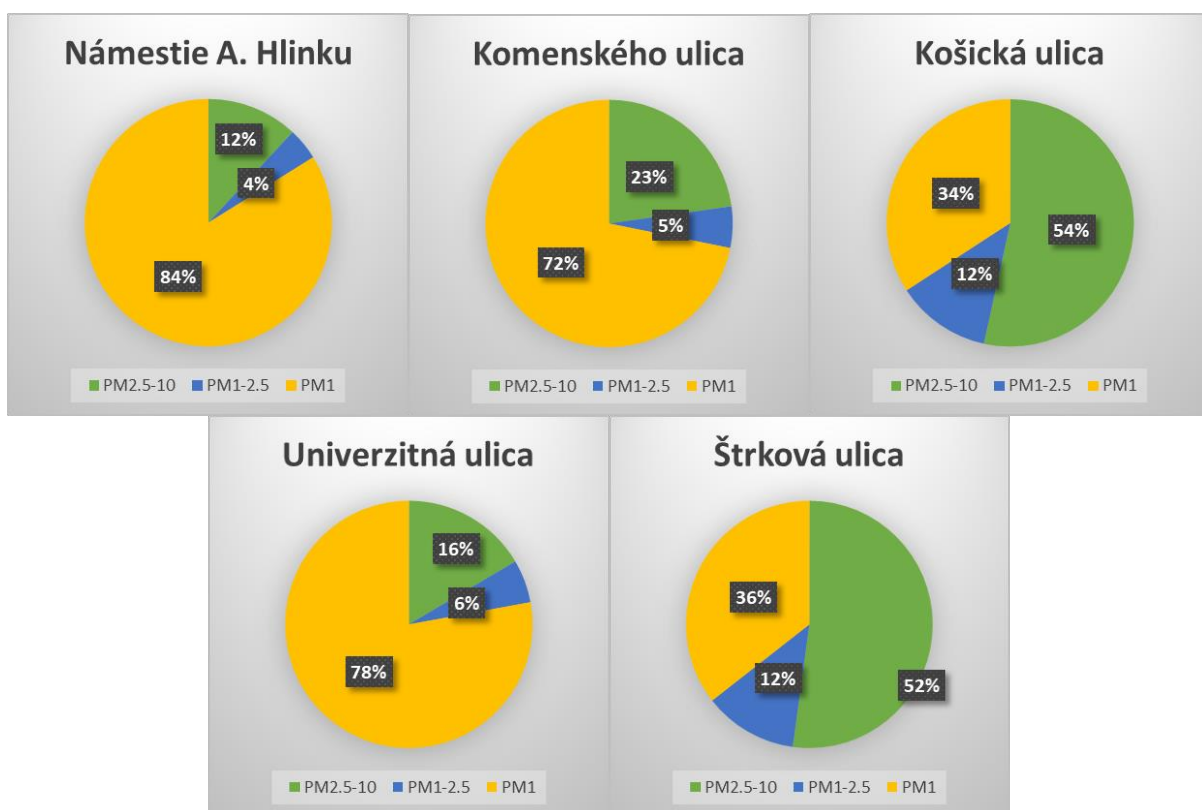
Počas celého merania na Komenského ulici bol zaznamenaný výskyt miernej inverzie. Počas meraní na Univerzitnej ulici boli zaznamenané nižšie teploty ovzdušia. Naopak na ulici Štrková boli teploty vyššie a charakter stanovišťa sa približuje k ulici Košická.

Najvyššie koncentrácie tuhých častíc boli namerané na monitorovacom stanovišti na Komenského ulici. Priemerná koncentrácia PM₁₀ pre celé meracie obdobie bola 86,5 µg/m³, pre PM_{2,5} bola 66,8 µg/m³ a pre PM₁ bola 62,1 µg/m³. Vyššie koncentrácie tuhých častíc boli spôsobené spojením tak významného zdroja ako je cestná doprava s nízkymi teplotami a inverziou. Priemerná koncentrácia tuhých častíc namerané na Námestí A. Hlinku pre PM₁₀ bola 27,2 µg/m³, pre PM_{2,5} 23,9 µg/m³ a pre PM₁ 22,8 µg/m³. Počas týchto meraní bola zaznamenaná nízka teplota vzduchu, ale vyššia rýchlosť vetra (labilné zvrstvenie atmosféry). Priemerná koncentrácia tuhých častíc pre celé meranie na monitorovacom stanovišti Košická ulica pre PM₁₀ bola 27,0 µg/m³, pre PM_{2,5} 12,6 µg/m³ a pre PM₁ 9,2 µg/m³ (Obr. 2). Počas meraní bola zaznamenaná vyššia teplota a vyššia rýchlosť vetra (labilné zvrstvenie atmosféry). Priemerná koncentrácia tuhých častíc pre celé meranie na monitorovacom stanovišti Univerzitná ulica pre PM₁₀ bola 27,9 µg/m³, pre PM_{2,5} 23,3 µg/m³ a pre PM₁ 21,7 µg/m³. Priemerná koncentrácia tuhých častíc pre celé meranie na monitorovacom stanovišti Štrková ulica pre PM₁₀ bola 22,9 µg/m³, pre PM_{2,5} 11,0 µg/m³ a pre PM₁ 8,1 µg/m³.



Obr. 2. Koncentrácie tuhých častíc vo funkčných mestských oblastiach mesta Žilina.

Distribúcia tuhých častíc sa na vybraných meracích stanovištiach taktiež odlišovala. Hrubá frakcia PM_{2,5-10} bola najviac zastúpená na Košickej ulici, tvorila 54 % celkovej frakcie PM₁₀ a na Štrkovej ulici, tvorila 52 % celkovej frakcie PM₁₀. Je to spôsobené intenzívnou cestnou dopravou a vhodnými podmienkami na rozptyl, kde dochádza k resuspencii cestného prachu, predovšetkým ťažkou nákladnou dopravou. Na Komenského ulici predstavovala hrubá frakcia PM_{2,5-10} 23 %, na Námestí A. Hlinku len 12 % a na Univerzitnej ulici 16 % celkovej frakcie PM₁₀ (Obr. 3). Vysoký podiel jemnej frakcie PM_{2,5} na týchto troch monitorovacích stanovištiach je spôsobený najmä nízkymi teplotami a na uliciach Komenského a Univerzitná aj zhoršenými rozptylovými podmienkami. Za týchto podmienok môže dochádzať k sekundárnej tvorbe častíc, najmä jemnej frakcie, kedy plynné polutanty kondenzujú na tuhý aerosól.



Obr. 3. Distribúcia tuhých častíc vo funkčných mestských oblastiach mesta Žilina.

Z porovnania nameraných údajov rôznymi meracími metódami vyplynulo veľmi vysoké prekrytie dát ($R^2 > 0,9$; $r > 0,93$), čo poukazuje na vysokú spoľahlivosť používaných nereferenčných meracích metód (optická metóda, metóda absorpcie žiarenia beta) v porovnaní s referenčnou gravimetrickou metódou.

ZÁVERY

Úroveň koncentrácií znečisťujúcich látok závisí predovšetkým od prítomnosti potenciálnych zdrojov znečistenia ovzdušia. Môže to byť množstvo stacionárnych zdrojov, ale v mestách a ich funkčných oblastiach najmä cestná doprava. Merania ukazujú, že znečistením ovzdušia sú postihnuté najmä oblasti, kde je sústredená cestná doprava - ulice Komenského a Košická. Sekundárne faktory - meteorologické podmienky - tiež prispievajú k vyšším koncentráciám znečisťujúcich látok. Môžeme to pozorovať na

monitorovacím stanovišti na Komenského ulici, kde sa spojil významný zdroj znečistenia - cestná doprava a nepriaznivé meteorologické podmienky - inverzia, nízka rýchlosť vetra a nízka teplota vzduchu. Naopak, v blízkosti monitorovacieho stanovišťa na Námestí A. Hlinku nie je významný zdroj znečistenia a meteorologické podmienky počas meraní boli priaznivé - vyššia rýchlosť vetra a labilné zvrstvenie atmosféry, napriek nízkym teplotám. Monitorovacie stanovište na Košickej ulici je charakteristickým významným zdrojom znečistenia ovzdušia, cestnou dopravou, ale počas meraní boli zaznamenané veľmi priaznivé podmienky na rozptyl znečistenia ovzdušia - vyššia teplota vzduchu, labilné zvrstvenie atmosféry a vyššia rýchlosť vetra.

Kombináciou viacerých faktorov (primárne: zdroje znečistenia; sekundárne: meteorologické podmienky) môžu koncentrácie znečisťujúcich látok dosiahnuť vysokú úroveň a prekročovanie limitných hodnôt znečisťujúcich látok vo funkčných mestských oblastiach (Komenského ulica: maximálna hodnota PM₁₀ bola nameraná 5. marca 2018 - 114,9 µg/m³). Vysoké koncentrácie znečisťujúcich látok znižujú kvalitu života obyvateľstva.

LITERATÚRA

- EUROPEAN ENVIRONMENT AGENCY, 2013. Air quality in Europe – 2013 report [online]. Copenhagen (Denmark): EEA. 107 p.
- EUROPEAN ENVIRONMENT AGENCY, 2016. Signály EEA 2016: Smerom k čistej a inteligentnej mobilite. Doprava a životné prostredie v Európe. EEA, Kodaň, 2016. 72 p.
- JANDACKA, D., DURCANSKA, D., & BUJDOS, M., 2017. The contribution of road traffic to particulate matter and metals in air pollution in the vicinity of an urban road. *Transportation Research Part D: Transport and Environment*, 50, 397-408.
- PANT, P., HARRISON, R. M., 2013. Estimation of the contribution of road traffic emissions to particulate matter concentrations from field measurements: A review. *Atmospheric Environment*. 77, pp. 78-97
- THORPE, A., HARRISON, R. M., 2008. Sources and properties of non-exhaust particulate matter from road traffic: A review. *Science of Total Environment*. 400 (1-3), pp. 270-282
- FULLOVA, D., DURCANSKA, D. & HEGROVA, J., 2017. Particulate matter mass concentrations produced from pavement surface abrasion. MATEC Web of Conferences 2017. Volume 117. 26th R-S-P Seminar 2017 Theoretical Foundation of Civil Engineering, RSP 2017; Warsaw; Poland.

POĎAKOVANIE



EUROPE.

Autori príspevku ďakujú za podporu projektu AIR TRITIA CE1101 Jednotný prístup k systému riadenia ochrany znečistenia ovzdušia pre funkčné mestské oblasti v regióne TRITIA. Projekt je financovaný programom Interreg CENTRAL

KALIBRACE IMPAKTORU PM10/2.5 POMOCÍ APS ANALYZÁTORU

František HOPAN, Jiří HORÁK, Kamil KRPEC, Milan DEJ, Petr KUBESA,
Lenka KUBOŇOVÁ, Jiří RYŠAVÝ

VŠB - TECHNICKÁ UNIVERZITA OSTRAVA, VÝZKUMNÉ ENERGETICKÉ CENTRUM,
FRANTISEK.HOPAN@VSB.CZ

Klíčová slova: Impaktor, PM2.5, PM10, Kalibrace, APS

SUMMARY

The calibration of the impactor PM10/2.5 is a complicated, time-consuming process. Monodisperse aerosol of different particle size close to the expected particle size cut-off is successively fed to the impactor and the efficiency of the capture of particles with given aerodynamic diameter is evaluated. In the case that the impactor is calibrated by using the analyser APS (aerodynamic particle sizer), practically any polydisperse aerosol can be used for calibration and the calibration can be done simply and quickly.

ÚVOD

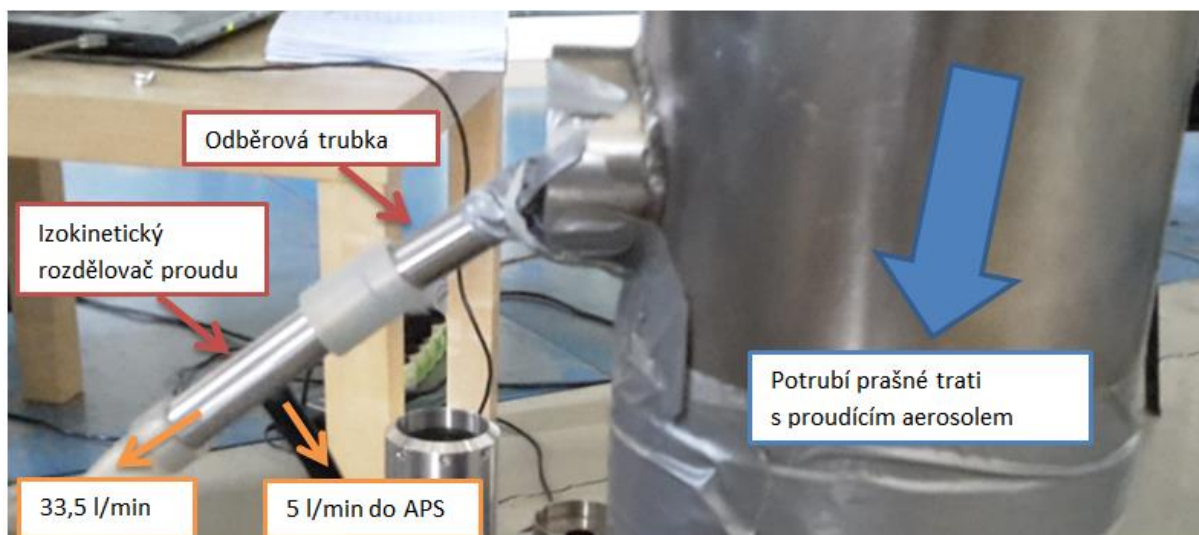
Kalibrace impaktoru PM10/2.5 je složitý, časově náročný proces. Do impaktoru je postupně přiváděn monodisperzní aerosol s různou velikostí částic a je vyhodnocována účinnost záchytu částic o daném aerodynamickém průměru. V případě, že by byl impaktor kalibrován pomocí APS (aerodynamic particle sizer) analyzátoru je možné pro kalibraci využít prakticky libovolný polydisperzní aerosol. Kalibrace pak může být provedena jednoduše a rychle. Cílem práce je vylepšit tento způsob kalibrace impaktoru a následně ji uvést do praxe na pracovišti autorů příspěvku.

METODY MĚŘENÍ

Kalibrace impaktoru probíhala v tzv. prašné trati. To je potrubí o průměru 150 mm a délce 4 m, které je připojeno k průtokoměru a ventilátoru jako zdroji sání. Otáčky ventilátoru jsou nastaveny tak, aby rychlost vzduchu v potrubí prašné trati byla 3,3 m/s. Na počátku potrubí byly dávkovány částice kapalného aerosolu Di-2-Ethylhexyl-Sebacatu (DEHS) pomocí generátoru částic MAG 3000 od firmy PALAS nebo pevných polydisperzních částic (popílku z výtavného ohniště) pomocí generátoru částic RGB 1000 rovněž od firmy PALAS. Před započítím měření je generátor/dávkovač částic nastaven na konstantní dávkování částic do prašné trati a je dostatečně dlouho stabilizován (cca 30 minut). Do potrubí cca 3 metry od vstupu aerosolu je vložena odběrová trubka o vnitřním průměru 13 mm pod úhlem přibližně 45° se seříznutým vstupem. Na odběrovou trubku byly připojovány impakční stupně 10 µm a 2,5 µm impaktoru MSS1 firmy TECORA. Za impakční stupeň je zařazen izokinetický rozdělovač proudu plynu, kde vedlejší větev je připojena antistatickou hadičkou o vnitřním průměru 4 mm na analyzátor APS 3321 firmy TSI. APS odsává vzorek 5 l/min (@ 0 °C, 1013 hPa). Hlavní část plynu z rozdělovače proudu je přivedena k průtokoměru a vývěvě. Průtokoměr indikuje průtok 33,5 l/min (@ 0 °C, 1013 hPa). Celkový průtok impakčním stupněm je 38,5 l/min (@ 0 °C, 1013 hPa). Tato hodnota vychází z teploty,

tlaku a vlhkosti vzduchu v prašné trati a je vypočtena podle pokynů výrobce impaktoru. Data APS jsou měřena vždy cca 3 minuty (cca 20 desetisekundových vzorků) a je vyhodnocována hmotnostní koncentrace aerosolu s nastavením hustoty částic 1 g/cm³ a Stokesovy korekce byly vypnuty.

Zapojení impaktoru a APS je realizováno v těchto 3 konfiguracích uvedených na obr. č. 1 a 2.



obr. č. 1 Konfigurace a) bez impakčního stupně.



Obr. č. 2 Konfigurace b) a c) s impakčním stupněm 10 µm nebo 2,5 µm.

Za odběrovou trubkou byly postupně střídány konfigurace a), b) a c) tj. s impakčním stupněm 10 µm a 2,5µm a bez impakčního stupně. Koncentrace aerosolu v prašné trati není i přes maximální snahu zcela konstantní. Porovnání měření před a za impaktorem je vyhodnocováno z časově blízkých měření hmotnostní koncentrace aerosolu. Účinnost separace dané velikostní frakce aerodynamických částic ($E_{x,i}$) v % se vypočte podle vzorce (1).

$$E_{x,i} = 100 - \left(\frac{dM_{x,i}}{dM_i} \times 100 \right) \quad (1)$$

kde

i index kanálu vyhodnocované frakce v APS (od 0,542 μm do 19,81 μm)

x index impaktoru (10 μm nebo 2,5 μm)

$E_{x,i}$ účinnost záchytu na daném stupni impaktoru a na dané velikostní frakci

$dM_{x,i}$ hmotnostní koncentrace stanovená APS za daným stupněm impaktoru a na dané velikostní frakci viz obr. č. 2 konfigurace b) nebo c) s impaktorem 10 μm nebo 2,5 μm

dM_i hmotnostní koncentrace stanovená APS na dané velikostní frakci viz obr. č. 1 konfigurace a) bez impaktoru

Důležitým parametrem pro popis impaktoru je tzv. Stokesovo číslo (Stk_p). Stokesovo číslo je pro impaktor definováno jako poměr brzdné dráhy částice k poloměru trysky.

$$Stk_p = \frac{s_g}{r_j} = \frac{\tau_p \times v}{\frac{D_j}{2}} = \frac{2 \times \tau_p \times v}{D_j} = \frac{\rho_p \times d_p^2 \times v \times C_c}{9 \times \eta \times D_j} \quad (2)$$

kde

s_g brzdná dráha částice [m]

r_j poloměr trysky [m]

D_j průměr kruhové trysky $D_j = 2 \cdot r_j$; $D_{10\mu\text{m}} = 0,0078$, $D_{2,5\mu\text{m}} = 0,00238$ [m]

τ_p relaxační čas částice [s]

v rychlost plynu v trysce impaktoru $v_{10\mu\text{m}} = 2,53$, $v_{2,5\mu\text{m}} = 13,6$ [$\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$]

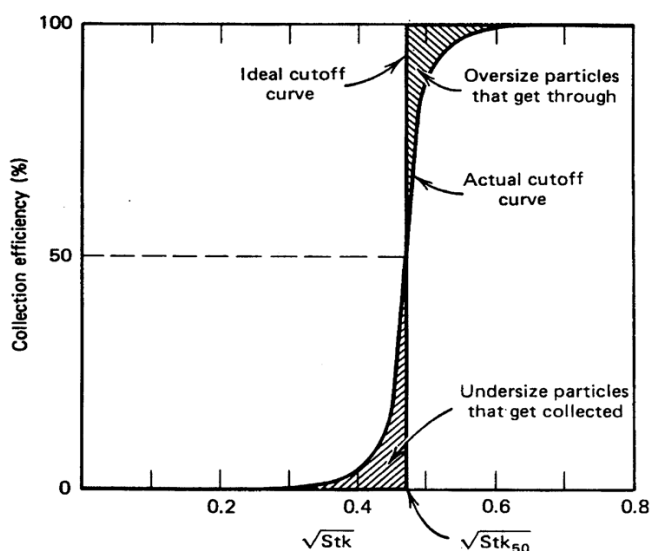
ρ_p hustota částice - konstanta 1000 [$\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$]

d_p aerodynamický průměr částice [m]

C_c Cunnighamův korekční faktor např. pro částice průměru 10 μm je 1,02 pro částice průměru 2,5 μm je 1,07 [-]

η dynamická viskozita plynu pro vzduch s vlhkostí 1 % a teplotu 25 $^\circ\text{C}$ je $1,823 \cdot 10^{-5}$ [$\text{kg} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$]

V rovnici (2) je možno pro daný impaktor ρ_p , v , η a D_j stanovit jako konstanty. Proměnnou je pouze d_p (C_c je funkcí d_p) a vyplývá z toho, že d_p je přímo úměrné Stk_p^{-1} . Pro impaktor je možno kalibrací sestavit graf účinnosti separace částic (viz obr. č. 3) s vodorovnou osou danou parametrem d_p nebo univerzálně Stk_p^{-1} .



Obr. č. 3 Reálná a ideální účinnostní křivka impaktoru

Speciálním případem Stokesova čísla je Stk_{50} . Stk_{50} je charakteristické konstantní Stokesovo číslo daného impaktoru a určuje, kdy impaktor dělí částice s 50 % účinností (viz obr. č. 3). Stk_{50} je stanoven podle vzorce (3).

$$Stk_{50} = \frac{\rho_p \times d_{50}^2 \times v \times C_c}{9 \times \eta \times D_j} \quad (3)$$

kde

d_{50} tzv. cut-off průměr částice, která je na impaktoru zachycena s 50 % účinností [m]

Výrobce impaktoru TECORA stanovil:

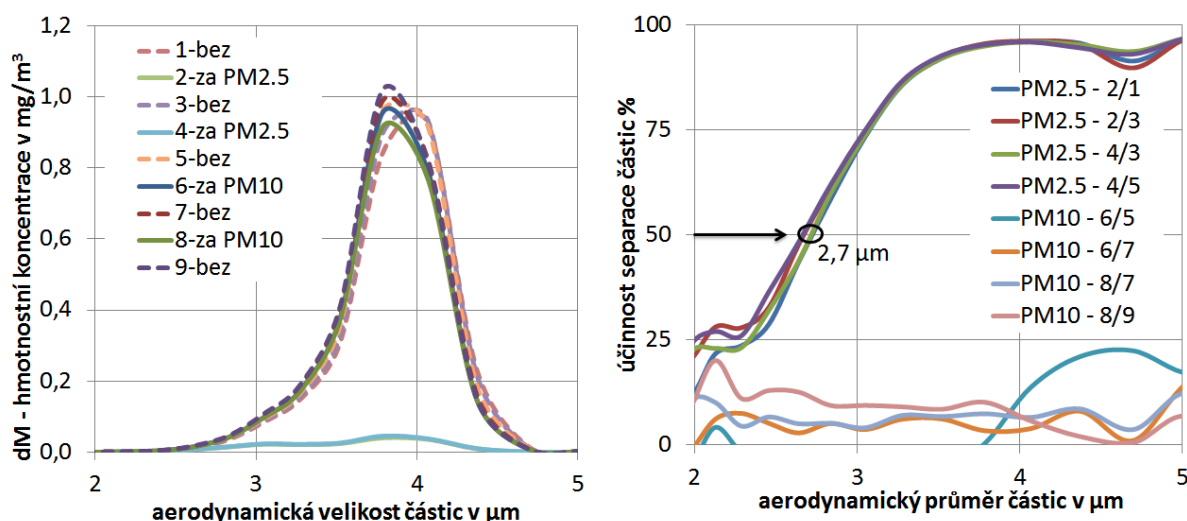
$Stk_{50,10\mu m} = 0,235$, potom při $v = 2,5 \text{ m.s}^{-1}$ bude $d_{50} = 2,5 \mu m$

$Stk_{50,2,5\mu m} = 0,201$, potom při $v = 13,6 \text{ m.s}^{-1}$ bude $d_{50} = 10,0 \mu m$

VÝSLEDKY, DISKUSE, ZÁVĚRY

Kalibrace impaktoru byla provedena pomocí kapalných částic DEHS, které jsou velmi blízké ideálním kulovým částicím s hustotou blízkou 1000 kg.m^{-3} . Na generátoru částic MAG 3000 byl nastaven přehřev = $300 \text{ }^\circ\text{C}$, saturátor = $220 \text{ }^\circ\text{C}$, $Q = 162$ dílků (odpovídá $3,6 \text{ l/min}$ @ $0 \text{ }^\circ\text{C}$, 1013 hPa), bypass vypnut, výsledkem dle kalibračního listu měly být částice o velikosti cca $4,5 \mu m$. Dle APS byl za odběrovou trubicou stanoven $d_{max} = 3,8 - 4,0 \mu m$, což je o 1 až 2 velikostní frakce na APS nižší, než bylo očekáváno.

Při vyhodnocování impakčního stupně $2,5 \mu m$ bylo stanoven $d_{50, 2,5\mu m} = 2,7 \mu m$ (viz obr. č. 4). Dle rovnice (3) je vypočteno $Stk_{50,2,5\mu m} = 0,269$.



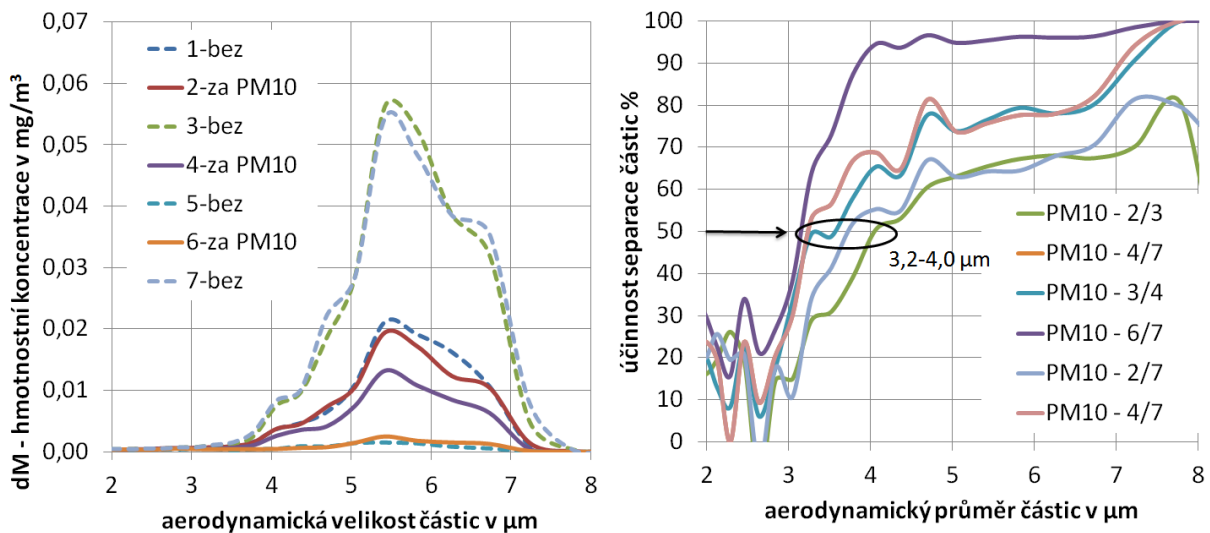
Pozn. bez = konfigurace a), za Pm10= konfigurace b), za PM2.5 = konfigurace c), PM2.5 – 2/1 znamená, že jde o impaktor $2,5 \mu m$ a křivka byla stanovena z koncentračních křivek 2 a 1

Obr. č. 4 nalevo - Hmotnostní koncentrace DEHS (menší částice) stanovená APS v prašné trati, napravo – Účinnost separace částic na impaktoru vypočtena dle rovnice (2) a konstant uvedených pod rovnicí

Na generátoru částic MAG 3000 byl nastaven přehřev = $300 \text{ }^\circ\text{C}$, saturátor = $235 \text{ }^\circ\text{C}$, $Q = 162$ dílků (odpovídá $3,6 \text{ l/min}$), bypass zapnut, výsledkem měly podle kalibračního listu být částice o velikosti d_{max} cca $8,5 \mu m$. Dle APS byl za odběrovou trubicou stanoven

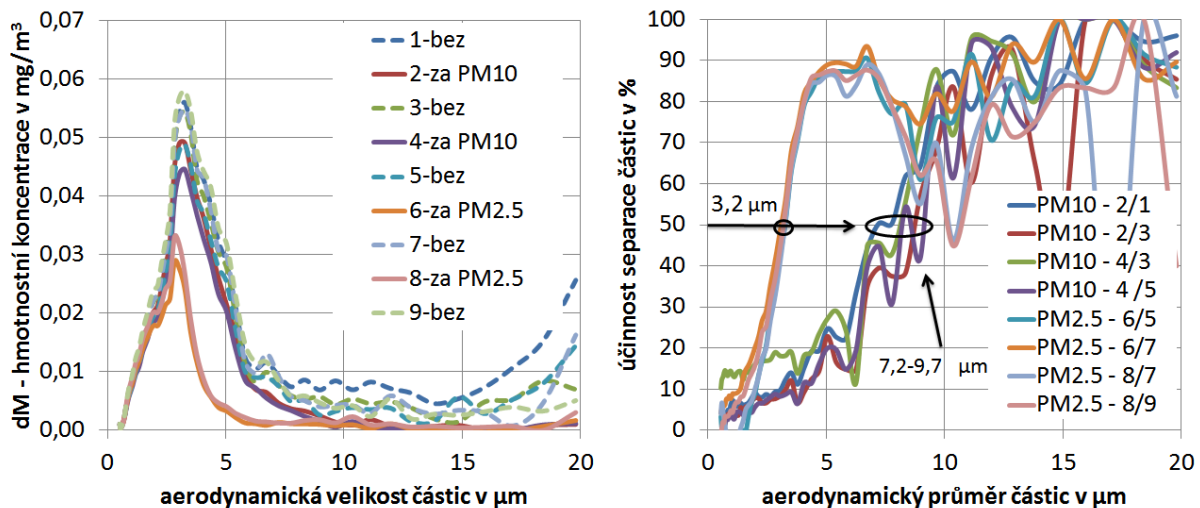
d_{max} cca 5,5 μm což je o 5 až 6 velikostních frakcí nižší, než bylo očekáváno – důvodem mohou být vysoké ztráty částic a nízký celkový počet generovaných částic. Časová stabilita koncentrace aerosolu v prašné trati byla značně proměnlivá, což může být jedním z důvodů neočekávaných výsledků v účinnostní křivce impaktoru 10 μm .

Při vyhodnocování impakčního stupně 10 μm bylo stanoveno $d_{50, 10\mu\text{m}}$ v rozmezí 3,2 až 4,0 μm (viz obr. č. 5). Dle rovnice (3) je vypočteno $Stk_{50, 10\mu\text{m}}$ v rozmezí 0,114 až 0,177.



Pozn. bez = konfigurace a), za PM10= konfigurace b), PM10 – 2/3 znamená, že jde o impaktor 10 μm a křivka byla stanovena z koncentračních křivek 2 a 3

Obr. č. 5 nalevo - Hmotnostní koncentrace DEHS (větší částice) stanovená APS v prašné trati, napravo - Účinnost separace částic na impaktoru vypočtena dle rovnice (2) a konstant uvedených pod rovnicí



Pozn. bez = konfigurace a), za PM10= konfigurace b), PM10 – 2/1 znamená, že jde o impaktor 10 μm a křivka byla stanovena z koncentračních křivek 2 a 1

Obr. č. 6 nalevo - Hmotnostní koncentrace popílku stanovená APS v prašné trati, napravo - Účinnost separace částic na impaktoru vypočtena dle rovnice (1)

Kalibrace impaktoru byla provedena pomocí pevných polydisperzních částic (popílku z výtavného ohniště), který obsahuje částice v širokém spektru velikostí, tvarů i hustot. Tento fakt by však neměl vadit, protože impaktor i APS vyhodnocují

aerodynamické průměry částic a skutečná velikost částic není podstatná. Dle APS byl za odběrovou trubicou stanoven pro hmotnostní koncentraci d_{max} cca 3 μm (viz obr. č. 6 nalevo). Pro zachycení tuhých částic na impakčních plochách je velmi důležité plochy namazat adhezivní vrstvou např. vazelíny, která zabrání přeskoku částic z vyšších pater impaktoru do nižších pater.

Při vyhodnocování impakčního stupně 10 μm bylo stanoven $d_{50, 10\mu\text{m}}$ v rozmezí 7,2 až 9,7 μm (viz obr. č. 6 napravo). Dle rovnice (3) je vypočteno $Stk_{50,10\mu\text{m}}$ v rozmezí 0,109 až 0,197.

Při vyhodnocování impakčního stupně 2,5 μm bylo stanoven $d_{50, 2.5\mu\text{m}} = 3,2 \mu\text{m}$ (viz obr. č. 6 napravo). Dle rovnice (3) je vypočteno $Stk_{50,10\mu\text{m}} = 0,375$.

Tab. č. 1 hodnoty Stk_{50} pro impakční stupeň 2,5 μm a 10 μm

	$Stk_{50,2.5\mu\text{m}}$	$Stk_{50,10\mu\text{m}}$
odhad dle ČSN ISO 23210	0,240	0,240
dle výrobce impaktoru TECORA	0,235	0,201
dle měření s kapalnými částicemi	0,269	0,114 - 0,177
dle měření s pevnými částicemi	0,375	0,109 - 0,197

Závěrem je nutno konstatovat, že výsledné $Stk_{50,10\mu\text{m}}$ a $Stk_{50,2.5\mu\text{m}}$ jsou značně odchýleny od očekávaných $Stk_{50,10\mu\text{m}}$ a $Stk_{50,2.5\mu\text{m}}$ stanovených výrobcem impaktoru nebo doporučených normou ČSN ISO 23210 pro impaktory s kruhovými tryskami (viz tab. č. 1). Dle naměřených výsledků však nelze jednoznačně rozhodnout, zda je problém v měření APS, či zda impaktor má takto odchýlené hodnoty Stk_{50} . Největší slabinou této metody je, že se nepodařilo do APS (za odběrovou trubicu) dostat stabilní koncentraci částic s aerodynamickou velikostí kolem 10 μm . Proto jsou výsledky impaktoru 10 μm zatíženy vyšší chybou měření. Po dopracování této metody kalibrace impaktoru je záměr ji komerčně použít pro ověřování impaktorů pro měření emisí dle ČSN ISO 23210.

PODĚKOVÁNÍ

Tato práce byla podpořena v rámci projektu MŠMT „Inovace pro efektivitu a životní prostředí – Growth“ (LO1403) a projektu MPO v programu TRIO „Nízkoemisní ostrovní zdroje tepla na tuhá paliva do 500 kW“ (FV20623).

LITERATURA

- ČSN ISO 23210:2010 Stacionární zdroje emisí – Stanovení hmotnostní koncentrace frakce PM_{10/2,5} v odpadním plynu – Stanovení nízkých koncentrací pomocí impaktorů
- Kim M.K., Kim W.G., Lee K.S., Yook S.J., Collection efficiency of round-nozzle impactors with horizontal annular inlet, *Journal aerosol science*, 74, 63-69, (2014)
- Baron P. A.; Willeke K., Aerosol Measurement – Principles, Techniques, and Applications (3rd Edition), *John Wiley & Sons*, (2011)

ACTRIS – CONTRIBUTION OF THE CZECH REPUBLIC: NATIONAL AND CENTRAL FACILITIES

Jakub ONDRÁČEK¹, Adéla HOLUBOVÁ^{2,3}, Kateřina KOMÍNKOVÁ³, Gabriela VÍTKOVÁ³, Jaroslav SCHWARZ¹, Jana KLÁNOVÁ⁴, Ivan HOLOUBEK³, Milan VÁŇA², Vladimír ŽDÍMAL¹

¹ Institute of Chemical Process Fundamentals, CAS, v.v.i., Prague, Czech Republic, ondracek@icpf.cas.cz

² Czech Hydrometeorological Institute, Košetice Observatory, Czech Republic, adela.holubova@chmi.cz

³ Global Change Research Institute, CAS, v.v.i., Brno, Czech Republic, kominkova.k@czechglobe.cz

⁴ Research Centre for Toxic Compounds in the Environment, MU, Brno, Czech Republic, klanova@recetox.muni.cz

Keywords: ACTRIS, NF, CF, NAOK, PACC

INTRODUCTION

ACTRIS (Aerosols, Clouds and Trace gases Research Infrastructure) is an initiative gathering partners all over Europe concentrating on high-quality observations of different atmospheric processes. ACTRIS aims to provide high quality open access data of aerosols, clouds and trace gases and to create a platform for researchers to combine their efforts in resolving the most important environmental challenges (such as air quality, health, climate change, etc.). It is a logical continuation of 15 years of development funded by both Member States and the European Commission through the Research Infrastructure programme (including EARLINET, EUSAAR, CREATE and Cloudnet). ACTRIS has become an important pan-European research infrastructure in 2016 by being accepted into ESFRI (The European Strategy Forum on Research Infrastructure) Roadmap. Currently the ACTRIS is in the phase of becoming pan-European research infrastructure with its own legal entity and operational structure, being supported by two EU projects (ACTRIS-2 and ACTRIS PPP – Preparatory Phase Project).

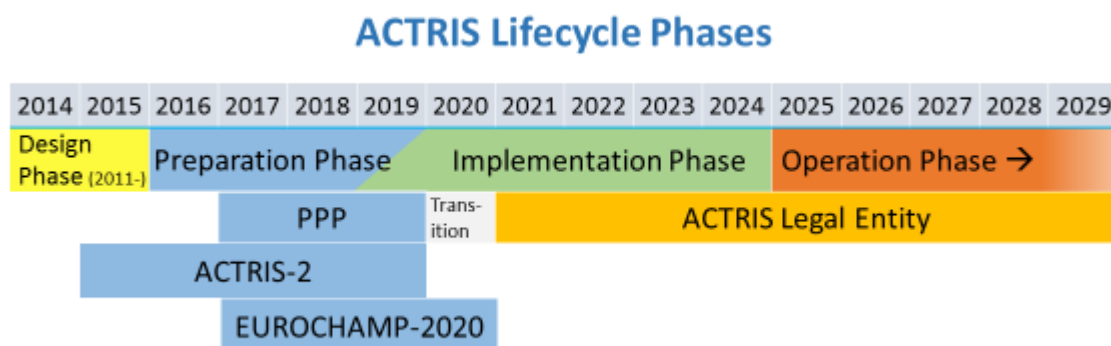


Fig. 1: The roadmap of ACTRIS to become operating research infrastructure.

The majority of the ACTRIS measurement data will be provided by ACTRIS National Facilities (NF). ACTRIS Central Facilities (CF) will provide up-to-date operation support

to the NFs as well as services to the users according to the ACTRIS access policy. ACTRIS CF include following units:

- ACTRIS Head Office (HO)
- ACTRIS Data Centre (DC)
- ACTRIS Topical Centres (TCs)
 - Centre for Aerosol Remote Sensing
 - Centre for Aerosol In Situ Measurements
 - Centre for Cloud Remote Sensing
 - Centre for Cloud In Situ Measurements
 - Centre for Reactive Trace Gases Remote Sensing
 - Centre for Reactive Trace Gases In Situ Measurements.

The ACTRIS Science Community currently gathers more than 100 research institutions or organisations from 23 European countries.

CZECH REPUBLIC IN ACTRIS

The participation of the Czech Republic in ACTRIS includes four Research Performing Organizations (RPOs): Czech Hydrometeorological Institute (CHMI), Institute of Chemical Process Fundamentals of CAS (ICPF), Global Change Research Institute of CAS (GCRI) and Research Centre for Toxic Compounds in the Environment at MU (RECETOX). All these institutions are cooperating within four projects: ACTRIS-2, ACTRIS CZ, ACTRIS-CZ RI and ACTRIS PPP. ACTRIS-CZ is on the national research infrastructure roadmap. The aim of the Czech ACTRIS team is to contribute to ACTRIS within NF and CF. The plan in regards to NF participation in ACTRIS is to have three stations: Kosetice (CHMI, ICPF, GCRI, RECETOX), Usti nad Labem (CHMI) and Prague (ICPF). Currently there is one station fully complying with the requirements of ACTRIS to become ACTRIS NF within more TCs – National Atmospheric Observatory Kosetice (NAOK). The other stations require still some improvements in regards to measurement instrumentation. The contribution of CR in ACTRIS Central Facilities is planned within Centre for Aerosol in Situ Measurements as a calibration laboratory for aerosol physical properties (ICPF). This calibration laboratory will be closely linked to World Calibration Centre for Aerosol Physics (WCCAP, TROPOS, IfT, Leipzig).

NATIONAL ATMOSPHERIC OBSERVATORY KOSETICE (NAOK)

National Atmospheric Observatory Kosetice (NAOK) consists of Kosetice Observatory and Atmospheric tall-tower. The Kosetice Observatory was founded in 1988 and it is a part of atmospheric pollution monitoring network of the CHMI currently measuring following quantities:

- gaseous pollutants (SO₂, NO, NO₂, NO_x, tropospheric ozone, VOCs, methane, PAHS, benzene)
- aerosol properties (PM₁₀, PM_{2.5}, EC/OC, chemical composition).

In addition to these quantities, RECETOX holds a long term measurement of POPs within Kosetice Observatory.

Moreover, Kosetice Observatory (CHMI) is part of the CHMI network of professional meteorological stations (25 all over CR) and measures following quantities:

- climatology (temperature, atmospheric pressure, RH, wind speed and direction, etc.)
- solar radiation (UV-A, UV-B, diffusional radiation)

- precipitations.

The Atmospheric tall-tower was built recently by GCRI in 2012. The tall-tower is 250 m high and has several platforms and places, where various instruments can be installed (10, 50, 80, 125, 230 and 250 m), and sampling spots for greenhouse gases. There are two permanent containers installed at the height of 230 m (one for gaseous pollutants – tropospheric ozone and gaseous Hg (GCRI) and one for aerosol measurements (ICPF)). Currently the tall/tower measurements include following variables:

- greenhouse gases (CO₂, CH₄, N₂O and CO at 10, 50, 125 and 250 m – GCRI)
- gaseous Hg and tropospheric ozone (at 3, 8, 50, 230 and 240 m – GCRI)
- aerosol fluxes (at 80 m – ICPF, GCRI)
- aerosol physical properties (total number concentration at 230 m – ICPF).

The tall-tower measurement is also part of the ICOS Atmospheric Measurement Network. ICOS (Integrated Carbon Observation System) program is a pan-European research infrastructure providing harmonized and high precision scientific data on carbon cycle and greenhouse gases budget. Part of the tall-tower measurements is a container at the base level containing following measurements:

- aerosol optical properties (scattering and absorption – GCRI, ICPF)
- EC/OC (GCRI)
- aerosol physical properties (number size distribution <1µm, nucleation particles size distribution <3nm, total number concentration – ICPF).

In the near future, the plan for the extension of research activities includes following measurements

- at 230 m:
 - aerosol optical properties (scattering and absorption – GCRI)
 - aerosol physical properties (number size distribution <1µm – ICPF)
- at ground level:
 - aerosol physical properties (number size distribution >1µm, hygroscopic properties, CCN – ICPF)
 - aerosol chemical properties (ACSM, AMS, PM₁₀ offline – ICPF).

PRAGUE AEROSOL CALIBRATION CENTRE (PACC)

Prague Aerosol Calibration Centre will be part of the Centre for Aerosol In Situ Measurements and it will be hosted by Laboratory of Aerosol Chemistry and Physics (LACP) at ICPF. The initial plan of PACC activities includes calibration of aerosol instruments measuring physical properties of aerosols such as MPSS, CPC and APSS. Furthermore, the activities of PACC include organization of related workshops and training of aerosol instrumentation users (NF, ACTRIS users or external users of ACTRIS services). The PACC unit of ACTRIS Centre for Aerosol In Situ Measurements should be fully operational in 2023. Meanwhile the PACC will undergo implementation and pre-operation phase, where only some services will be offered.

SERVICES OFFERED TO EXTERNAL USERS

The NAOK infrastructure offers the access to the users on national or international level through open access policy (national) or Trans-National Access (TNA) within ACTRIS-2 project (international). There is a possibility to install new devices at NAOK as well as access to following measurements:

- in-situ chemical and physical properties of aerosols
- air quality data
- meteorological data and precipitation
- vertical gradient of greenhouse gases
- gaseous compounds.

The instrumentation can be extended on demand by various techniques (such as highly time and size-resolved chemical composition, size-resolved aerosol hygroscopicity, volatility studies, etc.).

Measured data from permanently running instruments are accessible through various data portals:

- EBAS (aerosol chemical, optical and physical properties, meteorology, gaseous pollutants – CHMI, ICPF, GCRI)
- GENASIS (POPs – RECETOX)
- WDCGG (greenhouse gases - CHMI, GCRI).

The services of PACC calibration facility will be offered on the open access policy basis (national) and through TNA access (international users) as well. The services offered by PACC will include:

- calibration of aerosol instrumentation according to ACTRIS standards (MPSS, CPC, APSS)
- training of users for operation of aerosol instrumentation
- workshops for ACTRIS internal and external users.

ACKNOWLEDGEMENT

This project has received funding from the European Union's Horizon 2020 research and innovation programme under grant agreement: No 654109; and Research and Innovation Framework Programme, H2020-INFRADEV-2016-2017, Grant Agreement number: 739530; and is supported by Ministry of Education, Youth and Sports of the Czech Republic within project for support of national research infrastructure ACTRIS – participation of the Czech Republic (ACTRIS-CZ - LM2015037).



REFERENCES

ACTRIS:	https://www.actris.eu/Home.aspx
ACTRIS-CZ RI:	https://www.actris-ri.cz/cs/
WDCGG:	http://ds.data.jma.go.jp/gmd/wdcgg/
EBAS:	http://ebas.nilu.no/
GENASIS:	http://www.genasis.cz/
WCCAP:	http://wmo-gaw-wcc-aerosol-physics.org/

THE NEW DEKATI® EDILUTER™ WITH ACTIVE PRESSURE COMPENSATION

Peter LAMBAERTS¹, Ľudovít BALCO²

¹Dekati Ltd.

²BioWell s.r.o.

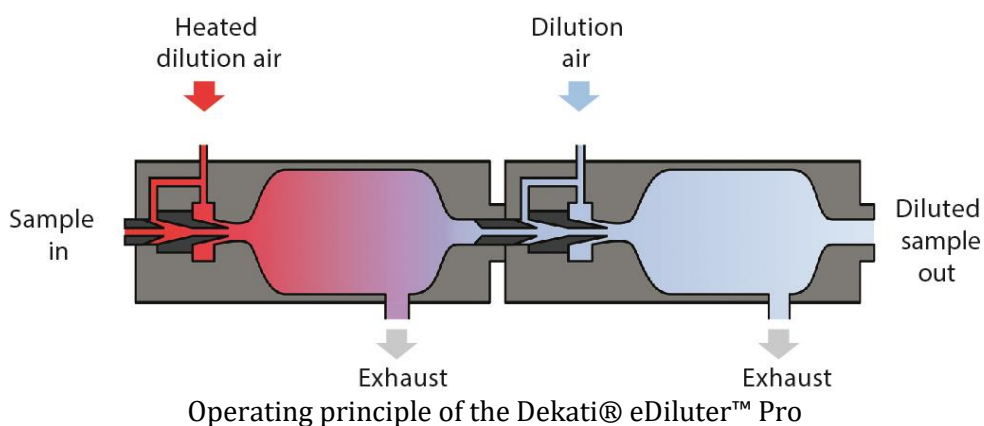
Keywords: Diluter, Engine emissions, General aerosol sampling, Active pressure compensation dilution

PROLOG

Dekati® eDiluter™ Pro is a portable dilution system that allows easy sample conditioning for a wide range of particle measurement application. Its compact structure includes a two-stage dilution system with an adjustable dilution factor ranging from 1:25 to 1:225. The high sample output of the Dekati® eDiluter™ Pro allows the system to be fully integrated with all Dekati® Instruments and is also compatible with all other commercially available measurement instruments.

OPERATING PRINCIPLE

The operating principle of the Dekati® eDiluter™ Pro is based on two-stage dilution. The first dilution stage is heated while the second dilution stage operates at room temperature where the aerosol sample is also cooled in a controlled manner. Each dilution stage consists of an ejector diluter with additional sheath air flow. The use of a large ejector nozzle and sheath air reduced the need for cleaning, and also minimizes particle losses within the system.

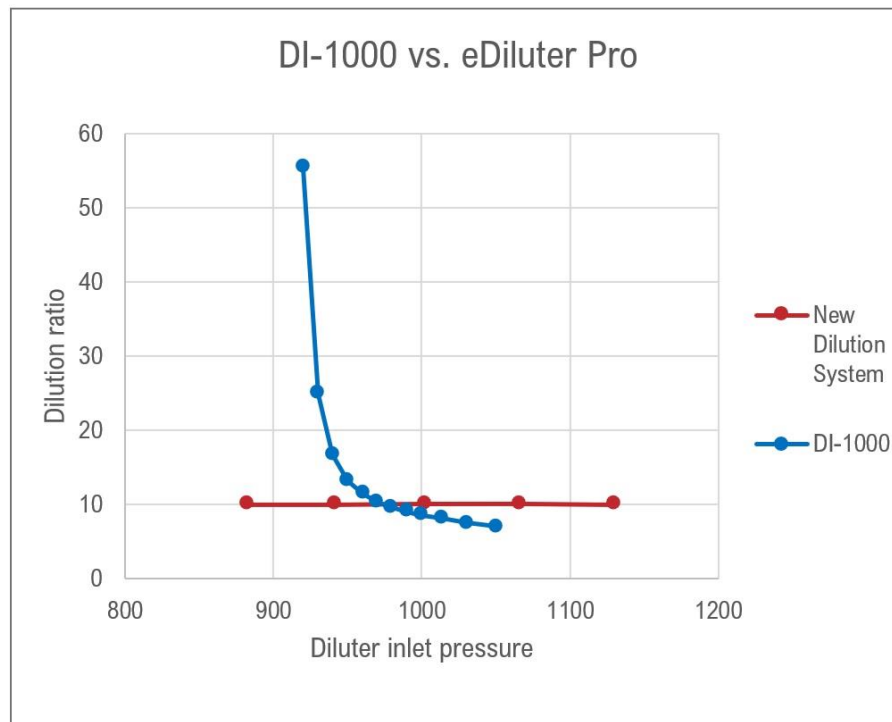


RESULTS

Dekati® eDiluter™ Pro ensures stability of dilution factor under varying conditions (Sample temperature, pressure), accuracy and repeatability of measurement by

integrated set-up (less risk of variations in set-up configuration), minimizes particle losses.

Active Pressure Compensation: diluter operation is adjusted based on inlet pressure measurement, constant dilution factor even when sample pressure changes (within 900 – 1200 mbar range), can be combined with DEED-300 for higher pressures, patent pending.



REFERENCES

DEKATI: www.dekati.com
BIOWELL: www.biowell.sk