

SBORNÍK KONFERENCE

4. prosince 2008, Praha

Vydala Česká aerosolová společnost
ISBN 978-80-86186-17-7

OBSAH

J. Smolík: Úvod	7
M. Roeselová, M. Szöri, D.J. Tobias: Microscopic characterization of water adsorbed on self-assembled monolayers: understanding the interaction of water with organic aerosol surfaces through molecular simulation	9
E. Pluhařová, L. Vrbka, P. Jungwirth: The effect of surface pollution on homogeneous ice nucleation	11
M. Forman, M. Jícha: Aerosol deposition in human airways	13
Z. Kožíšek, P. Demo: Volumic influence to nucleation and growth	15
V. Bízek, P. Doubek, J. Kašpar, V. Starý: Studium vlivu plynulosti dopravy na emise tuhých znečišťujících látek na velikostní frakce PM10	19
P. Mikuška, M. Kapoun, Z. Večeřa: Aplikace ACTJU kolektoru a difúzního wet denuderu při kontinuálním měření NH_3 a NH_4^+ ve vzduchu	23
M. Vojtěšek, P. Mikuška, Z. Večeřa: On-line analýza kovů v atmosférickém aerosolu	25
J. Ondráček, P. Dohányosová, V. Ždímal, J. Schwarz, P. Krejčí a J. Smolík: Nový typ HTDMA systému pro dlouhodobá měření hygroskopických vlastností atmosférických aerosolových částic	27
L. Štefancová, J. Schwarz, W. Maenhaut, J. Smolík: Theoretical mass size distribution of wet particles calculated from ambient aerosol sampled upon dry conditions during summer and winter campaign 2008	29
D. Římnáčová, V. Ždímal, J. Smolík, J. Šilhavý: Vybrané výsledky z kontinuálního měření atmosférických aerosolů v Praze - Suchdole	31
J. Schwarz, V. Ždímal, D. Římnáčová, J. Ondráček, L. Ondráčková, V. Havránek, J. Smolík, V. Bízek: Měření početních a hmotnostních velikostních distribucí v blízkosti dopravního zdroje (Jižní spojky)	37
D. Thimmaiah, J. Hovorka, P. K. Hopke: Source apportionment of submicron aerosol in Prague winter by bilinear PMF	41
V. Tydlitát, B. Kotlík, J. Janota: Polycyklické aromatické uhlovodíky v pražské atmosféře během let 2006 a 2007	47
J. Huzlík, R. Ličbinský, V. Adamec: Porovnání výsledků tří metod stanovení PM	51
R. Ličbinský, V. Adamec, J. Huzlík: Fyzikální vlastnosti pevných částic – tvarová variabilita	53
J. Ondráček, L. Džumbová, V. Ždímal, P. Šťávovalá, M. Barták J. Smolík: Chování monodisperzních aerosolových částic v bytě – experimentální studie	55
P. Moravec, J. Smolík, M. Klementová, V.V. Levanski: CuO_x nanoparticle production from copper acetylacetonate	59

J. Schwarz, L. Štefancová, J. Novák, R. Pokorný, J. Smolík: Složení frakce PM _{2,5} v Suchdole v roce 2006	63
J. Hrubý, M. Kolovratník, V. Ždímal, I. Jiříček, O. Bartoš, P. Moravec: Heterogeneous particles in steam turbines: Measurements at power plant Pruněrov II and further development of measuring methods	65
J. Hemerka, M. Braniš, P. Vybíral, A. Hruška: Použití cyklónu jako třídiče PM ₁₀ u měření emisí u suchého vzduchu a u spalování uhlí	69
M. Vojtíšek, J. Blažek, L. Moc, J. Mareš, M. Pechout, T. Hlavenka: Effect of operating conditions on the effect of vegetable oil as diesel engine fuel on exhaust emissions of fine particulate matter	71
L. Džumbová a J. Smolík: Měření koncentrace aerosolových částic v barokním knihovním sále Národní knihovny	73
A. Hruška, J. Hemerka: Produkce a odvod škodlivin při vytápění krbovou vložkou	77

 **ECM ECO Monitoring**



Vážené kolegyně, vážení kolegové,

co se týče počtu příspěvků je letošní devátá konference České aerosolové společnosti zatím největší. Témata se týkají převážně atmosférických aerosolů a nukleace. To je jistě příslibem pro úspěšnou účast členů společnosti na 18. mezinárodní konferenci o nukleaci a atmosférických aerosolech (18th International Conference on Nucleation & Atmospheric Aerosols), pořádané v příštím roce v Praze. Při této příležitosti je vhodné zmínit i úspěšnou účast našich členů na Evropské aerosolové konferenci, EAC2008, která se v letošním roce konala v Soluni v Řecku.

Letošní konference je netradičně v adventním čase. Co se stalo novou tradicí je však sponzorování naší konference firmami aktivními v oblasti aerosolové přístrojové techniky. V letošním roce to jsou firmy ECM ECO MONITORING spol. s r.o. a ENVitech Bohemia s.r.o. Oběma společnostem děkujeme.

Praha 23. 11. 2008

Jiří Smolík
předseda ČAS

MICROSCOPIC CHARACTERIZATION OF WATER ADSORBED ON SELF-ASSEMBLED MONOLAYERS: UNDERSTANDING THE INTERACTION OF WATER WITH ORGANIC AEROSOL SURFACES THROUGH MOLECULAR SIMULATION

MARTINA ROESELÓVÁ¹, MILÁN SZÖRI¹, DOUGLAS J. TOBIAS²

¹Institute of Organic Chemistry and Biochemistry AS CR, Prague, Czech Republic

²Department of Chemistry, University of California, Irvine, California, USA

Keywords: Water uptake, Microscopic wetting, Molecular dynamics

INTRODUCTION

The ability of aerosol particles in the atmosphere to take up water is a key factor determining the role of particles as cloud condensation nuclei (CCN), which is a large source of uncertainty in predicting climate change due to human activity. Atmospheric aerosols contain a substantial fraction of organic material from a variety of biogenic and anthropogenic sources. As aerosol particles are oxidized (“aged”) by trace gases in the atmosphere, their organic components tend to become progressively more hydrophilic (Ellison, 1999). It is anticipated that organic particles will become more hygroscopic and hence more effective CCN, as they are aged. In addition, the presence of water opens the door for additional heterogeneous chemical processes on the surfaces of the particles (Rudich, 2007). Thus, a detailed description of the changes in the interactions of water with organic surfaces as they are increasingly oxidized, and as a function of the amount of water present, is required for a better understanding of fundamental atmospheric chemical processes. This study presents results of molecular dynamic (MD) simulations carried out to elucidate the adsorption of water on flat organic surface of well-ordered self-assembled monolayers (SAMs) before and after oxidation. SAMs mimic organics adsorbed on airborne particles and allow us to precisely control the composition, and hence the hydrophobicity/hydrophilicity of the surface in the computer model as well as in the related laboratory experiments (Moussa, 2008). We report on the evolution of the organization of water molecules and the extent of wetting of the surfaces, as the fraction of hydrophilic groups is increased.

METHODS

Classical Molecular Dynamics simulations with all-atom force field were used to study the evolution of the organization of water molecules on the surface of SAMs composed of eight-carbon alkanethiolate chains bound to a gold substrate. The character of the surface was finely tuned from completely hydrophobic to completely hydrophilic, and the level of hydration was increased from sub-monolayer to less than two monolayers of water. The hydrophilicity of the SAM surfaces was increased by randomly replacing methyl-terminated alkanethiolate chains with carboxylic acid-terminated chains. Each SAM consisted of 256 alkanethiolate chains, arranged in a well-ordered, defect-free array of 64×64 chains with a surface area of approx. 22 Å² per molecule. The simulations were performed at a constant temperature of 300 K.

RESULTS

The main result of this work is summarized in Figure 1, which shows the final snapshots from the simulations of all the different systems studied. Each column of the matrix of snapshots corresponds to one particular SAM. From left to right, the character of the SAM surfaces was varied from completely hydrophobic to completely hydrophilic. The hydrophobic component of the SAM is depicted in green, the hydrophilic component in blue. The rows of the matrix of snapshots correspond to five different amounts of water, from 33 water molecules (sub-monolayer coverage) to 819 water molecules (less than two water layers). The fraction of the SAM surface area that is *not* wetted by water is indicated below each snapshot.

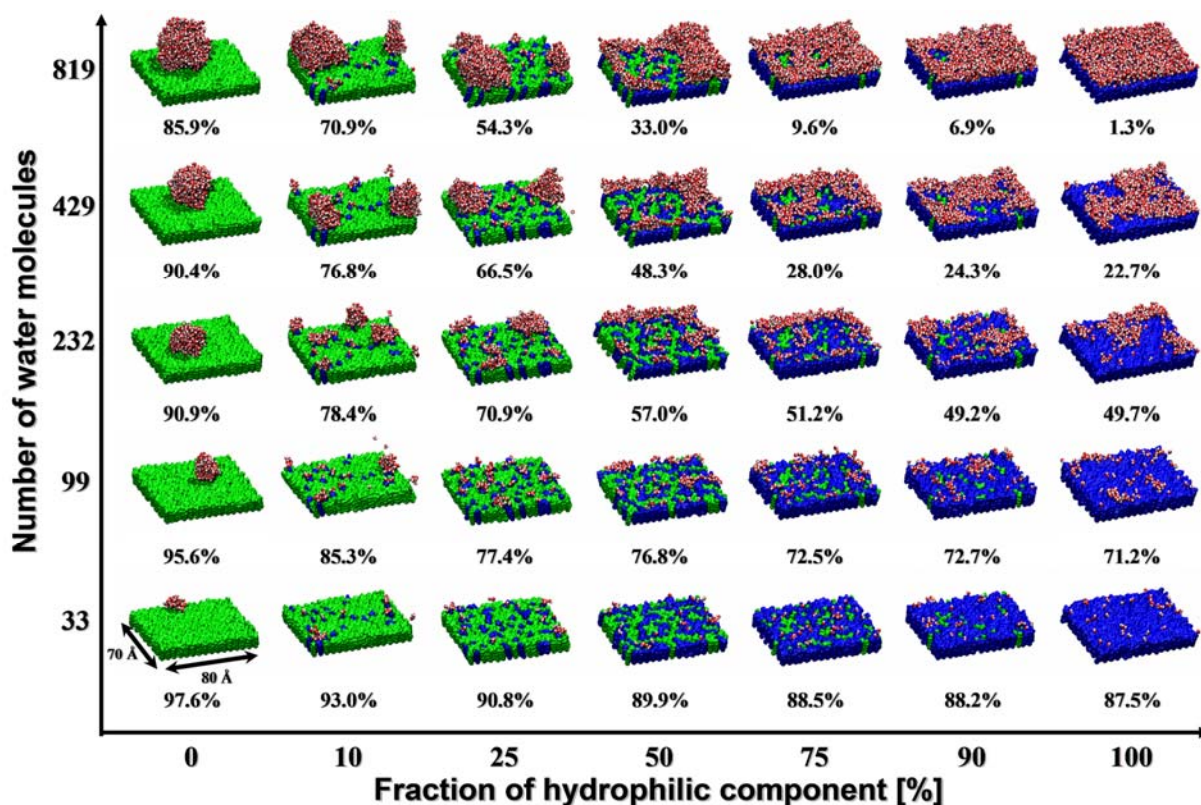


Figure 1: Matrix of final snapshots from the simulations.

On the completely hydrophobic surface, ball-shaped water droplets are formed at all hydration levels, maximizing the water–water hydrogen bonding. With the increasing fraction of the hydrophilic component of the surface, water remains increasingly in contact with the surface, forming H-bonds with the COOH groups as well as with other water molecules. At low water coverage, transient clustering of water molecules occurs. For larger amounts of water at the more hydrophobic surfaces, the clusters grow into three-dimensional “islands” (irregularly shaped droplets). At the more hydrophilic surfaces, water spreads over the surface, although transient de-wetted areas occur, with the exception of the completely hydrophilic surface that is fully wetted by 819 water molecules.

CONCLUSIONS

The results of MD simulations suggest that on organic surfaces with small fraction of hydrophilic components the hydrophilic spots serve as nucleation sites resulting in a growth of larger number of (smaller) water droplets compared to the completely hydrophobic surface, whereas on the surfaces with large fraction of hydrophilic component the uptake of water proceeds via a water film growing, at first, over the hydrophilic domains and, eventually, bridging over the hydrophobic patches and spreading out over the entire surface.

ACKNOWLEDGEMENTS

The support by the Czech Science Foundation (Grant 203/06/1488) and the Ministry of Education, Youth and Sports of the Czech Republic (Grants 1P05ME798 and LC512) is acknowledged.

REFERENCES

- Ellison G.B., Tuck A.F., Vaida V. (1999) *J. Geophys. Res.-Atmospheres* **104**, 11633.
 Rudich Y., Donahue N.M., Mentel T.F. (2007) *Annu. Rev. Phys. Chem.* **58**, 321.
 Moussa S.G., McIntire T.M., Szori M., Roeselova M. *et al.* (2008) *J. Phys. Chem.*, submitted.

THE EFFECT OF SURFACE POLLUTION ON HOMOGENEOUS ICE NUCLEATION

E. PLUHAŘOVÁ, L. VRBKA, P. JUNGWIRTH

Institute of Organic Chemistry and Biochemistry AS CR, Prague, Czech Republic

Keywords: Homogeneous ice nucleation, Molecular dynamics simulations, Surface pollution

INTRODUCTION

Homogeneous freezing was shown to be crucial for the microphysics of formation of high altitude cirrus clouds and polar stratospheric clouds, as well as for glaciation of thunderclouds. There is an ongoing discussion whether homogeneous ice nucleation starts in the aqueous bulk or at the surface of the droplets. Measurements on supercooled water are difficult to perform because of the likelihood of ice nucleation to occur in samples of normal size and purity. Several approaches exist for experimental investigation of freezing of smaller water droplets in the micrometer and even nanometer size range, such as those employing electrodynamic Paul-traps, free-fall tubes, emulsified droplets, and jet expansions. Neither a surface dependent nucleation process nor a volume dependent nucleation process are unequivocally supported, the analysis remains inconclusive, because the scatter in experimental data of the various techniques is too large (Koop, 2004). Therefore molecular dynamics (MD) simulations can bring new light into this issue. There are only few computational studies of homogeneous ice nucleation. The first successful study was performed recently and only single nucleation trajectory was obtained (Matsumoto et al., 2002). Vrbka (Vrbka et al., 2006) showed in slabs of different sizes that homogeneous ice nucleation starts preferentially in the subsurface. Homogeneous ice nucleation of a salt solution was also successfully simulated. (Bauerecker et al., 2008). In this work we try to answer the question how surface active substances affect homogeneous ice nucleation in water. Does it occur in the subsurface or in the bulk? How do pollutants influence time required for formation of ice nucleus? What is the influence of different head groups? As models of the pollutants we have chosen pentanol and pentanoic acid.

METHODS

MD simulations of homogeneous freezing of aqueous slabs were performed using a recently developed six-site interaction potential for water (Nada et al., 2003). This potential was optimized for simulations of water and ice near the melting point. Simulated aqueous systems were placed in a rectangular prismatic box extended in the z-direction, and 3D periodic boundary conditions were applied. This resulted in the formation of infinite slabs with bulk region in-between two surfaces in the xy-plane. The smallest unit cells with approximate dimensions $13.5 \times 15.5 \times 100 \text{ \AA}^3$ contained 192 water molecules. Larger slabs were constructed by doubling or tripling the width of the original cell, yielding systems with 384 or 576 water molecules in the unit cell. The z-dimension was consequently prolonged to 180 or 270 \AA , respectively. Surface contaminated water slabs were constructed by adding six pentanol or pentanoic acid molecules on both surfaces. Temperature was constrained at 250 K using the Nose-Hoover thermostat. Newton equations of motion were propagated with a time step of 1 fs for 100 - 1500 ns. All calculations were performed using the GROMACS 3.3 program package (Lindahl et al., 2001).

RESULTS

Homogeneous ice nucleation is a rare event, the description of which is time consuming. Therefore, we have performed multiple simulations only for the smallest slabs (192 water molecules) with well developed bulk region. We have obtained 14 nucleation trajectories for neat water, 22 for water contaminated by pentanol and 9 for water contaminated by pentanoic acid. Nucleation preferentially

starts in the subsurface for neat water and water covered by acid, while there is only small preference for subsurface nucleation for water contaminated by alcohol. Figure 1 shows that homogeneous ice nucleation starts in the subsurface also in the larger slabs.

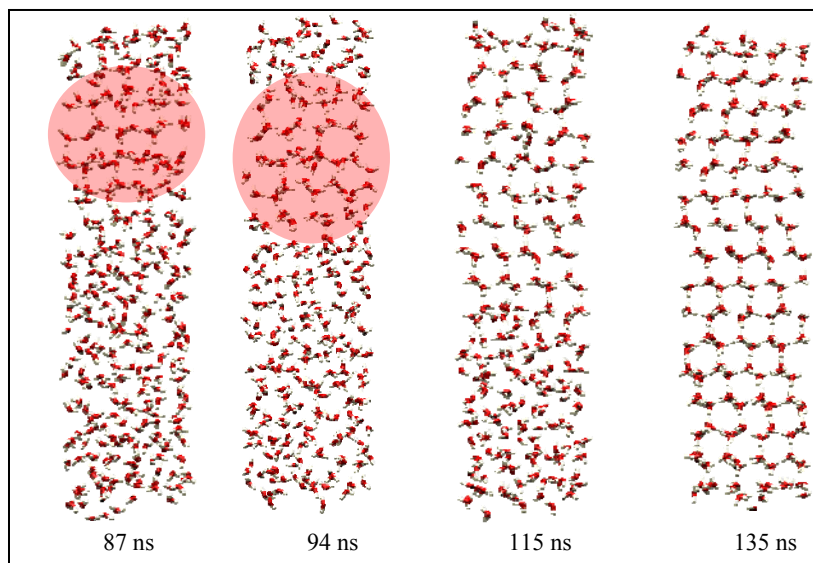


Figure 1 Snapshots from MD simulation of homogeneous ice nucleation in water slabs containing 384 water molecules

Fraction of slabs without nucleus decreases with time more slowly in the pentanol case, freezing process is qualitatively the same in case of pentanoic acid as for neat water. The time required for formation of subsurface nucleus does not differ much from the one needed for formation of bulk nucleus. But it takes longer from formation of nucleus to completely frozen slab for subsurface nucleus than for bulk nucleus. The reason probably is that in case of bulk nucleus ice can grow in both directions, but for subsurface nucleus it grows mainly in one direction. Freezing is probably less affected by pentanoic acid than pentanol, because it interacts more likely with other carboxylic acid molecules than with water molecules. The work is still in progress and this supposition must be proved by proper analysis.

CONCLUSIONS

We have studied homogeneous ice nucleation in neat or surface contaminated water by means of MD simulations. Results indicate that the freezing process is affected more by alcohol than acid. In neat water and water covered by pentanoic acid freezing starts preferentially in the subsurface. In case of pentanol this preference is negligible, formation of nucleus is slower and it takes longer from formation of nucleus to completely frozen slab.

ACKNOWLEDGEMENTS

Support from Ministry of Education (grant LC512) and access to the METACentrum supercomputing facilities provided under the research intent MSM6383917201 are gratefully acknowledged.

REFERENCES

- Bauerecker S., Ulbig P., Buch V., Vrbka L., Jungwirth P. (2008), *J. Phys. Chem. C* **112**, 7631.
 Koop T. (2004), *Z. Phys. Chem.*, **218**, 1231.
 Lindahl E., Hess B., van der Spoel D. (2001), *J. Mol. Mod.* **7**, 306.
 Matsumoto M., Saito S., Ohmine I. (2002), *Nature* **416**, 409.
 Nada H., van der Eerden J. P. J. M. (2003), *J. Chem. Phys.* **118**, 7401.
 Vrbka L., Jungwirth P. (2006), *J. Phys. Chem. B* **110**, 18126.

AEROSOL DEPOSITION IN HUMAN AIRWAYS

M. FORMAN, M. JÍCHA

Energy Institute, FME, Brno University of Technology, Brno, Czech Republic

Keywords: Aerosol, deposition, human airways

INTRODUCTION

Computational modelling has been employed for particle deposition in human airways for many years. However, only few authors investigate the transient flow-field and deposition during the breathing cycle. Some authors approached this problem by choosing several flow rates corresponding to the phase of breathing cycle (Zheng and Kleinstreuer, 2004). Defining the mean Stokes and Reynolds numbers for the transient case Zheng (2007) showed the deposition at the steady state computation to be under predicted compared to the transient case. Although there are many studies on steady deposition during inhale phase, the literature on transient deposition during the whole breathing cycle is sparse. To understand the deposition mechanisms it is not only important to investigate the overall deposition efficiency but also the deposition progress in time during the whole cycle including the expiration phase. The attention is also paid to the local deposition patterns in terms of a Deposition Enhancement Factor.

METHODS

The air flow and aerosol deposition has been modelled on a real geometry of adult male using high resolution CT scan from St. Anna hospital in Brno. The part of the geometry from nose to pharynx was omitted in the presented work. Figure 1 shows the geometry from the scan where the asymmetry of the geometry including not only the first and second generation, but also the trachea is evident. For CFD modelling, the geometry was meshed using tetrahedral volumes. The volume mesh contains 3.5 million cells with high local refinement in the locations of high velocity gradients. These are namely the location around the bifurcations. Calculations were performed using low-Reynolds $k-\omega$ model

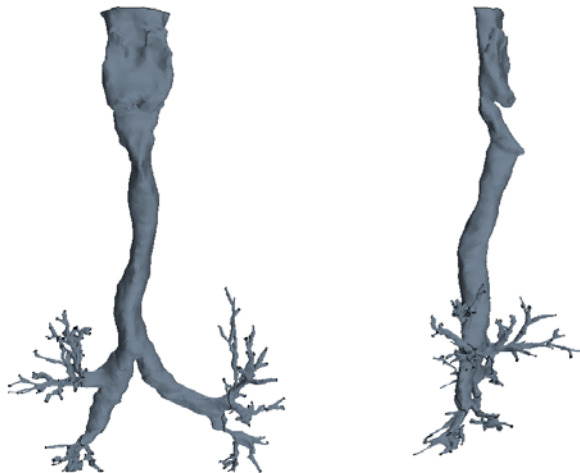


Figure 1: The geometry of the upper airways

(Wilcox, 2000) of turbulence with a hybrid wall function of STAR-CD applied on the rigid walls. The flow and deposition of the particles was modeled in Lagrange frame employing Eddy Interaction Model (Gosman and Ioannides 1981) for turbulence dispersion; inlet conditions were ascribed as “inlet”, outlet as total zero pressure conditions. For the aerosol description three size classes were defined, where the concentrations of the different sizes follows the measurements at the street canyon in the city

of Brno. Total concentration of aerosol was taken $50\mu\text{g}/\text{m}^3$ divided into three classes 10, 5 and $1\mu\text{m}$ with their concentrations of $25\mu\text{g}/\text{m}^3$, $9\mu\text{g}/\text{m}^3$ and $16\mu\text{g}/\text{m}^3$, respectively. For the breathing cycle, the tidal volume of 0.5 liter with a period of 4 seconds gives 15 liter/minute ventilation. Sinusoidal profile of velocity at inlet was used.

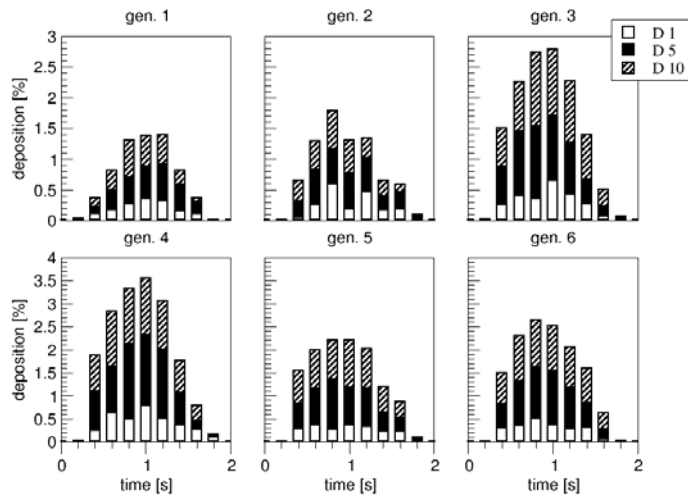


Figure 2: Deposition during the breathing cycle

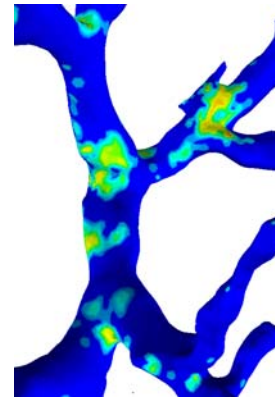


Figure 3: Local deposition

RESULTS

The transient deposition during the breathing cycle (period of 4 seconds) does follow the sinusoidal profile of velocity as could be seen in Figure 2. Here the deposition is shown for 1st to 6th generation of the airways tree for particles of 1, 5 and 10 micrometers respectively. Computations show that only 4 percents of the deposition takes part during the exhalation phase. Such a situation is not a case in e.g. nasal cavity, where as much as 25% of the particles can deposit during the exhalation phase (Forman et al. 2007). Figure 3 shows strong anisotropy in deposition, where lighter color means higher particle concentration according the geometry. The comparison with other computations on idealized geometries shows strong influence of morphological changes in the geometry resulting in deposition enhancement not only at bifurcation, but also around different local geometrical features.

CONCLUSIONS

Using mathematical computations of the two-phase flow in human airways give us very detailed information about the local deposition of solid aerosol in trachea-bronchial tree. Information on local deposition characteristics could be found during the whole breathing cycle thus describes the whole deposition process in detail.

ACKNOWLEDGEMENTS

The support by the grant of GAČR GA 101/08/0096 is acknowledged.

REFERENCES

- Forman M., Jícha M., Katolický J. (2007), Conference proceedings of Experimental Fluid Mechanics 2007. Liberec, Technická Univerzita v Liberci, 17-21.
 Gosman A.D. and Ioannides E. (1981), Paper AIAA-81-0323, *19th Aerospace Science Meeting*, St. Louis, MO.
 Wilcox D.C. (2000), *Turbulence Modeling for CFD*. DCW Industries Inc., 2nd edition.
 Zheng Z. and Kleinstreuer C. (2004), *J. of Computational Physics*, **198**, 178-210.
 Zheng L., Kleinstreuer C., Zhang Z. (2007), *European Journal of Mechanics B/Fluids*, **26**, 650-668.

VOLUMIC INFLUENCE TO NUCLEATION AND GROWTH

Z. KOŽÍŠEK, P. DEMO

Institute of Physics, Academy of Sciences of the Czech Republic, Cukrovarnická 10,
162 53 Praha 6, Czech Republic

Keywords: nucleation, growth rate

INTRODUCTION

Nuclei of a new phase are formed from supersaturated mother phase due to fluctuations. At this process it is necessary to overcome some energy barrier – so called energy barrier of nucleation. At very small supersaturations only small clusters appear and disappear (high nucleation barrier). At appropriate conditions (sufficiently high supersaturation, lower nucleation barrier) the nuclei of a new phase are formed, which can further growth to macroscopic size.

In this work we discuss the volumic influence on formation of nuclei and their growth. It is shown that growth rate of the largest nuclei depend on the volume of vapor.

MODEL

In our analysis we use standard model describing nucleation kinetics (Abraham, 1974; Kashchiev, 2000). The number of nuclei formed in unit volume per unit time depends on the material parameters and conditions within system. For the sake of simplicity let us consider formation of droplets from the ideal vapor at various volumes at the same temperature, T , and pressure, P . The equation of state can be easily written as:

$$PV = Nk_B T, \quad (1)$$

where V denotes the volume of the system k_B is the Boltzmann constant, T is absolute temperature, and N is the number of molecules in the volume V . It is clear that with volume decrease, the number of molecules within system decreases ($P, T = const.$). It has consequences to nucleation process itself.

Kinetics of nucleation is governed by:

$$\frac{dF_i}{dt} = k_{i-1}^+ F_{i-1} - (k_i^+ + k_i^-) F_i + k_{i+1}^- F_{i+1}, \quad (2)$$

where F_i is the number density of clusters of size i (number of molecules forming cluster),

$$k_i^+ = \frac{P}{\sqrt{2\pi m k_B T}} A_i \quad (3)$$

is the attachment frequency, k_i^- is detachment frequency, and A_i denotes the surface area of i -sized cluster – details of the model can be found in (Kožíšek and Demo, 2006). Nucleation barrier corresponds to some critical size i^* . Supercritical clusters can growth independently and they are called nuclei.

Nucleation rate, i. e., the number of nuclei formed in unit volume per unit time, J_i , is given by:

$$J_i(t) = k_i^+ F_i - k_{i+1}^- F_{i+1}. \quad (4)$$

At sufficiently long time nucleation rates J_i for different sizes i go to the stationary limit:

$$J^S = z F_{i^*}^0 k_{i^*}^+, \quad (5)$$

where F_i^0 is the equilibrium size distribution of nuclei and z is Zeldovich factor – for details see (Kožíšek and Demo, 2005).

It is clear that transient frequencies k_i^\pm do not depend on the volume. The volume enter only to the initial size distribution of nuclei (number of molecules in vapor phase is reduced by volume decrease). At lower volumes

one needs higher initial supersaturation to form nuclei. In closed systems the higher initial supersaturation leads to depletion effect (Kožíšek et al., 2006; Kožíšek and Demo, 2007).

It seems that volume effect is trivial. Decrease of the volume by factor ε at the same conditions (P, T remain unchanged) leads to the decrease of the number density of nuclei and nucleation rate by the same factor ε . If one consider relatively lower supersaturation, when depletion does not occur, only scaling of the number density of nuclei and nucleation rate occurs corresponding to the change of volume.

It seems that it has no sense to deal with this problem. On the other hand the growth rate of nuclei is influenced by nontrivial way. Growth rate in the limit of flat interface is given by (Kožíšek and Demo, 2008):

$$v = \left(\frac{m}{\rho}\right) \frac{P}{\sqrt{2\pi m k_B T}} \left(\frac{S-1}{S}\right). \quad (6)$$

where m is the molecular mass, ρ denotes the density of newly forming phase, $S = P/P^0$ is supersaturation, and P^0 denotes equilibrium vapor pressure. We can determine the growth rate from the size distribution function to take

$$F_i(t) = 1 \quad (7)$$

to get maximum size of nuclei i corresponding to some time t . Thus one gets the growth rate

$$v_i = \frac{dr}{di} \frac{di}{dt}. \quad (8)$$

It is clear that v_i determined from Eq. (8) would go to Eq. (6) for $i \rightarrow \infty$. In difference of Eq. (6) growth rate determined from the size distribution of nuclei [see Eq. (8)] depends on the volume as will be shown in next section.

RESULTS AND DISCUSSIONS

As model system we have chosen the condensation of ethanol vapor at $T = 260$ K, $P^0 = 598.26$ Pa, $\sigma = 0.025$ J m⁻², $\rho = 817.5$ kg m⁻³, and $S = 3$. At $S = 3$ depletion of the vapor does not play important role – for details see (Kožíšek and Demo, 2005). We have solved numerically kinetic equations of governing formation of nuclei to determine maximum radius of the nucleus from condition (7) for the volume $V = 1, 10^{-4}, 10^{-5}$, and 10^{-6} m³ – see Fig. 1, curves from left to right).

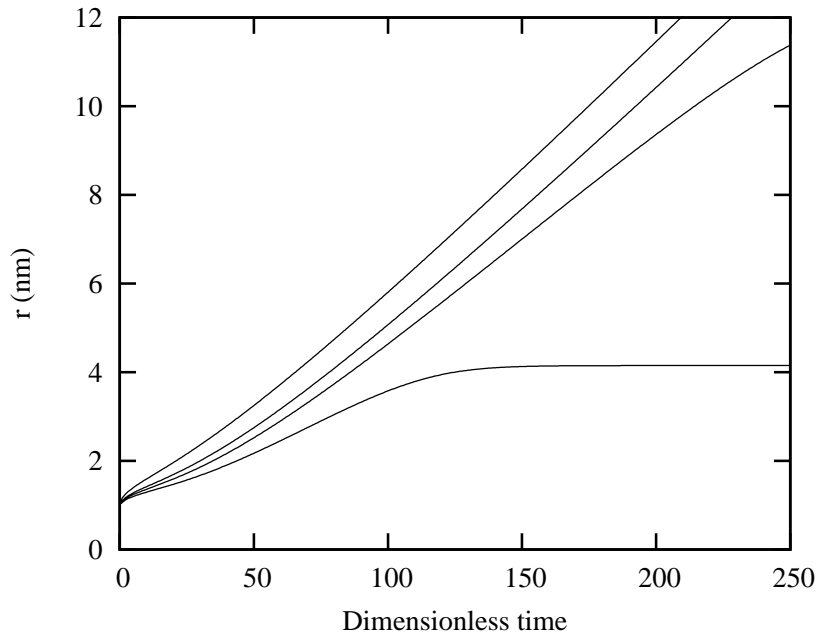


Figure 1: Radius r of the largest nuclei [determined from Eq. (7)] as a function of dimensionless time for $V = 1, 10^{-4}, 10^{-5}$, and 10^{-6} m³ (curves from left to right).

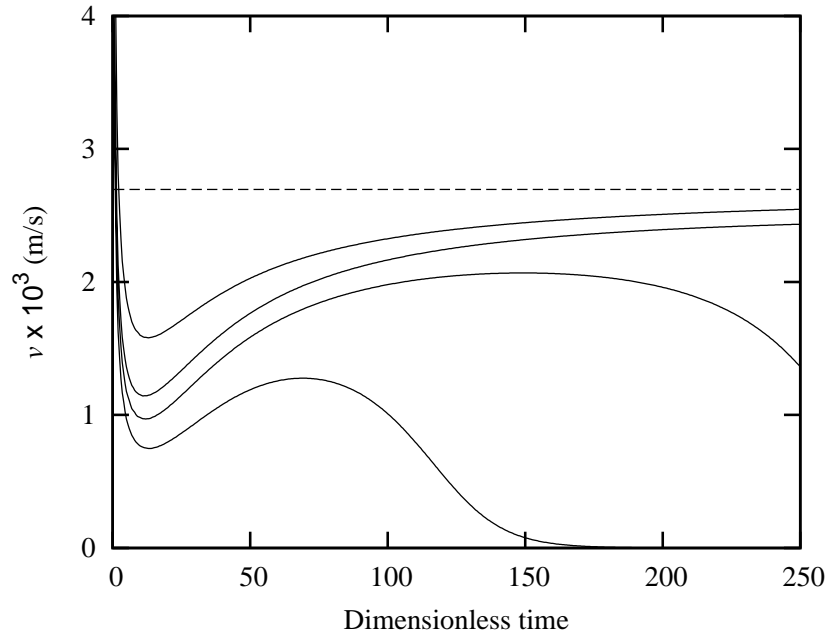


Figure 2: Growth rate v of the largest nuclei [determined from Eq. (7)] as a function of dimensionless time for $V = 1, 10^{-4}, 10^{-5}$, and 10^{-6} m^{-3} (curves from left to right). Dashed line denotes the analytical growth rate in the limit of flat interface [see Eq. (6)].

Maximum radius of nuclei, r , increases with time and decreases with volume. At $V = 10^{-6} \text{ m}^{-3}$ at sufficiently long time (dimensionless time ≥ 200) the maximum size of nuclei remains unchanged, i.e., the growth of nuclei is stopped due to too small volume of the system. It is clear that time derivative of the radius of the largest nuclei (growth rate) decreases with volume at the same time.

Growth rate was determined from the maximum radius of nuclei – see Fig. 2. At $V = 1$ and 10^{-4} m^{-3} it seems that the growth rate goes to its limit for $i \rightarrow \infty$ – dashed line in Fig. 2. At $V = 10^{-5} \text{ m}^{-3}$ the growth rate slows down with time and at $V = 10^{-6} \text{ m}^{-3}$ even goes to zero. It is rather different behavior from the analytical limit of the growth rate – see Eq. (6), when the growth rate does not depend on the volume of the system.

CONCLUSIONS

The number density of nuclei and nucleation rate at various volumes evolve by the same way at the same conditions ($P, T = \text{const.}$). Increase (decrease) of volume leads to increase (decrease) of the number density and nucleation rate by the same factor as the volume was changed (only scaling). On the other hand the growth rate, on the contrary to the analytical limit at flat interface, depends on the volume of the system under consideration at the same conditions ($P, T = \text{const.}$).

ACKNOWLEDGMENTS

This work was supported by the Grant No. IAA100100806 of the Grant Agency of the Academy of Sciences of the Czech Republic. Scientific activities in the Institute of Physics AS CR are supported by the Institutional Research Plan No. AV0Z10100521.

REFERENCES

- Abraham, F.F. (1974), Homogeneous nucleation theory, Academic Press New York.
- Kashchiev, D. (2000), Nucleation: Basic Theory with Applications, Butterworth-Heinemann, Oxford.
- Kožíšek Z. and Demo P. (2005), Influence of initial conditions on homogeneous nucleation kinetics in a closed system. *J. Chem. Phys.* **123**, 144502.
- Kožíšek Z., Demo P., Sveshnikov A.M. (2006), Size distribution of nuclei in a closed system. *J. Chem. Phys.* **125**, 114504.

Kožíšek Z. and Demo P. (2007), Influence of vapor depletion on nucleation rate. *J. Chem. Phys.* **126**, 184510.

Kožíšek Z. and Demo P. (2008), Size distribution of nuclei formed by homogeneous nucleation in closed systems. *J. Aerosol. Sci.* will be published (doi: 10.1016/j.jaerosci.2008.09.006).

STUDIUM VLIVU PLYNULOSTI DOPRAVY NA EMISE TUHÝCH ZNEČIŠŤUJÍCÍCH LÁTEK NA VELIKOSTNÍ FRAKCE PM₁₀

V. BÍZEK¹, P. DOUBEK², J. KAŠPAR², V. STARÝ²

¹Technologické centrum Akademie věd ČR, Rozvojová 135, 165 02 Praha 6, email: bizek@tc.cz, vladislav.bizek@gmail.com,

²DHV CR, spol.s r.o., Sokolovská 100/94, 186 00 Praha 8, email: pavel.doubek@dhv.com, jiri.kaspar@dhv.com, vaclav.stary@dhv.com

CÍL

Cílem práce je vyšetřit vliv silničního obchvatu města, který vyvede tranzitní dopravu mimo obydlené oblasti, na emise tuhých znečišťujících látek frakce PM₁₀ (z výfukových systémů vozidel i z otěrů pneumatik, brzd a povrchů komunikací) ze silniční dopravy. Modelovými prostředky jsou sledovány emise jednak na území města (bez obchvatu a s obchvatem), jednak na celé dopravní síti (území města a obchvat). Emise jsou sledovány jak sumárně za 24 hodin, tak v časovém v časovém vývoji v závislosti na průběhu intenzity dopravy, přičemž je sledován také vliv jednotlivých emisních standardů EURO na emise suspendovaných částic PM₁₀.

METODA

Dopravní systém byl simulován komerčním mikroskopickým dynamickým dopravním simulačním modelem AIMSUN NG V.5.1.8 (viz <http://www.aimsun.com>), do kterého byly dosazeny rychlostní závislosti emisních faktorů pro emise suspendovaných částic z výfukových systémů pro různé kategorie a emisní standardy vozidel a rychlostní závislosti pro emisní faktory pro emise suspendovaných částic PM₁₀ z otěrů pneumatik, brzd a povrchů komunikací pro různé kategorie vozidel. Rychlostní závislosti emisních faktorů byly převzaty z pramene [1] s tím, že v případě emisí z otěrů pneumatik a brzd byly vztahy modifikovány.

POPIS MODELOVÉ DOPRAVNÍ SÍTĚ

Základní schéma modelové dopravní sítě je tvořeno jednak průtahem městem se čtyřmi řízenými křižovatkami, jednak obchvatem města, který vyvede tranzitní dopravu mimo jeho území. Základní parametry dopravní sítě a dopravního proudu jsou:

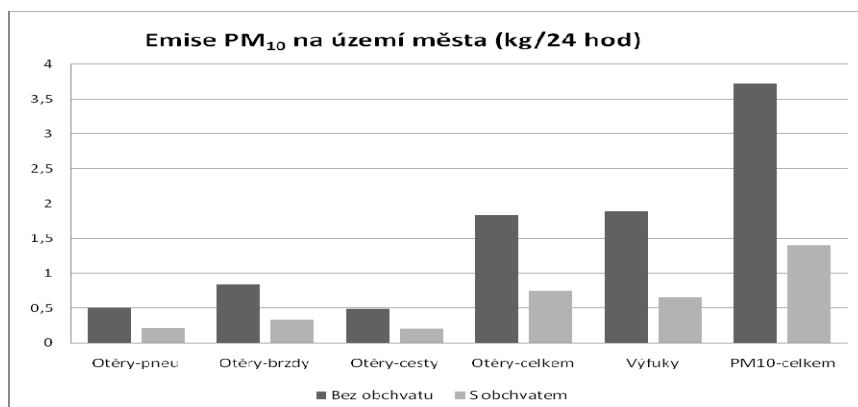
- Délka komunikační sítě:
 - Obchvat města – 2,340 km; průtah městem – 1,970 km.
 - Uvažované dopravní zatížení dopravní sítě bez tranzitní dopravy v odpolední špičkové hodině v čase 16-17 hodin (v ostatních hodinách dochází k úpravě dopravního zatížení podle poměru ke špičkové hodině): *Vnitřní doprava 640 voz/h; Vnější doprava 640 voz/h.*
- Skladba dopravního proudu vnější a vnitřní dopravy:
 - *Osobní vozidla (s benzínovým motorem) dále jen OA* 60%;
 - *Osobní vozidla (s dieselovým motorem) dále jen OA* 20%;
 - *Lehká nákladní vozidla (s dieselovým motorem) dále jen LNA* 10%;
 - *Těžká nákladní vozidla (s dieselovým motorem) dále jen TNA* 10%.

- Proměnná intenzita a skladba tranzitní dopravy uvažovaná v odpolední špičkové hodině v čase 16-17 hodin (v ostatních hodinách dochází k úpravě dopravního zatížení podle poměru ke špičkové hodině):
 - 800 voz/h, skladba dopravního proudu 80% OA, 10% LNA a 10% TNA, dále jen 800 voz/h (z toho 10%);
 - 800 voz/h, skladba dopravního proudu 71% OA, 9% LNA a 20% TNA, dále jen 800 voz/h (z toho 20%).

VÝSLEDKY MODELOVÝCH SITUACÍ

Emisní dopad obchvatu na území města

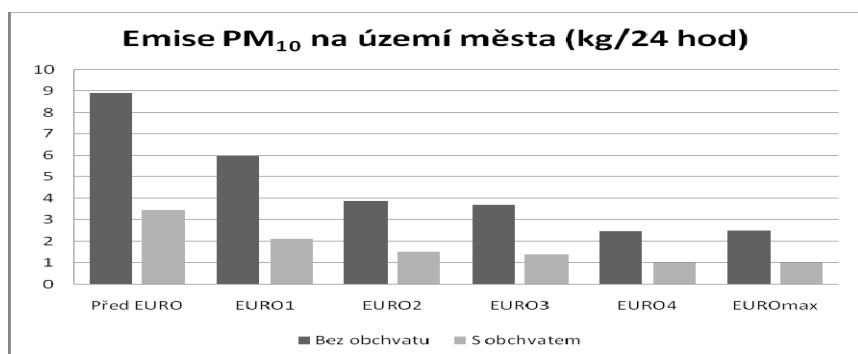
V obrázku č.1 je demonstrován vliv obchvatu města na snížení emisí tuhých znečišťujících látek velikostní frakce PM₁₀ (špičková intenzita 800 vozidel za hodinu, podíl nákladní dopravy 20 %, všechna vozidla splňují standard EURO3):



Obrázek č.1: Emise PM₁₀ na území města – vliv realizace obchvatu – členění dle složek

Z obrázku jednoznačně vyplývá, že vyvedení tranzitní dopravy na obchvat znamená zásadní snížení emisí tuhých znečišťujících látek a následně výrazné snížení imisní zátěže obyvatel. Z obrázku je patrné, že v případě kvalitních vozidel, vyhovujících vyšším emisním standardům, je množství emisí tuhých znečišťujících látek z otěrů pneumatik, brzd a povrchů komunikací srovnatelné s množstvím emisí z výfukových systémů.

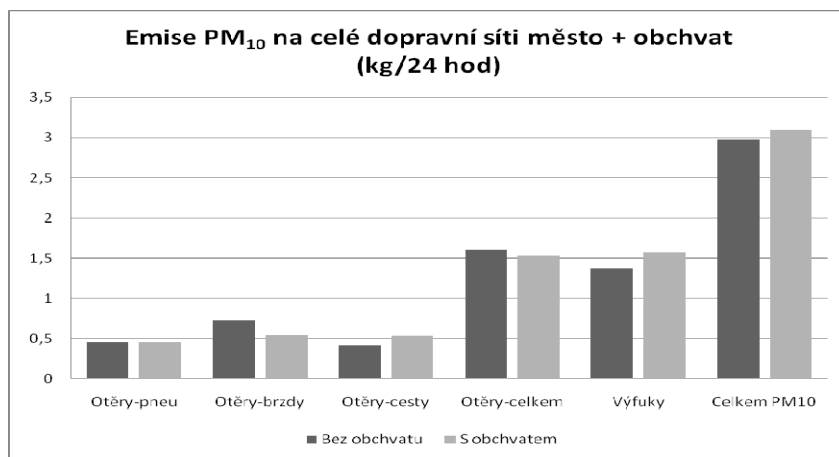
V obrázku č.2 je pro ilustraci uveden vliv emisního standardu na emise tuhých znečišťujících látek velikostní frakce PM₁₀ v porovnání situace bez obchvatu a s obchvatem:



Obrázek č.2: Emise PM₁₀ na území města – vliv realizace obchvatu – členění dle standardů

Emisní dopad obchvatu města na celou dopravní síť – území města a obchvat

V obrázku č.3 je uvedeno srovnání emisí tuhých znečišťujících látek velikostní frakce PM₁₀ na území města pro situaci bez obchvatu se součtem emisí na území města po realizaci obchvatu a emisí na obchvatu (špičková intenzita 800 vozidel za hodinu, podíl nákladní dopravy 20 %, všechna vozidla splňují standard EURO3):



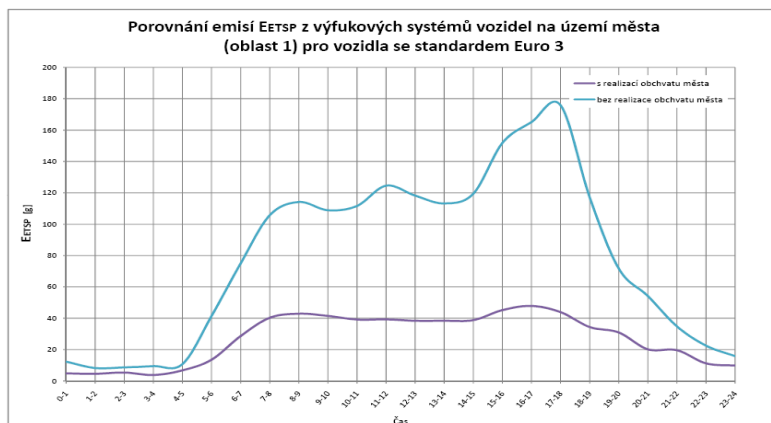
Obrázek č.3: Emise PM₁₀ na celé dopravní síti (území města a obchvat)

Z obrázku vyplývá, že celkové emise suspendovaných částic PM₁₀ na dopravní síti jsou pouze mírně vyšší (o necelých 6 %) než by byly v případě neexistence obchvatu, což lze vysvětlit tím, že na jedné straně je obchvat o cca 25 % delší než průtah městem, na druhé straně se vozidla po obchvatu pohybují rychleji a zejména plynuleji, než by se pohybovala v městském provozu. Podstatné však je, že většina emisí suspendovaných částic PM₁₀ je emitována na obchvatu mimo hustěji obydlené lokality.

V případě otěrů pneumatik jsou emise suspendovaných částic PM₁₀ v obou případech prakticky shodné – vyšší plynulost pohybu vozidel na obchvatu vyrovnává efekt delšího úseku. V případě otěrů z brzd převažuje efekt vyšší plynulosti pohybu vozidel na obchvatu – emise v případě s obchvatem jsou nižší o cca 25 %. V případě emisí suspendovaných částic PM₁₀ není k dispozici rychlostní závislost emisního faktoru (faktor je pro danou kategorii vozidel konstantní) a proto je velikost emisí ovlivněna pouze délkou ujeté trasy - emise v případě s obchvatem jsou vyšší o cca 27 %. V případě emisí suspendovaných částic PM₁₀ je zvýšená hodnota v případě realizace obchvatu (o cca 14 %) pravděpodobně dána tím, že rychlostní závislosti emisních faktorů pro osobní vozidla s dieselovým motorem a pro lehká užitková vozidla s dieselovým motorem vyhovující standardu EURO3 mají minima při rychlosti cca 54/km hod (na obchvatu je rychlost vyšší a průtah je o 25 % delší). Tato vozidla představují cca 27 % dopravního proudu.

Časový průběh emisí tuhých znečišťujících látek PM₁₀

V obrázku č.4 je uveden srovnání časového průběhu emisí tuhých znečišťujících látek frakce PM₁₀ z výfukových systémů vozidel na území města pro situaci bez obchvatu se situací po realizaci obchvatu na obchvatu (špičková intenzita 800 vozidel za hodinu, podíl nákladní dopravy 20 %, všechna vozidla splňují standard EURO3):



Obrázek č.4: Emise PM_{10} z výfuků na území města - časový průběh (horní křivka bez realizace obchvatu, dolní křivka s realizací obchvatu)

Z uvedené závislosti vyplývá, že efekt obchvatu na snížení emisí se výrazně projevuje v denní době, nejvíce pak mezi 17.00 a 18.00 kdy dochází oproti situaci bez obchvatu k čtyřnásobnému snížení emisí. Časový průběh emisí z otěrů je obdobný.

ZÁVĚR

Z uvedených zjištění vyplývá, že vyvedení tranzitní dopravy z měst prostřednictvím obchvatů má žádoucí efekt v ochraně ovzduší, protože dochází k „vyvedení“ významného množství emisí tuhých znečišťujících látek (a dalších znečišťujících látek – oxidů dusíku, oxidu uhelnatého, polycyklických aromatických uhlovodíků a těkavých organických látek) mimo hustě obydlené oblasti (a tedy výrazného zlepšení imisní situace a snížení negativních zdravotních dopadů) za cenu pouze mírného zvýšení absolutního množství emisí na celé dopravní síti.

PODĚKOVÁNÍ

Práce vznikla v rámci řešení projektu VaV SP/1a2/167/07: Studium vlivu plynulosti silniční dopravy a rychlosti vozidel na emise tuhých znečišťujících látek při provozu mobilních zdrojů znečišťování ovzduší, podporovaného Ministerstvem životního prostředí České republiky.

POUŽITÁ LITERATURA

(1) EMEP / CORINAIR Emission Inventory Guidebook - 2007, Technical Report No 16/2007, European Environment Agency, Copenhagen 2007 (<http://www.eea.europa.eu/themes/air/reports>).

APLIKACE ACTJU KOLEKTORU A DIFÚZNÍHO WET DENUDERU PŘI KONTINUÁLNÍM MĚŘENÍ NH_3 A NH_4^+ VE VZDUCHU

P. MIKUŠKA^a, M. KAPOUN^b, Z. Večeřa^a

^aÚstav analytické chemie AV ČR, v.v.i., Brno

^bChemická fakulta, Vysoké učení technické, Brno

Klíčová slova: amoniak, aerosoly, monitorování

ÚVOD

Amoniak je v ovzduší dominujícím plynem zásadité povahy, který má zásadní vliv na acidobazickou rovnováhu biosféry a tvorbu atmosférických aerosolů. Aerosoly přítomné v atmosféře hrají důležitou roli v mnoha oblastech životního prostředí (vliv na zemské klima změnou radiační rovnováhy v atmosféře, příspěvek k okyselení a eutrofizaci půd a vodních zdrojů, podíl na produkci smogu, účast na snížení viditelnosti) (Seinfeld and Pandis, 1996).

Předložený příspěvek se zabývá kontinuálním měřením plynného amoniaku a amonných iontů v atmosférických aerosolech.

METODY

Amoniak je v cylindrickém difúzním denuderu se stékajícím filmem absorpční kapaliny (CWEDD) kontinuálně zachytáván z analyzovaného vzduchu do deionizované vody. Deionizovaná voda stéká vlivem gravitace shora dolů po vnitřní stěně denuderu rychlostí $417 \mu\text{l}\cdot\text{min}^{-1}$. Analyzovaný vzduch je nasáván protiproudě vnitřkem denuderu průtokovou rychlostí $1 \text{ l}\cdot\text{min}^{-1}$. Ve spodní části denuderu je koncentrát kontinuálně odsáván do separátoru bublin, odplyněný koncentrát je následně on-line analyzován na obsah NH_4^+ .

Při fluorimetrické detekci je vzorek (NH_4^+ ionty) kontinuálně smícháván s roztokem činidla (o-ftaldialdehyd) a fosfátovým pufrem (směs Na_2SO_3 a HCHO v fosfátovém pufru, $\text{pH} = 11$). Reakční směs pak prochází reaktorem, který je v termostatu zahříván na konstantní teplotu $85 \text{ }^\circ\text{C}$. Vzniklý 1-sulfonatoisindol je stanoven fluorescenčně.

Pro kontinuální záchyt aerosolů obsahující amonné ionty byl použit aerosolový protiproudí dvou-tryskový kolektor („Aerosol Counterflow Two-Jets Unit“, ACTJU), který pro vzorkování aerosolových částic využívá deionizovanou vodu při pokojové teplotě (Mikuška and Večeřa, 2005). Analyzovaný vzduch je nasáván do kolektoru skrz anulární denuder obsahující aktivní uhlí (Mikuška a kol., 2008), které odstraňuje interferující plynný amoniak z analyzovaného vzduchu. Vodný koncentrát je kontinuálně odsáván z ACTJU peristaltickou pumpou pro následnou analýzu, zatímco vzduch je odsáván z cyklónu membránovou pumpou.

VÝSLEDKY

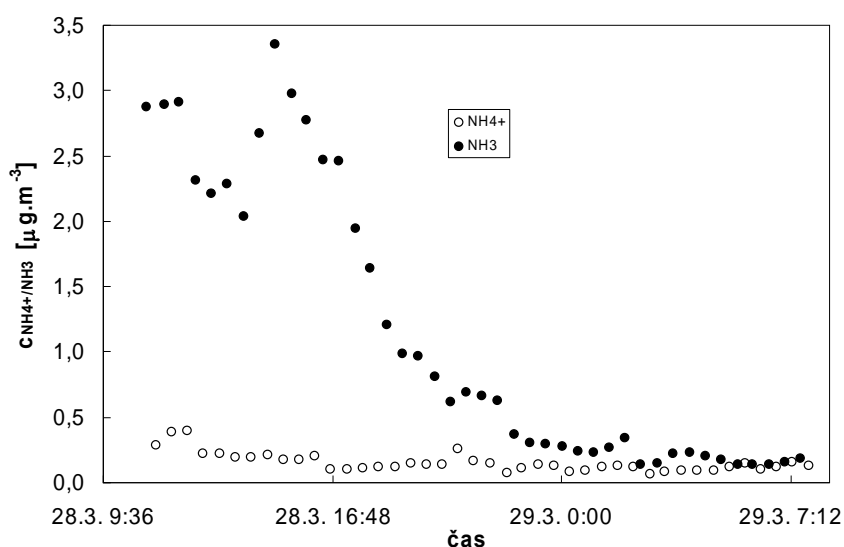
Pro detekci NH_4^+ byl použit kontinuální průtokový systém, v němž byly roztoky činidel kontinuálně smíchávány s roztokem amonných iontů (vzorku) nebo deionizovanou vodou. Měření v tomto uspořádání bylo rychlejší a aparatura jednodušší oproti klasické metodě FIA, kde je v systému zařazen dávkovací kohout. Při optimalizaci fluorimetrické detekce bylo optimalizováno složení roztoku činidla a pufru, reakční teplota a průtoková rychlost kapalin. Mez detekce fluorimetrického stanovení NH_4^+ je $1 \times 10^{-8} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1} \text{ NH}_4^+$.

V rámci stanovení NH_3 byla studována účinnost záchytu (CE) NH_3 v CWEDD v závislosti na průtokové rychlosti vzduchu přes CWEDD pro deionizovanou vodu, $0,0036 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ roztok KHSO_4 a $0,01 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ roztok KHSO_4 . Pro další experimenty byla zvolena průtoková rychlost vzduchu přes denuder $1 \text{ l}\cdot\text{min}^{-1}$, kdy účinnost záchytu NH_3 pro všechny studované kapaliny byla kvantitativní, a jako absorpční kapalina byla z důvodu zjednodušení vybrána deionizovaná voda. Kalibrační křivka NH_3

v měřeném rozmezí $0,6\text{--}23 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ je lineární. Mez detekce stanovení NH_3 ve vzduchu (pro průtok vzduchu $1 \text{ l}\cdot\text{min}^{-1}$ a průtokovou rychlost absorpční kapaliny denuderem $417 \mu\text{l}\cdot\text{min}^{-1}$) je $0,071 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ($0,102 \text{ ppb}$).

Účinnost záchytu aerosolových částic s aerodynamickým průměrem větším než $0,3 \mu\text{m}$ v ACTJU je 100%, pro menší částice CE postupně klesá. Mez detekce pro stanovení NH_4^+ obsažených na aerosolech (průtoková rychlost deionizované vody v ACTJU $2 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ a průtoková rychlost vzduchu $5 \text{ l}\cdot\text{min}^{-1}$) je $0,072 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3} \text{ NH}_4^+$. Při fluorimetrickém stanovení NH_4^+ v aerosolech pozitivně interferují některé kationty kovů, které se vyskytují současně s NH_4^+ na částicích aerosolů. Koncentrace interferujících kationtů kovů v aerosolech jsou však o jeden a více řádů nižší než koncentrace NH_4^+ , proto je možné jejich vliv na fluorimetrické stanovení NH_4^+ na aerosolech zanedbat.

Vyvinutá metoda byla aplikována pro stanovení plynného amoniaku a NH_4^+ obsažených v aerosolech v reálném prostředí (vzduch v laboratoři, venkovní vzduch a laboratorní vzduch obsahující kouř ze zapálené cigarety). Detailní výsledky budou presentovány. Současné měření NH_3 a NH_4^+ lze použít pro studium distribuce v systému $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$.



Obr. 1. Průběh koncentrace NH_3 a NH_4^+ během analýzy vzduchu v laboratoři (28.3.2007, 10:45 - 29.3.2007, 7:51)

ZÁVĚR

Byla optimalizováno kontinuální fluorimetrické stanovení plynného amoniaku ve vzduchu a amonných iontů v atmosférických aerosolech. Limit detekce NH_3 je $0,071 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, limit detekce NH_4^+ je $0,072 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. Současné monitorování plynného amoniaku a amonných iontů v atmosférických aerosolech umožňuje on-line studium distribuce v systému $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$.

PODĚKOVÁNÍ

Práce byla financována z výzkumného záměru ÚIACH (2005-2010) AVOZ 40310501.

LITERATURA

- Mikuška P. a Večeřa Z. (2005), *Analytical Chemistry*, **77**, 5534-5541.
 Mikuška P., Večeřa Z., Bartošiková A., Maenhaut W. (2008), *Atmospheric Environment*, odesláno.
 Seinfeld J.H. a Pandis S.N. (1998). *Atmospheric chemistry and physics*, John Willey and Sons, New York.

ON-LINE ANALÝZA KOVŮ V ATMOSFÉRICKÉM AEROSOLU

M. VOJTĚŠEK^{1,2}, P. MIKUŠKA¹, Z. VEČEŘA¹

¹Ústav analytické chemie AV ČR, v. v. i., Veveří 97, 602 00 Brno

²Přírodovědecká fakulta, Masarykova univerzita, Kotlářská 2, 611 37 Brno

Klíčová slova: aerosol, kovy, on-line stanovení

ÚVOD

Kationty kovů hrají důležitou roli v biologických a environmentálních systémech. Některé jsou pro organismy nezbytné, jiné jsou pro ně naopak toxické. Významnou úlohu hraje nejenom koncentrace, ale i iontová forma daného kovu, na které jsou závislé jejich biodostupnost, fyziologické, případně jejich toxikologické efekty (Dulka a Risby, 1976). Mezinárodní společnost pro výzkum rakoviny zařadila kadmium, nikl, berylium, olovo a chrom (VI) do skupiny látek s karcinogenní povahou.

Kovy vázané na částicích atmosférického aerosolu se dostávají do ovzduší z antropogenních (spalovací procesy, doprava, průmyslovou činnost) nebo přírodních (půdní eroze, mořská sůl, geologické procesy) zdrojů. Koncentrace kovů na aerosolu jsou značně proměnlivé a závisí na ročním období, meteorologických podmínkách, emisních zdrojích, umístění posuzované lokality a dálkovém transportu kovů z jiných lokalit.

Stanovení kovů na aerosolu se provádí off- nebo on-line. V off-line provedení je vzduch prosáván přes filtr nebo impaktor, v dalším kroku je odběrové médium rozloženo pyrolyticky nebo silnými kyselinami a následuje stanovení, při kterém se používají detekční techniky běžné pro analýzu kovů v roztoku (Smichowski a spol., 2005). Nevýhodou off-line technik je především možnost kontaminace vzorku během jeho zpracování. On-line techniky umožňují kontinuální vzorkování a následnou on-line analýzu odebraného vzorku, což vede ke zkrácení doby analýzy a ke snížení rizika kontaminace. Při analýze kovů, které se nacházejí v aerosolu ve vodě rozpustné formě, se využívají aerosolové kolektory, založené na principu kondenzace vodní páry na částicích aerosolu (Khlystov a spol., 1995). Kolektory pracují s vysokou účinností zachytu částic a jsou vhodné pro automatickou, kontinuální analýzu.

Předložený příspěvek se zabývá on-line stanovením kovů (Fe^{3+} , Cu^{2+} a Co^{2+}) na částicích atmosférického aerosolu. Aerosolové částice byly kontinuálně vzorkovány kolektorem ACTJU z analyzovaného vzduchu do deionizované vody a v koncentrátu byly kovy on-line detekovány chemiluminiscenční metodou (CL).

METODY

Aerosol byl kontinuálně zachytáván kolektorem do deionizované vody (Mikuška a Večeřa, 2005). ACTJU kolektor se skládá ze dvou Venturiho trysek, v nichž analyzovaný vzduch proudící vysokou rychlostí atomizuje přiváděnou vodu za vzniku drobných kapiček, interakcí kapiček s částicemi aerosolu dochází k zachytu aerosolů do vody. Průtoková rychlost vzduchu je $5 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ a deionizované vody $1 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$. Koncentrát z kolektoru byl on-line přiváděn do detekčního systému. Kovy zde byly stanoveny CL metodou využívající reakce s luminolem, který je oxidován peroxidem vodíku za přítomnosti volného iontu kovu jako katalyzátoru. Produkované záření detekované fotonásobičem je úměrné koncentraci kovu (Yan a spol., 1991).

Při současné analýze více kovů jsou jednotlivé kovy nejdříve separovány pomocí HPLC na koloně ReproSil-Pur C18-AQ ($5 \mu\text{m}$, $150 \times 4 \text{ mm}$; Watrex) ekvilibrované roztokem dodecylsulfátu, elučním činidlem je kyselina vinná (Cassidy a Elchuk, 1982).

Metoda byla testována v laboratorních podmínkách, standardní aerosol byl produkován nebulizací roztoků síranu měďnatého, síranu železitého a chloridu kobaltnatého (Mikuška, 2004).

Reálné vzorky aerosolů byly odebírány ACTJU kolektorem 19. června 2008 před budovou Ústavu analytické chemie AV ČR, v. v. i. (ulice Veveří, Brno). Vzorky byly analyzovány na obsah Fe^{3+} , Cu^{2+} a Co^{2+} metodou HPLC-CL.

VÝSLEDKY

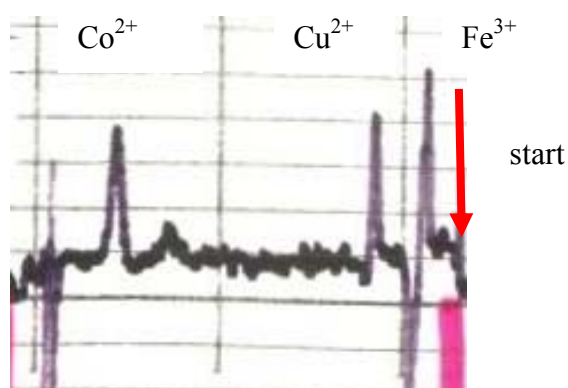
CL metoda byla optimalizována pro průtoky a koncentrace luminolu a peroxidu vodíku. Limity detekce pro CL jsou uvedeny v tabulce 1. U HPLC systému byl optimalizován průtok a koncentrace mobilní fáze a vliv pH. Limity detekce HPLC-CL jsou shrnuty v tabulce 1.

Reálné vzorky byl kontinuálně vzorkovány kolektorem ACTJU po dobu 10 minut, poté byly on-line stanoveny systémem HPLC-CL. Chromatogram reálného vzorku je na obrázku 1.

Tabulka 1. Limity detekce kovů pro přímou detekci a pro HPLC

Kov	LOD (mol.L^{-1}) v roztoku		LOD ($\mu\text{g.m}^{-3}$) ve vzduchu	
	přímá CL	HPLC-CL	přímá CL	HPLC-CL
Fe^{3+}	$1 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-5}$	112,00	112,00
Cu^{2+}	$3 \cdot 10^{-9}$	$4 \cdot 10^{-6}$	0,04	51,00
Co^{2+}	$4 \cdot 10^{-10}$	$8 \cdot 10^{-9}$	0,005	0,09

Obrázek 1. HPLC separace kovů v reálném vzorku vzduchu (19.6.2008)



ZÁVĚR

Byla vyvinuta metoda umožňující kontinuální stanovení kovů v atmosférickém aerosolu. Vzduch je kontinuálně vzorkován aerosolovým kolektorem ACTJU, v koncentrátu jsou kovy on-line stanoveny po HPLC separaci chemiluminiscenční detekcí. Limit detekce Fe^{3+} , Cu^{2+} a Co^{2+} v aerosolech je 112, 51 a 0,09 $\mu\text{g.m}^{-3}$.

PODĚKOVÁNÍ

Práce byla z financována z Výzkumného záměru Ústavu analytické chemie AVČR č. AV0 Z40310501.

LITERATURA

- Cassidy R.M., Elchuk S. (1982), *Analytical Chemistry*, **54**, 9, 1558-1563.
Dulka J. J., Risby T. H. (1976), *Analytical Chemistry*, **48**, 640A.
Khlystov A., Wyers G. P., Slanina J. (1995), *Atmospheric Environment*, **29**, 2229-2234.
Mikuska P. (2004), *Collection of Czechoslovak Chemical Communications*, **69**, 7, 1453-1463.
Mikuska P., Vecera Z. (2005), *Analytical Chemistry*, **77**, 17, 5534-5541.
Smichowski P., Gomez D., Polla G. (2005), *Current Analytical Chemistry*, **1**, 373-394.
Yan B., Worsfold P. J., Robards K. (1991), *Analyst*, **116**, 12, 1227-1230.

NOVÝ TYP HTDMA SYSTÉMU PRO DLOUHODOBÁ MĚŘENÍ HYGROSKOPICKÝCH VLASTNOSTÍ ATMOSFÉRICKÝCH AEROSOLOVÝCH ČÁSTIC

J. ONDRÁČEK¹, P. DOHÁNYOSOVÁ¹, V. ŽDÍMAL¹, J. SCHWARZ¹, P. KREJČÍ² a J. SMOLÍK¹

¹Laboratoř Chemie a Fyziky Aerosolů, Ústav Chemických Procesů, v.v.i., AV ČR, Praha

²Oddělení termodynamiky, Ústav Termomechaniky, v.v.i., AV ČR, Praha

Klíčová slova: HTDMA, Hygroskopicitata aerosolových částic

ÚVOD

Atmosférické aerosolové částice jsou většinou hygroskopické a při vysoké relativní vlhkosti (RH) mají tedy schopnost absorbovat poměrně značné množství vody. Hygroskopický růst s rostoucí RH ovlivňuje rozptyl světla na aerosolových částicích, dále jejich potenciál stát se zárodkem dešťových kapek (CCN) a z chemického hlediska také jejich reakční potenciál. Závislost rozptylu světla na měnící se RH je podstatným parametrem ukazujícím přímý vliv aerosolových částic na radiativní bilanci atmosféry a následně v globálním měřítku na změnu klimatu. Proto je důležité znát velikostní rozdělení suchých aerosolových částic a současně faktory jejich velikostně závislého hygroskopického nárůstu, abychom mohli sledovat a modelovat závislost rozptylu světla (způsobeného aerosolovými částicemi) na atmosférické vlhkosti.

Dvěma nejrozšířenějšími metodami umožňujícími měření množství vody absorbovaného aerosolovými částicemi v závislosti na měnící se RH jsou:

- a) EDB (ElectroDynamic Balance) - využití elektrodynamické rovnováhy k udržení aerosolové částice ve vznosu (např. Tang and Munkelwitz, 1993)
- b) HTDMA (Hygroscopic Tandem Differential Mobility Analyzer) – dvojitý elektrostatický třídič aerosolových částic s nastavitelnou RH (např. Cubison et al., 2005; Hennig et al., 2005; Swietlicki et al., 2008).

HTDMA systém umožňuje měřit hygroskopické vlastnosti pro celé spektrum zvolených velikostí suchých aerosolových částic v submikrometrové oblasti. Přístroj je vhodný jak pro laboratorní aplikace tak pro dlouhodobá měření atmosférického aerosolu. Všechny HTDMA systémy existující po celém světě jsou jedinečnými exempláři vyvinutými na daných pracovištích.

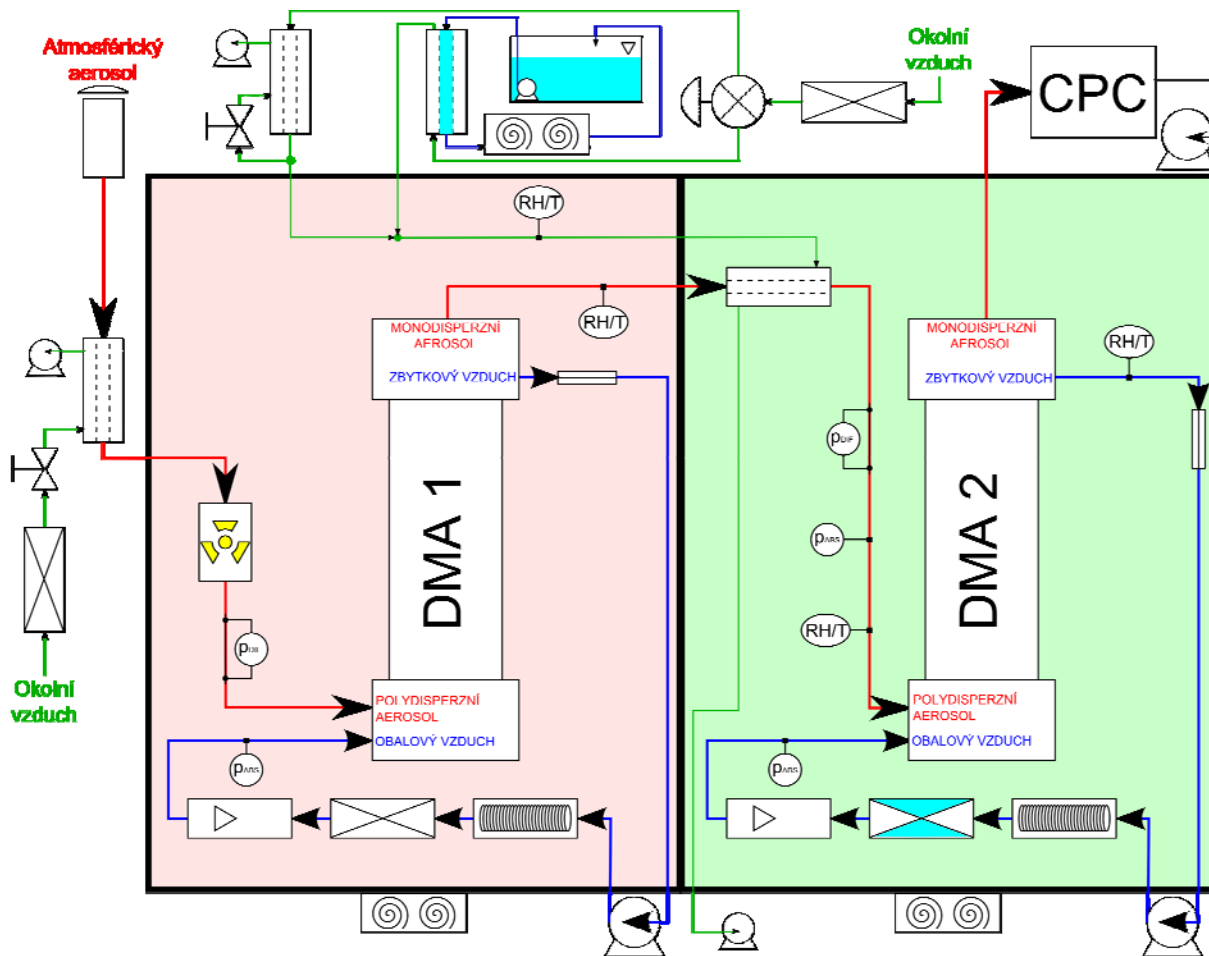
HTDMA systém prezentovaný v tomto příspěvku je, pokud je autorům známo, prvním a jediným systémem tohoto druhu na území ČR.

MĚŘÍCÍ METODY

HTDMA systém byl postaven v Laboratoři Chemie a Fyziky Aerosolů, ÚCHP, v.v.i., AV ČR v rámci evropského projektu EUSAAR. Systém umožňuje měření hygroskopických vlastností aerosolových částic pro vybrané velikosti částic při zvolené RH.

Po navzorkování a usušení (ideálně $RH < 15\%$) vzorku atmosférického aerosolu systém z celého velikostního spektra nejprve vyčlení aerosolové částice o zvolené velikosti. V rámci projektu EUSAAR je proměřováno 7 „suchých“ velikostí aerosolových částic - 25, 35, 50, 75, 110, 165 a 265 nm. Tyto částice následně projdou zvlhčovacím systémem, kde dojde k nárůstu hygroskopických částic v závislosti na zvolené RH (90%). Pro zvlhčování aerosolových částic na danou vlhkost byl zvolen systém nařionových sušičů/zvlhčovačů, který umožňuje velmi rychlé dosažení požadované RH a zároveň zajišťuje dostatečnou stabilitu RH v průběhu celého měření. Dále je změřeno celé velikostní spektrum a výsledkem je pak velikostní rozdělení početní koncentrace aerosolových částic. Jednotlivé části HTDMA jsou teplotně kontrolovány pro udržení větší stability celého systému. Schéma celého systému je stručně znázorněno na Obr. 1.

Kalibrace HTDMA systému je prováděna pomocí generovaných aerosolových částic o známém složení a následným porovnáním s teoreticky známými hodnotami růstových faktorů pro částice o dané velikosti.



Obr. 1 Schéma nového typu HTDMA systému

ZÁVĚRY

HTDMA systém je v současné době umístěn v observatoři Košetice, ČHMÚ. Systém je v provozu od začátku května roku 2008 a podle plánovaného rozvrhu v rámci evropského projektu EUCAARI by měl kontinuálně sbírat data nejméně do května roku 2009.

PODĚKOVÁNÍ

HTDMA systém byl postaven v rámci projektu EUSAAR (FP6 “Structuring the European Research Area” Programme, EUSAAR Contract No. RII3-CT-2006-026140).

CITOVANÁ LITERATURA

- Tang I. N. and Munkelwitz H. R. (1993). Composition and temperature dependence of the deliquescence properties of hygroscopic aerosols, *Atmos. Environ.* **27A**, 467–473.
- Cubison M. J., Coe H. and Gysel M. (2005). A modified hygroscopic tandem DMA and a data retrieval method based on optimal estimation, *J. Aerosol Sci.* **36**, 846–865.
- Hennig T., Massling A., Brechtel F. J. and Wiedensohler A. (2005). A tandem DMA for highly temperature-stabilized hygroscopic particle growth measurements between 90% and 98% relative humidity, *J. Aerosol Sci.* **36**, 1210–1223.
- Swietlicki E., Hansson H. C., Hameri K., Svenningsson B., Massling A., McFiggans G., McMurry P. H., Petaja T., Tunved P., Gysel M., Topping D., Weingartner E., Baltensperger U., Rissler J., Wiedensohler A. and Kulmala M. (2008). Hygroscopic properties of submicrometer atmospheric aerosol particles measured with H-TDMA instruments in various environments— a review, *Tellus* **60B**, 432–469.

THEORETICAL MASS SIZE DISTRIBUTION OF WET PARTICLES CALCULATED FROM AMBIENT AEROSOL SAMPLED UPON DRY CONDITIONS DURING SUMMER AND WINTER CAMPAIGN 2008

L. ŠTEFANCOVÁ¹, J. SCHWARZ¹, W. MAENHAUT², J. SMOLÍK¹

¹Institute of Chemical Process Fundamentals, Academy of Sciences of the Czech Republic, v.v.i.,
Rozvojova 135, 165 02, Prague 6 – Suchbát, Czech Republic

²Institute of Nuclear Sciences, Ghent University, Proeftuinstraat 86, 9000 Gent, Belgium

Keywords: mass size distribution, urban aerosol, cascade impactor, relative humidity.

INTRODUCTION

The hazard caused by inhaled aerosol particles depends on their deposition inside respiratory system; their retention is influenced by hygroscopic growth. That is the main motivation of this work. The hygroscopic behavior is mostly studied by HTDMA technique. However this technique does not provide any information about chemical composition, which most of the times determines hygroscopic behavior of particles. Therefore, we decided to study both hygroscopic behavior and size resolved chemical composition at the same time using cascade impactors.

EXPERIMENTAL

The urban aerosol samplings were done in parallel to get the mass size distributions of ambient particles both in wet and dry conditions. Theoretical mass size distribution of wet particles was calculated using the results of aerosol mass size distributions collected upon 20 % relative humidity.

The new 7-stage modified Berner impactor with a backup quartz filter placed downstream the last stage of the impactor to retain the smallest particles was designed. The impactor was constructed to capture wet aerosol, hence its pressure drop is smaller comparing with a regular 10-stage BLPI impactor. Calibration of first three impactor stages was provided by our laboratory, whereas calibration data for the rest of stages were used from Hillamo et al., (1999). Consequently, diffusion humidifier and heat exchanger were constructed to humidify aerosol particles up to 90% RH for summer campaign and 85% RH for winter campaign. An annular diffusion drier was used to collect dry aerosol particles, where output relative humidity does not exceed 20 % RH.

Aerosol particles were sampled in two: summer and winter campaigns 2008. The main reason is to get clue about differences in aerosol composition caused by heating and non-heating period. Sampling site was located on the roof of a building at northwest suburb of Prague in the campus of the Institute of Chemical Process Fundamentals, 285 m ASL. Twelve experiments were running out in the period of 24 hours, during the winter campaign from 14th of January to 15th of February 2008. Ten experiments were provided during summer campaign from 12th of August to 29th of September 2008 with the identical sampling period and place.

Silicon grease and Apiezon L greased and plain aluminum foils for impactors were used. Obtained samples were analyzed by gravimetric method, ion chromatography, OC/EC method (Organic/Elemental Carbon) and WSOC (Water Soluble Organic Carbon) method. Meteorological data were taken from Czech Hydrometeorological Institute and backward trajectories were computed using Hysplit model (Draxler, R.R. and Rolph, G.D., 2003).

RESULTS

Theoretical mass size distribution of wet particles obtained from aerosol data collected with low relative humidity was determined. We calculated the growth of dry aerosol caused by water uptake (Fig.1). For this purpose only presence of hygroscopic ions as SO_4^{2-} , NO_3^- , NH_4^+ and Na^+ were taken

into account from ion chromatography results. The results of WSOC analysis were included in calculation (Fig.2). Hence one of our targets is to show that, secondary organic aerosols are also responsible for particle growth at high relative humidity. Internally mixed particles are considered on each stage. The differences in mass size distributions of sampled aerosol were observed during summer (non-heating period) and winter (heating period) campaigns. Best agreements between calculated and observed wet mass size distributions were observed on aerosol originated from continental boundary layer. Some of the observed urban aerosols were under sea influence and their calculated mass size distribution did not correspond well to wet aerosol size distributions.

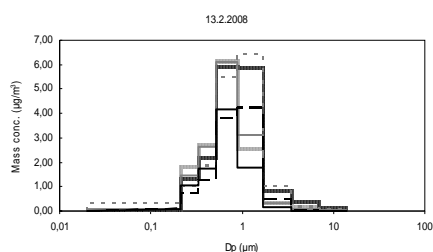


Fig.1: Mass size distribution of hygroscopic ions sampled with dry and wet conditions on 13th February, 2008.

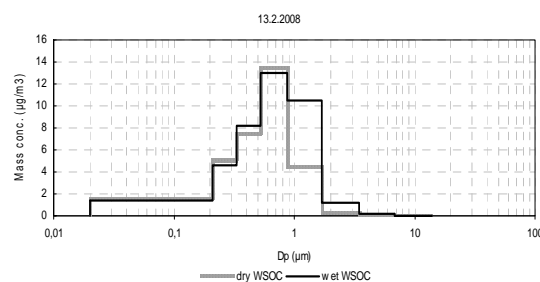


Fig.2: Mass size distribution of Water Soluble Organic Compounds analyzed for aerosol sampled with dry and wet conditions on 13th February, 2008.

CONCLUSIONS

Wet and dry aerosols were sampled in parallel to get both mass size distributions. Urban aerosol particles were collected in summer and winter campaigns, to get information about aerosol size distribution and chemical composition during non-heating and heating period. Theoretical mass size distribution for wet aerosol obtained from dry aerosol data was calculated. The final calculation used data taken from ion chromatography and WSOC results. The particle growth was observed for wet conditions both during winter and summer campaign 2008.

ACKNOWLEDGEMENT

This work was supported by grant of Ministry of Education, Youth and Sports CR, Program COST, No. OC 106 and Program KONTAKT - ME 941.

REFERENCES

- Draxler, R.R. and Rolph, G.D., 2003. HYSPLIT (HYbrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory) Model access via NOAA ARL READY Website <http://www.arl.noaa.gov/ready/hysplit4.html>). NOAA Air Resources Laboratory, Silver Spring, MD.
- Hillamo R., Mäkelä T., Schwarz J., Smolík J. (1999), Collection characteristics of the model 25/0,018/2 Berner low pressure impactor, J. Aerosol Sci. 30. S1. S901-S902 (Abstract of the 1999 Europ. Aerosol Conf., Praha, 6-10 September).

VYBRANÉ VÝSLEDKY Z KONTINUÁLNÍHO MĚŘENÍ ATMOSFÉRICKÝCH AEROSOLŮ V PRAZE - SUCHDOLE

D. ŘIMNÁČOVÁ¹, V. ŽDÍMAL¹, J. SMOLÍK¹, J. ŠILHAVÝ²

¹Ústav chemických procesů AV ČR, v.v.i., Praha

²Český hydrometeorologický ústav, Praha

Klíčová slova: Atmosférický aerosol, Monitorování, Rozdělení velikostí částic, Nukleace

ÚVOD

Atmosférické aerosoly jsou komplikované systémy, jejich fyzikální a chemické vlastnosti se mění vlivem meteorologických podmínek, zdrojů aerosolových částic i procesů vymývání. Chování aerosolů ovlivňuje teplota a relativní vlhkost vzduchu, rychlost a směr větru stejně jako množství dopadajícího UV záření a atmosférických srážek. Například při dešti dochází k vymývání částic a zpravidla k poklesu jejich celkových koncentrací. V čistší atmosféře mohou po dešti naopak vznikat nové aerosolové částice, zpravidla při současném zvyšování intenzity slunečního svitu a malé rychlosti větru. Naopak při silnějším větru je výraznější vliv dálkového transportu aerosolů a promíchání částic pocházejících z různých zdrojů.

Atmosférické aerosoly mají významný, zpravidla negativní vliv na lidské zdraví. Bylo zjištěno, že jemný aerosol má výraznější vliv na zdraví než hrubé aerosolové frakce (Schwartz et al. 1996). Řada studií prokázala přímý vliv jemného aerosolu (viz Brunekreef et al., 2002). Příčinou je zejména složení a původ jednotlivých velikostních frakcí. Jemná frakce obsahuje jak produkty emisí z vysokoteplotních procesů tak sekundární aerosol tvořený kondenzací produktů reakcí v plynné fázi. Velmi často jsou v jemné frakci přítomny i nejtoxičtější prvky jako těžké kovy, a také karcinogenní látky. Zejména kvůli nim je pak důležité jemné aerosoly v prostředí sledovat.

Atmosférické aerosoly ovlivňují i lokální a globální klimatické podmínky. Pochopení role aerosolů v atmosférických procesech je také jedním z velmi důležitých důvodů pro jejich studium. Dlouhodobým měřením atmosférických aerosolů se získávají informace o koncentracích aerosolových částic všech frakcí a o vývoji velikostního rozdělení částic v čase. Identifikují se významné události, související se zdroji atmosférických aerosolů, např. zda se jedná o aerosoly vzniklé lidskou činností nebo o aerosoly přírodního původu. Vznik nových aerosolových částic přímo v atmosféře, tzv. nukleace, významně přispívá ke zvýšení regionálních koncentrací částic a ovlivňuje velikostní rozdělení částic. Nastává na různých místech za rozmanitých podmínek (Kulmala et al., 2004).

Měření atmosférických aerosolů patří k celé řadě měření, která monitorují kvalitu ovzduší po celém světě. Tato měření jsou prováděna v různých ročních obdobích, na místech s různou hustotou osídlení a s různými klimatickými podmínkami. Dlouhodobá měření aerosolů v Evropě probíhají například ve Finsku a v Německu, kde jsou sledovány atmosférické aerosoly a zejména vznik nových aerosolových částic (Mäkelä et al., 1997; Birmili, 2000). V České republice byl v letech 2004/2005 řešen projekt, monitorující během několika sezón předměstí a centrum Prahy. Byly použity Skenovací třídíče pohyblivosti částic (SMPS), Aerodynamické třídíče částic (APS) a vzorkování na filtry PM10, PM2.5, PM1 (Hovorka J. et al, 2007, Schwarz J. et al, 2006). Při měřicích kampaních tohoto projektu započalo i základní pozorování závislosti charakteristik aerosolů na meteorologických podmínkách, lokálních zdrojích aerosolů, roční době i denní aktivitě obyvatel.

Poznatky z projektu se staly startovní linií k současnému monitorování atmosférických aerosolů na předměstí Prahy. Dlouhodobé kontinuální měření probíhá v areálu Akademie věd v Praze 6 – Suchdole od 14.11.2007 na stanici Automatizovaného imisního monitoringu (AIM) vlastněné ČHMÚ. Stanice je klasifikována jako městská pozadová, což usnadňuje pozorování změn koncentrací částic, ať už způsobených přirozeným vznikem nových aerosolových částic v atmosféře, primárními emisemi částic z antropogenních zdrojů (např. ze spalovacích procesů) nebo zdroji sekundárními.

Cílem práce je monitorování rozdělení velikostí částic atmosférických aerosolů, odhad mechanismu vzniku nových aerosolových částic (nukleace) a zjišťování souvislostí s meteorologickými podmínkami a dalšími parametry.

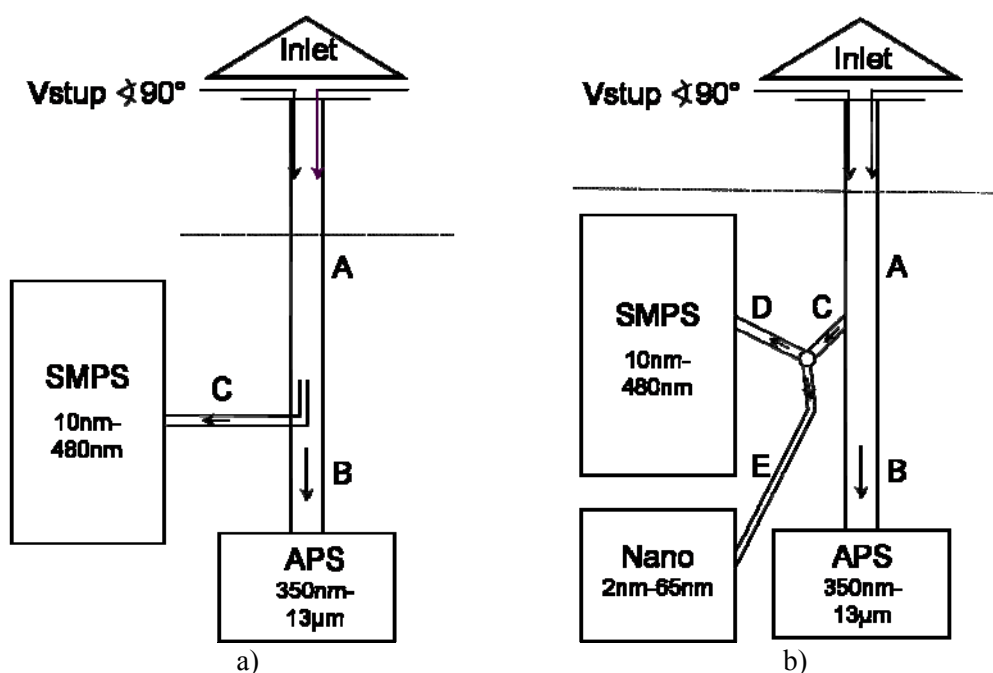
Dlouhodobé měření poskytuje rozsáhlé množství dat, která je potřeba utřídit a vyhodnotit. Experimentální data jsou vyhodnocována s využitím již dříve vyvinuté metodiky a nástrojů, které jsou dále modifikovány. Je zapotřebí také provést korelace s meteorologickými daty a navrhnout základní parametrizace.

METODY

Hlava odběrového zařízení, inlet MiniPM-10 s TSP tryskou, je umístěna na střeše stanice AIM ve výšce asi 5 metrů nad zemí. Vzorek prochází optimalizovanou odběrovou trasou z nerezových trubek a hadiček z vodivého silikonu do dvou aerosolových spektrometrů (SMPS 3034, TSI Inc. a APS 3321, TSI Inc.), kde jsou měřena početní rozdělení velikostí aerosolových částic ve velikostním rozsahu od 10 nm do 20 μm . Každých pět minut je odebrán jeden vzorek, předpokládá se, že je homogenní. V létě 2008 byl k původní sestavě formou kampaní přidáván třetí spektrometr, tzv. Nano-SMPS (SMPS 3936N, TSI Inc.), který rozšířil rozsah měřených velikostí směrem dolů až ke 2,5 nm. Důvodem pro jeho přidávání bylo detailnější sledování počátku vzniku nových aerosolových částic v atmosféře. Experimentální zapojení SMPS, Nano-SMPS a APS je naznačeno na Obr. 1.

Během kampaně se sledují i meteorologické veličiny (teplota, atmosférický tlak, relativní vlhkost, rychlost a směr větru, a intenzita slunečního záření) a také koncentrace plynných polutantů (NO , NO_2 , NO_x , O_3 , SO_2). Tato data jsou získávána souběžným měřením ČHMÚ ve stejné měřicí stanici AIM.

Naměřená data jsou vyhodnocována poloautomaticky. V první řadě jsou surová data vyexportována do textových souborů bez použití korekcí. Tyto soubory jsou dále zpracovávány v několika krocích. Před dalším vyhodnocením dat z APS je nutné přepočítat aerodynamický průměr na geometrický průměr částic, aby bylo možné porovnání s výstupy SMPS. Bylo nutné odhadnout ztráty částic v odběrovém potrubí a všechna spektra těmito údaji opravit. U takto korigovaných spekter jsou pak určovány např. integrální koncentrace částic v různých velikostních frakcích či oblasti polohy hlavních módů. Hledají se významné události, odlišující se od běžného denního průběhu dynamiky aerosolových částic.

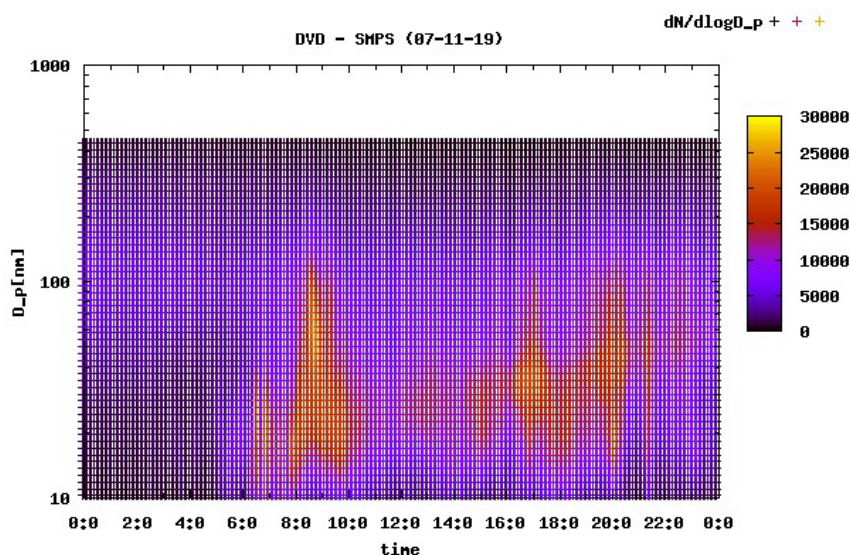


Obr. 1: Schémata experimentálního zapojení; a) původní sestava, b) sestava s Nano-SMPS

VÝSLEDKY

Většina sledovaných dnů má podobný průběh dynamiky početního rozdělení velikostí aerosolových částic s průměrnými koncentracemi kolem 6500 částic/cm^3 . Spektra měla většinou monomodální charakter, někdy se vyskytlo módů více. Nejčastěji se módy nacházely v Aitkenově oblasti (velikosti částic v rozsahu 25-100 nm), občas v oblasti akumulární (>100 nm). Pokud docházelo ke vzniku nových aerosolových částic, vyskytl se i mód v oblasti nukleační (<25 nm).

Typická dynamika početních koncentrací aerosolových částic během dne bez významných událostí je ukázána na Obr. 2. Jedná se o den v chladném období, 19.11.2007. Jsou zde patrné zřetelně zvýšené koncentrace částic během dopravních špiček (6:00, 8:00 a 17:00) a při emisích z lokálních topenišť ve večerních hodinách. V teplých obdobích večerní emise zeslábly nebo zcela vymizely. Na rozdíl od atmosférických nukleací zde koncentrace částic rostou téměř souběžně s koncentracemi plyných polutantů. Hodnoty celkových koncentrací částic naměřené v některých dnech (např. po dešti) odpovídaly koncentracím pozadovým (<5000 částic/cm³).

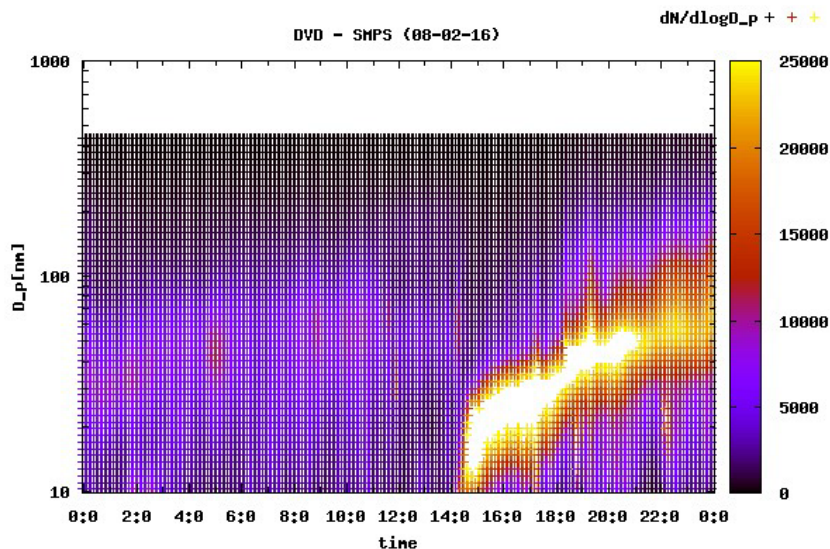


Obr. 2: Typická denní dynamika početních koncentrací aerosolových částic z 19.11.2007
(x - čas, y - velikost částic, barevná škála - početní koncentrace částic)

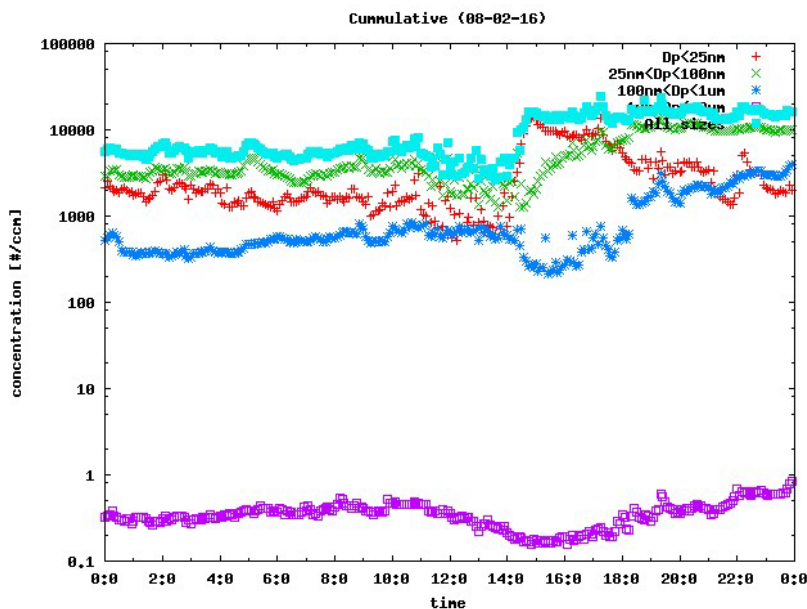
Vedle průměrných dnů však nastávají i jiné zajímavé situace, kdy koncentrace částic narostou, případně se změní charakter spektra. Pak se většinou jedná o výjimečné události, jakými je např. nukleace, spalování, dálkový transport a jiné. Dynamika rozdělení velikostí aerosolových částic během těchto událostí je odlišná od běžných dnů, avšak naměřené hodnoty je třeba zahrnout do celkových průměrných dlouhodobých koncentrací, protože k těmto událostem dochází každoročně a mají vliv na životní prostředí.

Jednou z takových výjimečných událostí je nukleace. V předměstí Prahy byla v teplém období pozorována asi ve třetině měřených dnů, v chladném období nastávala ojediněle. Opakovaně byla identifikována nukleace typu „Banana Event“, kdy vývoj nárůstu maximálních početních koncentrací částic má charakteristický tvar banánu (Obr. 3). Na tomto obrázku je ilustrován případ nukleace ze dne 16.02.2008. Před zahájením nukleace klesají koncentrace jemných částic a také jejich celkový povrch. Relativní vlhkost klesá až na 25%. Vítr vane (jako obvykle při nukleaci) ze severního sektoru. Náhle kolem 14 hodiny dochází k nukleaci a následnému růstu nově vzniklých zárodků částic na detekovatelné velikosti. Početní koncentrace částic menších než 25 nm rychle rostou což je vidět také na Obr. 4, který ukazuje změny koncentrací částic v různých velikostních frakcích během stejného dne. Koncentrace ostatních velikostí zůstávají zatím nezměněny. Po určité době dochází k zastavení nárůstu koncentrace nejmenších částic, a začínají se zvyšovat koncentrace částic větších. Na Obr. 5 je možné sledovat odpovídající koncentrace plyných polutantů a PM10 ze stejného dne.

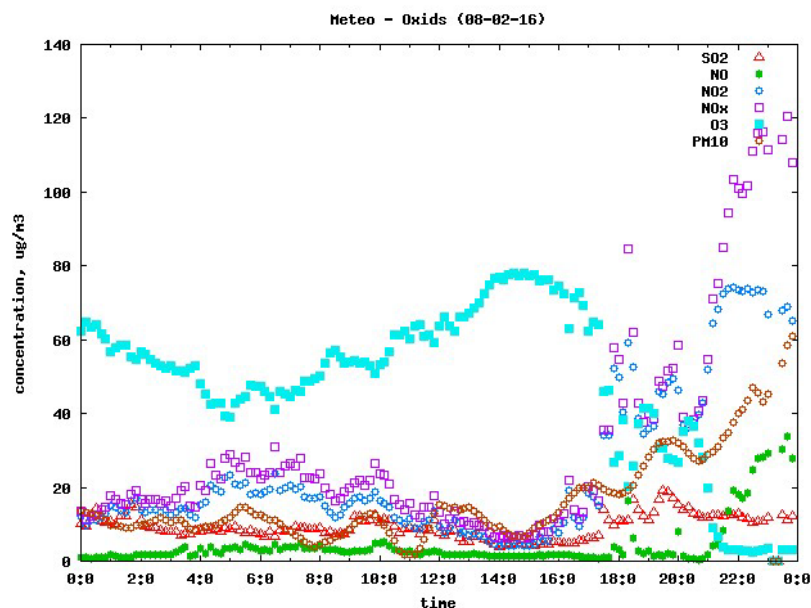
Koncentrace NO, NO₂, a SO₂ jsou v průběhu nukleace minimální, koncentrace ozónu naopak rostou na maximum. Večerní nárůst koncentrací hrubších částic v Obr. 4 a zejména oxidů dusíku a síry v Obr. 5 poukazují na emise z lokálních topenišť. Koagulací částic a mísením vzduchových mas klesá po delší době počet částic na průměrné hodnoty a velikostní distribuce částic se normalizuje (Heintzenberg et al., 2007).



Obr. 3: Ukázka typické nukleace „Banana Event“ z 16.02.2008 (x - čas, y - velikost částic, barevná škála - početní koncentrace částic)



Obr. 4: Příspěvek koncentrací jednotlivých velikostních frakcí k celkové koncentraci částic při a po nukleaci z 16.02.2008 (x - čas, y – početní koncentrace [částice/cm³])



Obr. 5: Změny koncentrací jednotlivých plynných polutantů a PM10 během 16.02.2008
(x - čas, y – koncentrace [$\mu\text{g}/\text{m}^3$])

PODĚKOVÁNÍ

Podpořeno grantem Ministerstva financí MF CZ 0049 z Norska prostřednictvím Norského finančního mechanismu. (*Improvement of the assessment methods of ambient air pollution loads of PM10 in the Czech Republic*).

LITERATURA

Birmili, W. and Wiedensohler, A. 2000. New particle formation in the continental boundary layer: Meteorological and gas phase parameter influence, *Geophys. Res. Lett.* 27(20), pp. 3325–3328.

Brunekreef B. and Holgate S.T.:(2002), Air pollution and health, *Lancet*, 360 (9341), 1233-1242.

Heintzenberg, J., Wehner, B., Birmili, W., (2007), How to find bananas in the atmospheric aerosol': new approach for analyzing atmospheric nucleation and growth events, *Tellus* 59B, pp. 273–282.

Hovorka J., Ždímal V., Schwarz J., Wagner Z., Dohányosová P., Braniš M., Smolík J.: Seasonal Variation of Submicron Aerosol Number Size Distributions at Urban and Suburban Sites of Prague in 2004/2005. (Eng) European Aerosol Conference, Program and Abstracts, p. T13A229, Salzburg, Austria, 09-14 September 2007

Kulmala M., Vehkamäki H., Petäjä T., Dal Maso M., Lauri A., Kerminen V.-M., Birmili W., and McMurry P.H. (2004) Formation and growth rates of ultrafine atmospheric particles: A review of observations, *J. Aerosol Sci.* 35, 143-176.

Mäkelä , J. M., Aalto, P., Jokinen, V., Pohja, T., Nissinen, A. and co-a authors. (1997). Observations of ultrafine aerosol particle formation and growth in boreal forest, *Geophys. Res. Lett.* 24(10), pp. 1219–1222.

Schwartz J., Dockery D.W., Neals L.M.: (1996) Is daily mortality associated specifically with fine particles? *Journal of the Air & Waste management Association* 46, 927-939.

Schwarz J., Chi X., Maenhaut W., Hovorka J., Smolík J.: (2006), EC/OC in PM10 Aerosol at a Suburb of Prague. (Eng) NOSA 2006 Aerosol Symposium, Book of Abstracts, pp. 335-339, Helsinki, Finland, 08-10 November 2006.

MĚŘENÍ POČETNÍCH A HMOTNOSTNÍCH VELIKOSTNÍCH DISTRIBUCÍ V BLÍZKOSTI DOPRAVNÍHO ZDROJE (JIŽNÍ SPOJKY)

¹SCHWARZ J., ¹ŽDÍMAL V., ¹ŘIMNÁČOVÁ D., ¹ONDRÁČEK J., ¹ONDRÁČKOVÁ L.,
²HAVRÁNEK V., ¹SMOLÍK J., ³BÍZEK V.,

¹Ústav chemických procesů AV ČR, Praha 6, Suchdol

²Ústav jaderné fyziky AV ČR, Řež u Prahy

³Technologické centrum AV ČR, Praha 6, Suchdol

PŘEHLED MĚŘENÍ

Měřicí kampaň proběhla na Jižní Spojce, v areálu benzinové čerpací stanice OMV a McDonalds v blízkosti nádraží Krč. Měřicí kontejner byl umístěn na zeleném pásu několik metrů od svodidla. Nejbližšími potenciálními zdroji aerosolů tedy byla vozidla na Jižní Spojce a vozidla, najíždějící na ní po příjezdové komunikaci, a také kuchyně McDonalds.

Odběrové hlavy byly umístěny asi 2 m nad střechou měřicího kontejneru, odebrané vzorky procházely vertikálním odběrovým potrubím do jednotlivých přístrojů. Přístroje na on-line sledování dynamiky početních rozdělení velikostí částic sdílely jednu odběrovou hlavu PM10 a vzorky odebíraly izokineticky z hlavního potrubí, nominálního průtoku hlavou bylo dosaženo pomocnou pumpou opatřenou kritickou tryskou. Celá odběrová trasa byla konstruována tak, aby ztráty aerosolu na cestě do spektrometrů byly minimální, což bylo ověřeno výpočtem. Impaktory, umístěné uvnitř kontejneru, měly každý vlastní tepelně izolovanou odběrovou trasu kvůli minimalizaci vlivu vyšší teploty uvnitř kontejneru. Průtok impaktory je daný průtokem přes kritické trysky, které vytváří poslední patro impaktoru..

POUŽITÉ PŘÍSTROJE

Koncentrace a početní rozdělení velikosti aerosolových částic v submikronové části velikostního spektra byla měřena skenovacím třídícím pohyblivostí částic (SMPS 3934/C, TSI, USA). Přístroj má dvě hlavní části: 1) v elektrostatickém klasifikátoru (model 3071A) se z vzorkovaného proudu elektricky zneutralizovaného a od hrubých částic očištěného polydisperzního aerosolu postupně odebírají jednotlivé velikostní frakce (s rozlišením 64 velikostních tříd na jeden řád); 2) v kondenzačním čítači částic (model CPC 3022A) se změří početní koncentrace každé z frakcí. Řídící program (AIM, 8.0.0) umožnil kontinuální provoz přístroje, který při zvoleném průtoku vzorku 0.3 l/min pokrýval rozsah velikostí částic od 13.8 do 777 nm. Jedno měření trvalo 4 minuty, přestávka mezi měřeními další minutu, takže za hodinu bylo proměřeno 12 vzorků. Velikostní spektra byla získána po provedení korekcí na vícenásobný náboj částic a účinnost čítače, po inverzi dat založené na znalosti přenosových funkcí pro jednotlivé kanály a po korekci na ztráty částic v odběrovém potrubí.

Rozdělení velikostí částic v oblasti kolem jednoho mikrometru a nad ním bylo stanovováno aerodynamickým čítačem částic (APS 3321, TSI, USA). Tento spektrometr pokrývá interval velikostí částic 0.5-10 μm , přičemž velikost částic určuje na základě jejich setrvačného chování. Proud vstupujícího aerosolu je v trysce urychlen (zrychlení větší než 10^6m/s^2), za tryskou jsou kolmo na ní umístěny dva paralelní laserové svazky asi 100 μm od sebe, a je měřen čas, za který částice projde vzdálenost mezi svazky. Tento čas je po kalibraci přístroje přímo úměrný velikosti částice. I v tomto případě byl k řízení experimentu použit program AIM, který umožnil vzorkovat aerosol ve stejné frekvenci jako SMPS.

Stanovení hmotnostní velikostní distribuce bylo provedeno jako integrální 24 hodinový odběr pomocí 2 desetipatrových kaskádních impaktorů typu Berner, které dělí odebíraný aerosol do 10ti velikostních frakcí od 25 nm do 10 μm . Jako depoziční podložky byly v jednom případě použity polykarbonátové folie o tloušťce 6 μm opatřené vrstvičkou Apiezonu L pro potlačení odrazu deponujících se částic od

podložek, v druhém případě bylo použito čistých hliníkových podložek, aby bylo možné stanovit celkový obsah uhlíku v aerosolu. Zde ale musíme při vyhodnocení vzít v úvahu možnost redistribuce již deponovaných částic v impaktoru, k čemuž jsou náchylné zejména velké částice nad 1 μm .

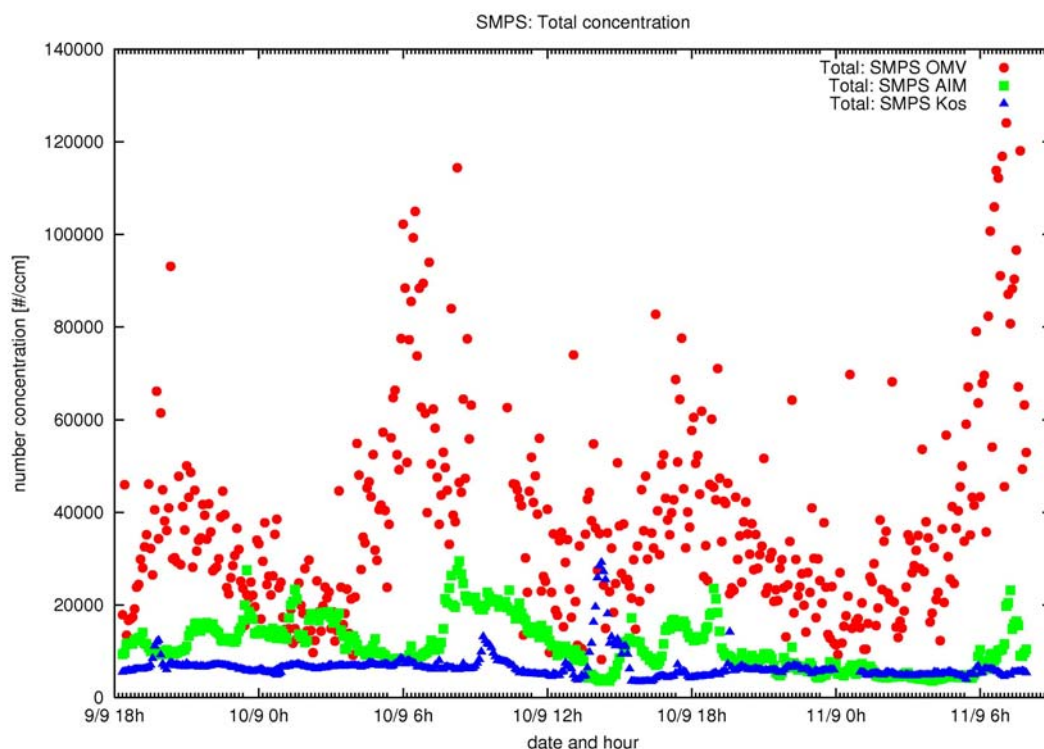
ANALYTICKÉ METODY

Vzorky deponované na polykarbonátových foliích byly analyzovány gravimetricky (váhy Sartorius M5P s rozlišením 1 μg) a dále pomocí iontové chromatografie (IC - systém WATREX, vodivostní detektor Shodex CD-5, kolona Transgenomic IC Sep AN300 150x5,5 mm pro anionty a Alltech universal cation 7 μm 100x4,6 mm pro kationty) na obsah hlavních vodorozpustných kationtů (Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Zn^{2+}) a aniontů (SO_4^{2-} , NO_2^- , NO_3^- , H_2PO_4^- , Cl^-), a pomocí PIXE na obsah až 30ti prvků. Vzorky deponované na hliníkových podložkách byly analyzovány pomocí metody RGB na obsah uhlíku. Výsledky chemických analýz jsou v současné době zpracovávány.

VÝSLEDKY A DISKUSE

Ve dnech 9. - 11. 9. 2008 bylo provedeno měření hmotnostních a početních velikostních distribucí atmosférických aerosolů na pro tento účel zřízeném stanovišti (Jižní spojka, u restaurace Mc Donald a benzinové stanice OMV ve směru od Barandovského mostu směrem na Brno). Odběr pomocí on-line zařízení byl zahájen 9. 9. 2008 v 18:00 a ukončen 11. 9. 2008 v 8:00. Odběr pomocí impaktorů byl zahájen 10. 9. 2008 v 8:00 a ukončen 11. 9. 2008 v 8:00. Vzhledem k přerušení přívodu elektrického proudu v době mezi 9:00 a 10:00 byla celková doba odběru impaktory 23 hodin.

ON-LINE MĚŘENÍ



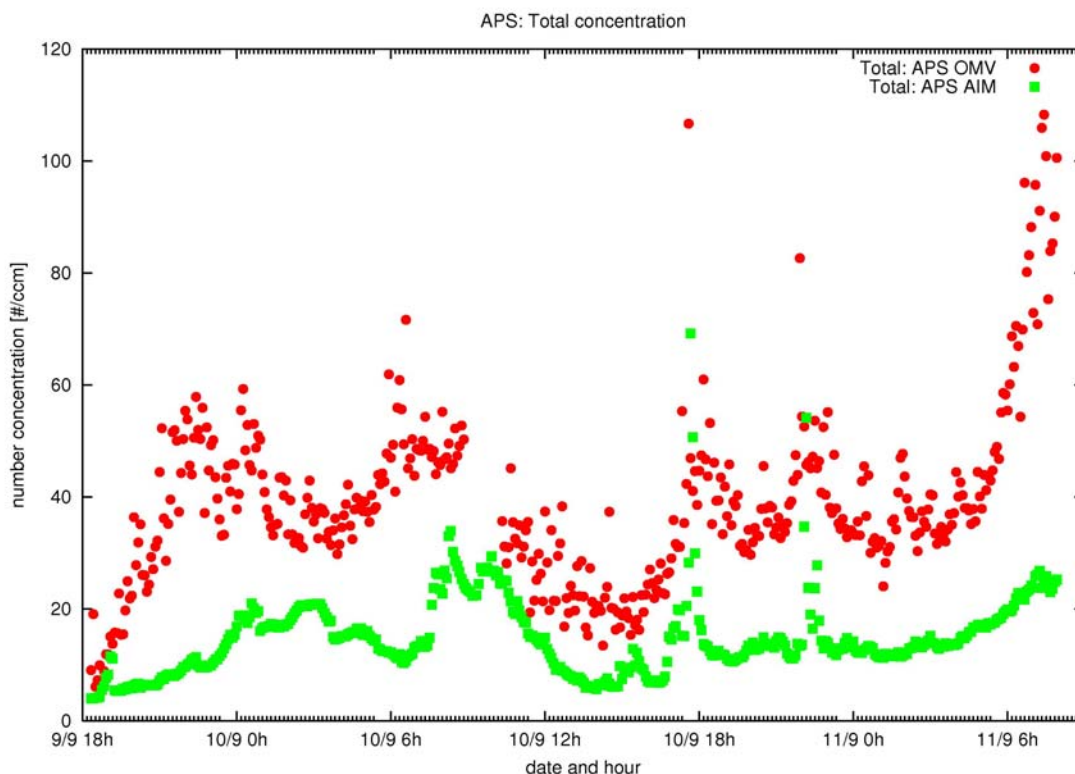
Obr.1 Průběh celkových početních koncentrací jemných a ultrajemných aerosolových částic měřených spektrometrem SMPS během kampaně na Jižní spojce ve srovnání s hodnotami měření na stanicích pozadových.

Na obrázku 1 jsou uvedeny časové průběhy celkové koncentrace aerosolu měřeného SMPS během této kampaně (červené body) v porovnání s koncentracemi měření souběžně na venkovské pozadové

stanici Košetice provozované ČHMÚ (modré body) a koncentracemi na městské pozad'ové stanici Suchdol v areálu Akademie věd (zelené body).

Z obrázku je zřejmé několik věcí:

1. Početní koncentrace aerosolových částic měřené na Jižní spojce značně převyšují koncentrace na obou pozad'ových stanicích s tím, že denní průběh koncentrací na obou městských stanicích detekuje dopravní špičky, zatímco v Košetících je denní cyklus mnohem mírnější.
2. Lze si všimnout, že ve špičkách přesahují početní koncentrace na Jižní spojce hodnotu 10^5 částic/cm³, což je více než o řád vyšší než hodnoty měřené na pozadí. K tomu je třeba dodat, že variabilita koncentrací na Jižní spojce je také mnohem vyšší oproti pozad'ovým stanicím, protože měřicí místo je mnohem blíže zdroji částic.
3. Dopravní špičky z hlediska koncentrací jemných a ultrajemných aerosolových částic začínají na Jižní spojce dříve než na městské pozad'ové stanici Suchdol.



Obr.2 Průběh celkových početních koncentrací hrubých a jemných aerosolových částic měřených spektrometrem APS během kampaně na Jižní spojce ve srovnání s hodnotami měření na městské pozad'ové stanici Suchdol.

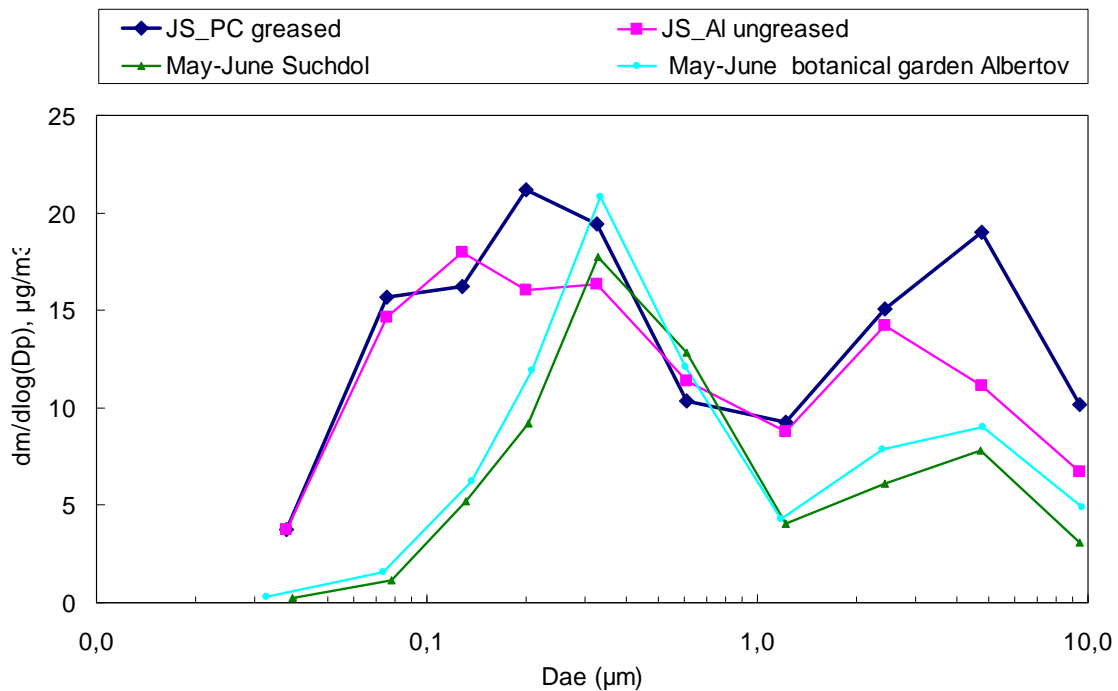
Na obrázku 2 jsou uvedeny časové průběhy celkové početní koncentrace aerosolu měřeného spektrometrem APS během této kampaně (červené body) v porovnání s koncentracemi měření souběžně na městské pozad'ové stanici Suchdol v areálu Akademie věd (zelené body). Z tohoto porovnání vyplývá, že:

1. Početní koncentrace velikostní frakce měřené APS jsou zhruba tisíckrát nižší proti frakci měřené SMPS (viz obr. 1)
2. I v tomto případě detekují časové závislosti dopravní špičky, je vidět, že večerní špičku lze rozdělit na dva píky, jeden kolem 18 hodin a druhý kolem 22 hodin. Poloha i tvar špiček jsou u obou měřicích míst podobné s tím, že stanice Suchdol má dopravní špičky posunuté do pozdějších hodin.
3. Celkové koncentrace měřené APS jsou na Jižní spojce pouze asi třikrát vyšší než na Suchdole. Vzhledem k výrazně vyšší hustotě dopravy na Jižní spojce proti Suchdolu se zdá, že resuspenze aerosolových částic z vozovky a aerosol vzniklý otěrem pneumatik a brzd neměl v tomto případě tak významný vliv jako aerosol emitovaný přímo z dieselových motorů.

OFF-LINE MĚŘENÍ

Průměrná koncentrace stanovená jako součet hmotností vzorku na všech patrech vydělená celkovým množstvím vzduchu proteklým přes impaktor byla $32,9 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Dle zkušeností by tato hodnota měla odpovídat frakci PM10. Hmotnostní velikostní distribuce jsou na Obr. 3. Na výsledcích se jasně odráží vliv ultrajemných (<100 nm) a jemných (0,1 - 1 μm) částic pocházejících z výfuků automobilů i vliv resuspenze a otěrů v hrubé frakci. (1 - 10 μm) ve srovnání s průměrnými daty naměřenými mimo topné období na městských pozadřových stanicích.

Rozdíl mezi oběma distribucemi naměřenými na Jižní spojce odráží zejména vliv redistribuce hrubých částic v impaktoru s nemazanými hliníkovými foliemi. Proto je jako výsledek měření hmotnostní velikostní distribuce třeba brát v úvahu distribuci odebranou na polykarbonátové mazané fólie (PC-greased)



Obr.3: Výsledné hmotnostní velikostní distribuce atmosférického aerosolu odebraného na Jižní spojce a jejich srovnání průměrem hmotnostních distribucí získaných na městských pozadřových stanicích v Suchdole a Botanické zahradě v květnu a červnu 2004.

PODĚKOVÁNÍ

Děkujeme za podporu projektu MŽP ČR č.VaV SP/1a2/167/07 s názvem Studium vlivu silniční dopravy a rychlosti vozidel na emise tuhých znečišťujících látek vznikajících při provozu mobilních zdrojů znečišťování ovzduší.

SOURCE APPORTIONMENT OF SUBMICRON AEROSOL IN PRAGUE WINTER BY BILINEAR PMF

D. THIMMAIAH¹, J. HOVORKA¹, P. K. HOPKE²

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

²Department of Chemical and Biomolecular Engineering, Clarkson University
Potsdam, NY 136 99, USA

Keywords: Receptor modeling; Particle size distribution; Positive Matrix Factorization; Prague

INTRODUCTION

PMF, an acronym for “Positive Matrix Factorization” is a variant of Factor Analysis (FA) with non-negative factor elements (Paatero, 1997a). PMF can be applicable to the usual 2-dimensional data matrices as well as to 3-way arrays. The PMF approach has been implemented in programs called PMF2 (Paatero, 1997a) and PMF3 (Paatero, 1997b), respectively. In Prague there are only few applications of receptor modeling studies carried out mainly for PM₁₀ at Prague cross-roads and at small settlement in Benešov, Czech Republic by Hovorka et al., 1996, 1999, 2001 and 2002. The first attempt to receptor modeling study in Czech air quality was carried out by Pinto et al., 1998 at Teplice and Prachatice.

In this study bilinear Positive Matrix Factorization (PMF2) technique was applied to apportion the submicron particle sources in the Prague urban area. The data matrix comprising particle number size distributions by the SMPS (14.6-723.5nm) and gaseous species (CO, SO₂, NO_x (NO + NO₂), O₃, CH₄ and NMHC) by the Horiba 360 series analyzers were input to the PMF2 program along with their uncertainty matrix. The PMF2 deduced possible 4-Factor solution. The Conditional Probability Function (CPF) plot for the meteorological data and the 4-Factor sources along with their 24-h weekday weekend analysis helped in attribution of sources. The aerosol sources deduced by PMF2 were identified as fresh air transported to the receptor site from outside the urban airshed, diesel emissions, traffic and local heating sources.

EXPERIMENTAL

The winter period sampling campaign from 7th to 23rd January 2008 was conducted at the botanical garden station in the Prague city center (Loc. 50° 4' 17.46" N, 14° 25' 14.92" E). The 5-min time interval particle size distributions by SMPS (3936L25, TSI Inc.) gaseous concentrations-CO, SO₂, NO_x (NO + NO₂), O₃, CH₄ and NMHC by Horiba samplers -APMA, APSA, APNA, APOA and APHA respectively; and meteorological data (Young, 05103v) were measured simultaneously.

RESULTS AND DISCUSSION

The PMF2 deduced 4-Factor solution, their source profiles and source contributions are as shown in Figs. 1 and 2. The time-series of meteorological and gaseous data including rain intensity is shown in Fig. 3. The CPF plots of 4-Factor sources and Species are shown in Figs. 4 and 5 respectively. Fig. 6 shows the weekday weekend analysis.

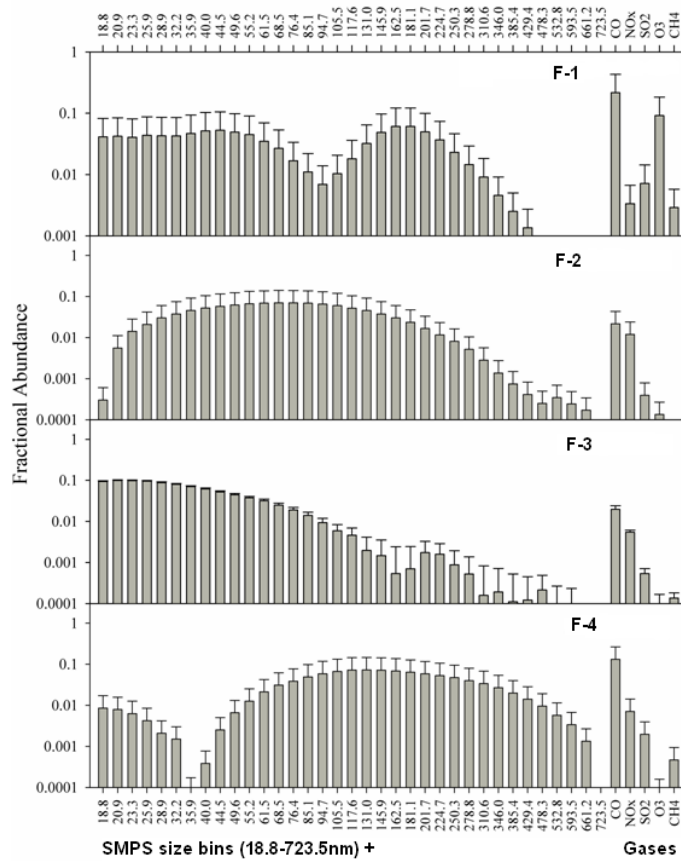


Fig. 1: Source profiles.

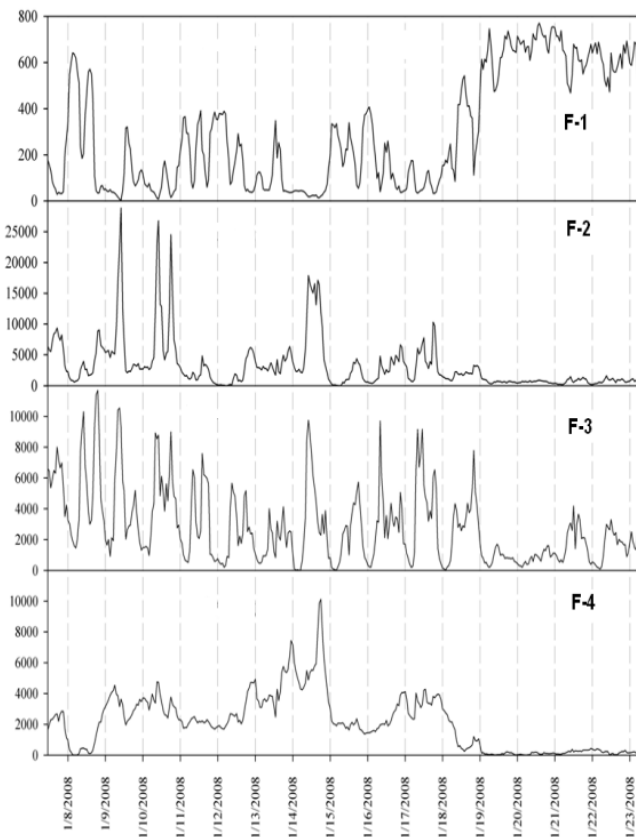


Fig. 2: Source contributions.

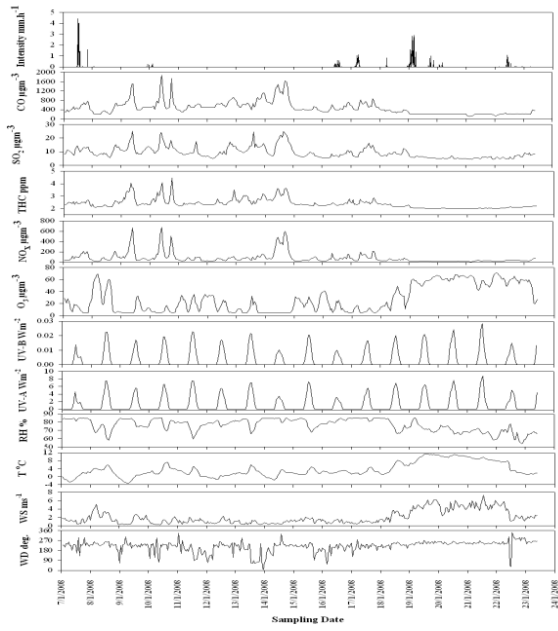


Fig. 3: Species time-series.

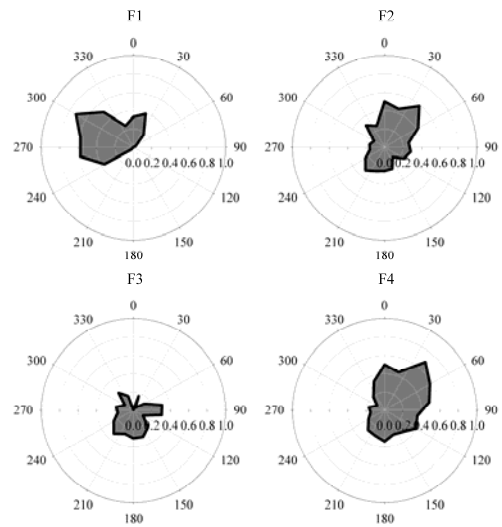


Fig. 4: CPF plots of sources deduced by PMF2.

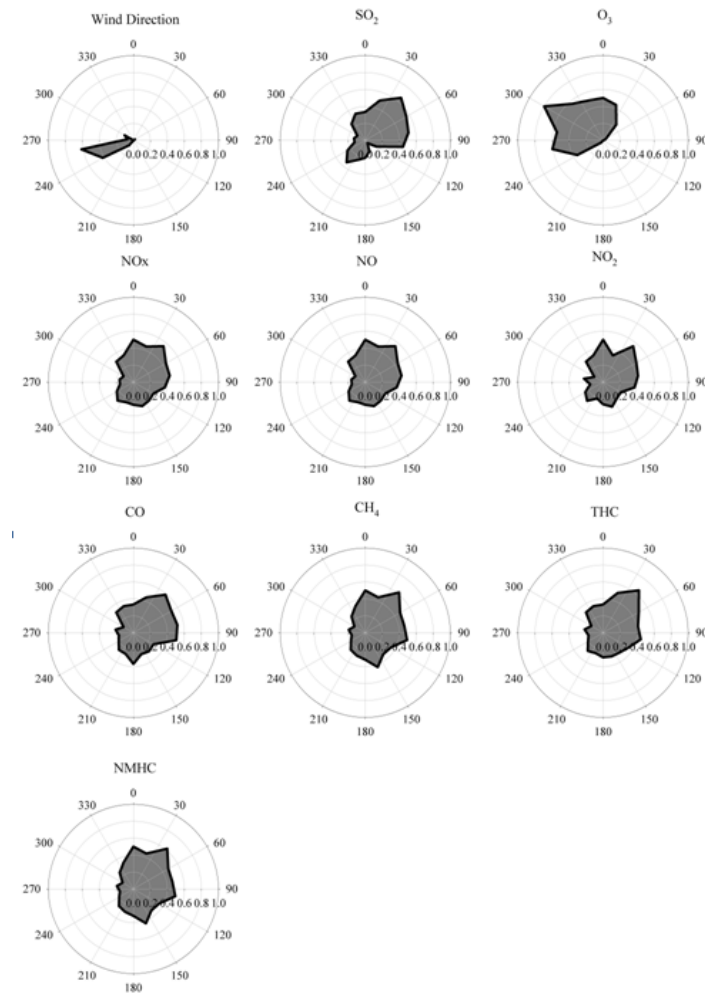


Fig. 5: Wind direction location of Species using CPF

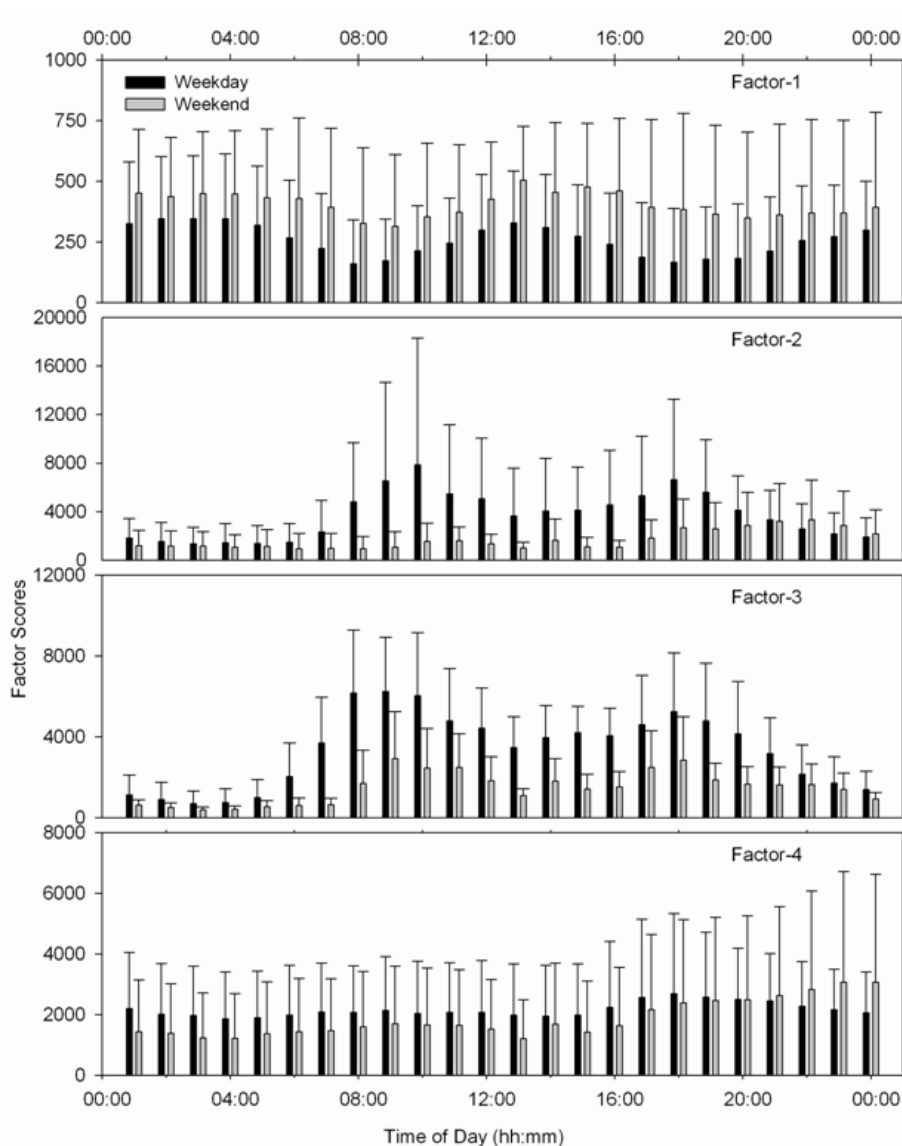


Fig. 6: 24-h Weekday and weekend analysis.

F1-Source

The F1 CPF and O₃-CPF were seen to be similar (Figs. 4 and 5), further the weekday and weekend analysis showed similar pattern of distributions (Fig. 6). The scatter plots of F1 contributions with ambient O₃ showed good correlations. Such good scatter was not seen with NO_x, CO and SO₂. The high WS and T during the last 5 days of the campaign (Fig. 3) and the backward trajectories drawn ending at 00 UTC 22 January 2008 (see Fig. 7) show fresh air transported to the receptor from outside the urban air (Atlantic). The lack of local emissions and clear skies triggered by wet precipitation events and increased UV-A, B radiation also shows increased sunlight due to less light scattering and low particle counts.

F2-Source

The F2 CPF (Fig. 4) matches with the NO_x, SO₂ and CO species CPF (Fig. 5). Also the F2 contributions show good scatter with NO_x, SO₂ and CO. Given the size distribution with sizes in the 60 to 70 nm range and the strong relationship with NO_x and also bimodal particle size distributions and high late evening weekend contributions (Fig. 6) representing weekend activities, shows this source to be associated with diesel emissions.

NOAA HYSPLIT MODEL
 Backward trajectories ending at 00 UTC 22 Jan 08
 GDAS Meteorological Data

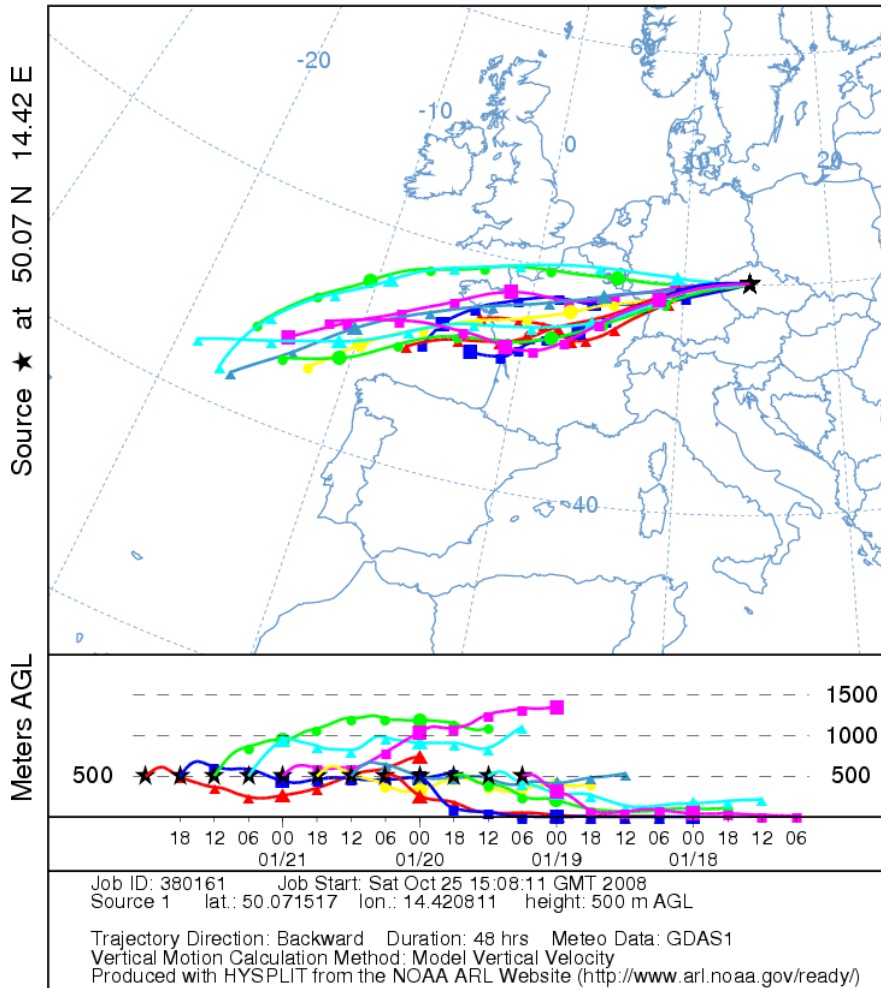


Fig. 7: Back trajectories ending at 00 UTC 22 January 2008.

F3-Source

The F3-CPF showed contributions from all sectors except between 330°-360°, with a small peak at 225° (Fig. 4). The F3-contribution scatter plots showed good correlation with NO_x, SO₂ and NMHC. The weekday weekend analysis show strong bimodal distribution with low contributions during weekends (Fig. 6). The increased contributions towards the end of the weekend shows increased vehicular activities as people get back to work denote traffic emissions.

F4-Source

The F4 CPF (Fig. 4) is similar to the species CPF plots of CH₄, CO and NO_x (Fig. 5) and showed strong contributions to arise from north, northeast and east than from the west, southwest directions (Fig. 4). The F4 contributions increased with the decrease in ambient temperature and the contributions increased with the increase in ambient CH₄ emissions. The CH₄ showed inverse relationship with ambient temperature. The 24-hour weekday and weekend analysis showed similar patterns for weekday and weekend however showed increased contributions starting from 17.00 hrs onwards when people get back home and switch on heating appliances (Fig. 6). The increased late night weekend contributions shows office space heating switched on to keep ready for people starting work on Mondays.

CONCLUSIONS

In this study, the particle size distribution data along with the gaseous compositional data were input into the PMF2 analysis to investigate possible sources for ambient winter period submicron aerosols in Prague. The four sources deduced by PMF2 were identified as fresh air transported to the receptor site from outside the urban airshed, diesel emissions, traffic and local heating sources. Further, PMF2 analysis with chemical compositional data will be carried out on the 24-hour PM_{1.0} Harvard Impactor samples collected during the study may provide more specific source information.

ACKNOWLEDGEMENT

This work was supported by the Grant Agency of Charles University, Czech Republic under GAUK Grant No. PřF/49707/2007.

REFERENCES

- Paatero, P. (1997a). Least squares formulation of robust non-negative factor analysis. *Chemom. Intell. Lab. Syst.* 37:23-35.
- Paatero, P. (1997b). A weighted non-negative least squares algorithm for three-way 'PARAFAC' factor analysis, *Chemom. Intell. Lab. Syst.* 38:223-242.
- Hovorka, J., Keohane, B., and Marshall, G.B. (1996). Elemental and Stable Lead Isotopic Composition of PM10 Aerosols by ICP-MS. *Acta Univ. Carol.-Environmentalica*, 10:63-70.
- Hovorka, J. and Donkelaar, M. (1999). Elemental Composition and Stable Lead Isotopic Ratios of Wintertime PM10 Aerosols in Prague-Centre Crossroads, COST 319 Conference, Transport and Air Pollution, Technical University Graz, 76, IX/7, 39.
- Hovorka, J., Braniš M., and Přibil R. (2001). Wintertime PM10 elemental composition and source apportionment in Prague and Benešov, Czech republic. *J. Aerosol. Sci.* 32:S783.
- Hovorka, J. (2002). Aerosol source apportionment using by multielemental and isotopic composition, Ph.D. thesis, Institute for Environmental Studies, Charles University in Prague.
- Pinto, J.P., Stevens, R.K., Willis, R.D., Kellogg, R., Mamane, Y., Novak, J., Šantroch, J., Beneš, I., Leniček, J. and Bureš, V. (1998). Czech air quality monitoring and receptor modeling study. *Environ. Sci. Technol.* 32:843-854.

POLYCYKLIČKÉ AROMATICKÉ UHLOVODÍKY V PRAŽSKÉ ATMOSFÉŘE BĚHEM LET 2006 A 2007

V. TYDLITÁT¹, B. KOTLÍK², J. JANOTA³

¹Ústav chemických procesů AVČR, Praha

²Státní zdravotní ústav Praha

³Magistrát Hlavního města Prahy, Odbor ochrany prostředí.

ÚVOD

O nežádoucích zdravotních účincích vybraných polycyklických aromatických uhlovodíků (PAU) v ovzduší dnes není sporu. Řada států sleduje trvale jejich obsah v ovzduší, Českou republiku nevyjímaje.

V předložené práci uvádíme některé výsledky práce [1], jejímž zaměřením bylo m.j. studium výskytu PAU v pražském ovzduší.

SLEDOVÁNÍ PAU V PRAZE

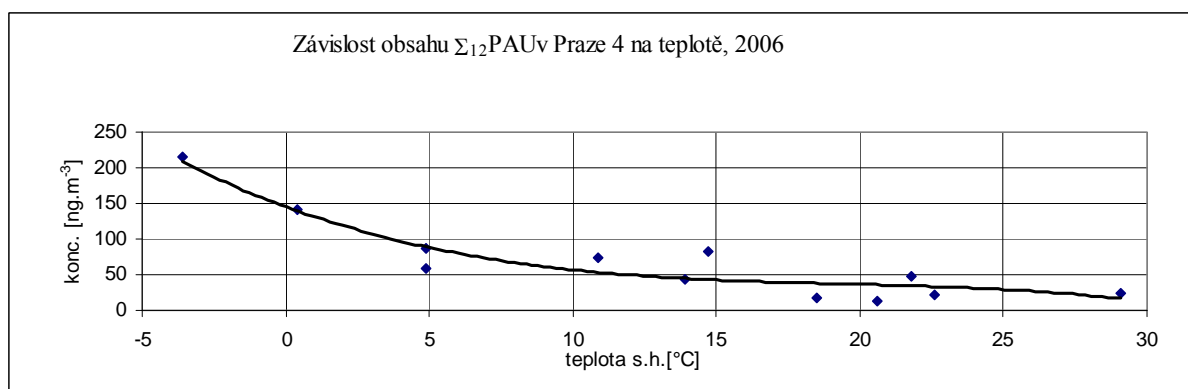
Obsah dvanácti polycyklických aromatických uhlovodíků, jejichž toxický ekvivalentní faktor je 0,01 až 1 patří mezi trvale monitorovaná znečištění ovzduší v České republice. Monitorovací stanice Českého hydrometeorologického ústavu, které stanovují týdně obsah těchto PAU v ovzduší Prahy jsou v Praze 4 Libuši a v Praze 5 na Smíchově. V Praze 10 Vršovicích monitoruje týdně PAU stanice Státního zdravotního ústavu.

Laboratoře stanic stanovují koncentrace následujících dvanácti PAU:

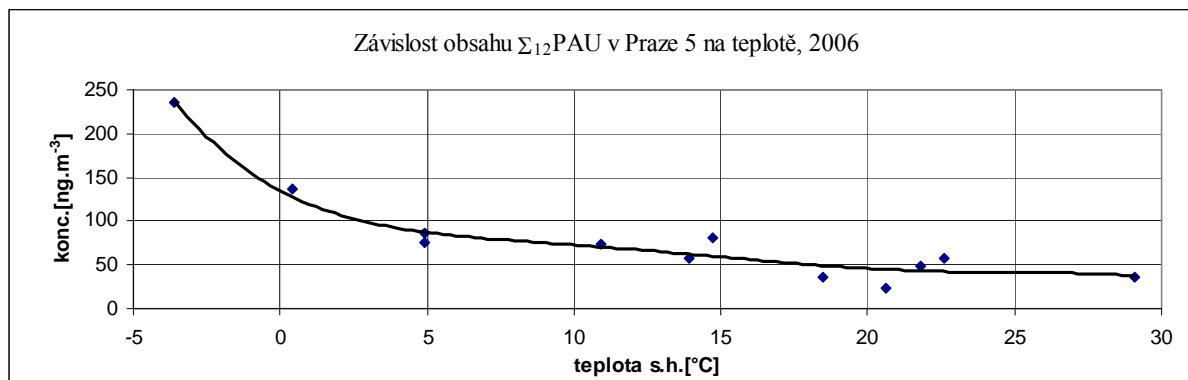
Fenantren, Antracen, Fluoranten, Pyren, Benzo(*a*)antracen, Chrysen, Benzo(*b*)fluoranten, Benzo(*k*)fluoranten, Benzo(*a*)pyren, Indeno(*1,2,3-cd*)pyren, Dibenzo(*a,h*)antracen, Benzo(*g,h,i*)perylene

VYBRANÉ VÝSLEDKY Z MĚŘENÍ PAU V PRAZE

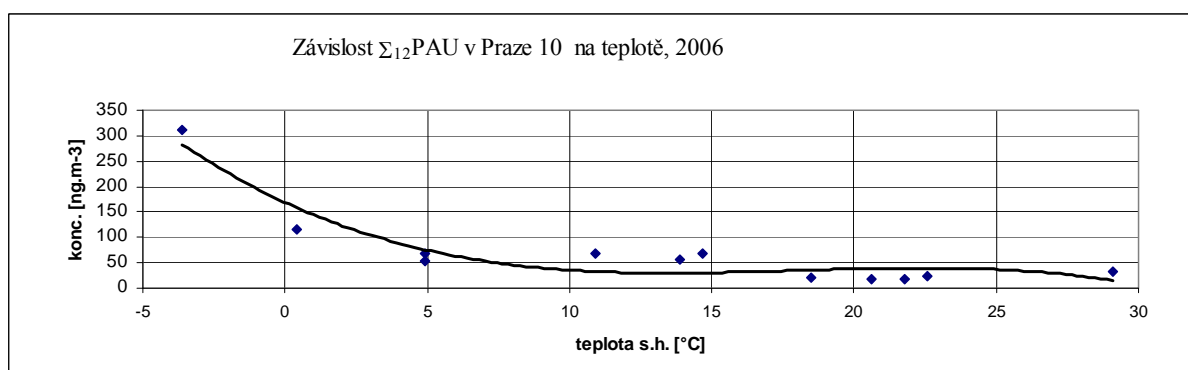
Při rozboru nalezených obsahů PAU v ovzduší Prahy v období 2006 a 2007 jsme zjistili na všech třech uvedených pražských stanicích závislost obsahu sumy dvanácti PAU v ovzduší na střední teplotě atmosféry v daném měsíci s obdobným průběhem. Výsledky jsou na obr.1 až 6.



Obr. 1 Obsah PAU v ovzduší Prahy 4 v závislosti na teplotě atmosféry, 2006 Měsíční střední obsahy PAU-stanice Libuš, střední teplota v Praze



Obr. 2 Obsah PAU v ovzduší Prahy 5 v závislosti na teplotě, 2006. Měsíční střední obsahy PAU-stanice Smíchov nad Strahovským tunelem, střední teplota v Praze



Obr. 3 Obsah PAU v ovzduší Prahy 10 v závislosti na teplotě, 2006. Měsíční střední obsahy PAU-stanice Státní zdravotní ústav, střední teplota v Praze

V roce 2006 byly teploty v zimním období podstatně nižší než v roce 2007. Na závislostech z roku 2006 se objevují maximální obsahy sumy PAU při nejnižších teplotách v mezích od 220 do 310 ng.m⁻³ (střední teplota -4°C), v roce 2007 se maximální koncentrace vyskytují v mezích od 70 do 110 ng.m⁻³ při střední měsíční teplotě těsně nad 0 °C. Zimní obsahy PAU v roce 2006 převyšují letní obsahy šesti- až desetinásobně, v roce 2007 dva až čtyřnásobně.

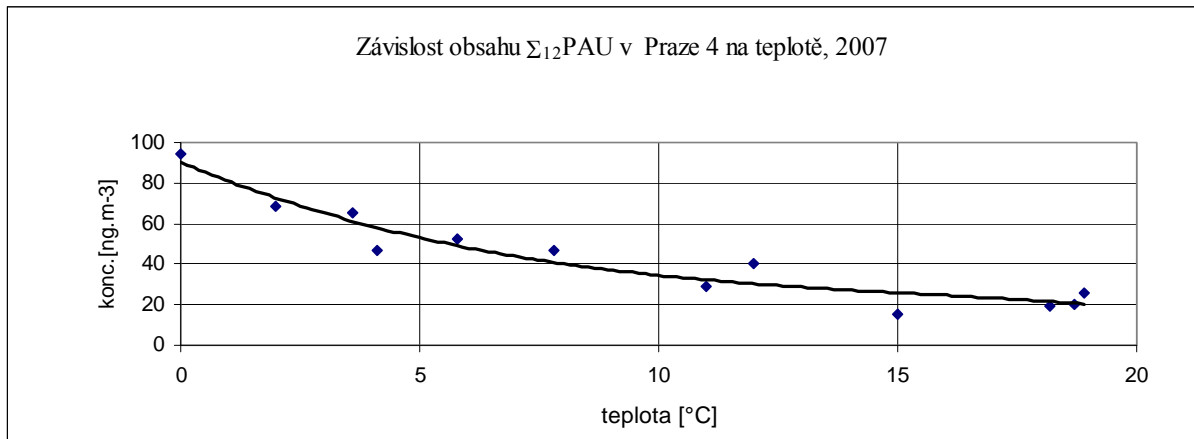
Křivky, kterými jsme proložili nalezená data jsou polynomy vyšších stupňů (3 a 5). V některých případech aproximace není zcela výstižná (obr. 1 a 3). Fakt, že v chladném období s klesající teplotou ovzduší výrazně stoupá obsah PAU v pražském ovzduší je však nepopiratelný.

DISKUSE

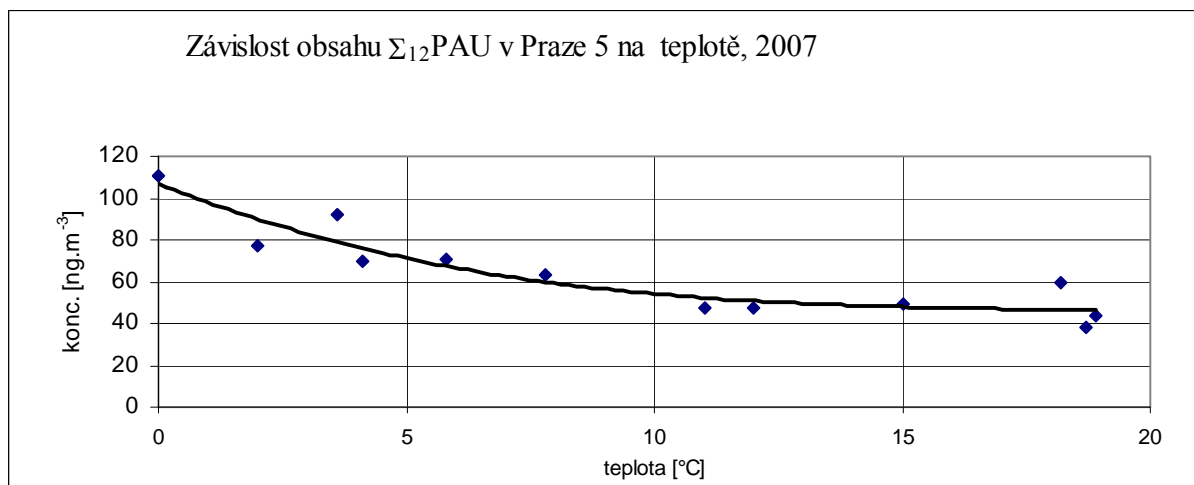
Číselné údaje o závislosti obsahu PAU v emisích automobilových motorů a teploty ovzduší při jejich provozu jsme v literatuře nenašli. Ristimäki a sp. [2] se zmiňuje o růstu obsahu částic v emisích při provozu za teploty -7 °C, číselná data neuvádí.

Nepřímo lze odvodit vliv emisí z vytápění z měření a analýz obsahu PAU ve frakcích aerosolů PM₁₀ (Tydlitát a sp. [2]) odebraných jednak v místech s hustou dopravou (Praha 10 Vršovice a Praha 5 Radotín), jednak v zástavbě rodinných domů v Praze 6 Suchdole, na

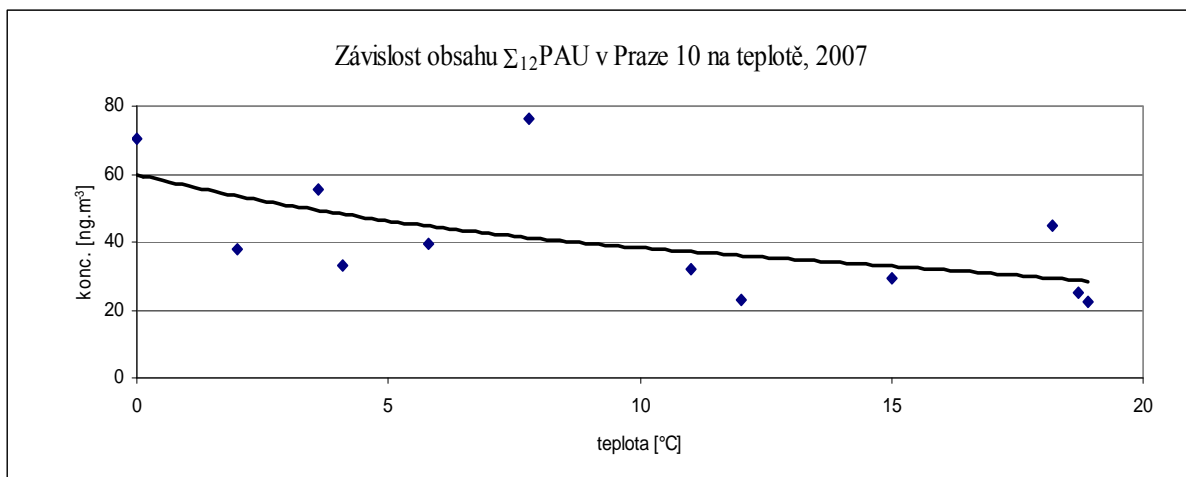
místě vzdáleném od dopravy. V letních měsících roku 2005 byly nalezeny ve frakci PM_{10} obsahy PAU v Praze 5 Radotíně a Praze 10 Vršovicích $1,2$ a $2,1 \text{ ng.m}^{-3}$ a v zimě $42,3$ a $9,1 \text{ ng.m}^{-3}$. V Praze 6 Suchdole byla koncentrace PAU zachycených na aerosolech PM_{10} v létě $1,8$ a v zimě $120,4 \text{ ng.m}^{-3}$. Vzhledem k malé hustotě dopravy v Praze 6 Suchdole v r .2005 je nutno přisoudit zimní nárůst obsahu PAU emisím z lokálního vytápění.



Obr. 4 Obsah PAU v ovzduší Prahy 4, v Libuši v závislosti na atmosferické teplotě (měsíční střední hodnoty) v r. 2007



Obr. 5 Obsah PAU v ovzduší Prahy 5 v závislosti na atmosferické teplotě (měsíční střední hodnoty), 2007; $\Sigma_{12}PAU$ - součet obsahů dvanácti PAU



Obr. 6 Obsah PAU v ovzduší Prahy 10, SZÚ v závislosti na teplotě atmosféry přímo v SZU

ZÁVĚR

Z výsledků měření obsahu PAU v ovzduší v uvedených lokalitách vyplývá, že poměrně nízké koncentrace naměřené při středních teplotách nad deset až patnáct °C jsou zapříčiněny s vysokou pravděpodobností dopravními zdroji. Koncentrace PAU při středních teplotách pod +10°C rostou s klesající teplotou. Protože nemáme důvod očekávat při nízkých teplotách ovzduší několikanásobný nárůst emisí PAU z dopravních zdrojů, přisuzujeme zimní vzrůst obsahu PAU emisím z vytápění budov, zvláště emisím z vytápění pevnými palivy.

LITERATURA

- [1] Tydlitát, V., Kotlík, B., Karban J. (2008): Polycyklické aromatické uhlovodíky v ovzduší velkých měst. Odborná studie zaměřená na původ a výskyt těchto látek v různých lokalitách Prahy v jednotlivých ročních obdobích. *Zpráva č.3/2008 Ústav chemických procesů AVČR Praha, 2008.*
- [2] Ristimäki J., Keskinen J., Marico J. (2005): *European Aerosol Conference 2005 Ghent, Belgium 28.8-2.9.2005. Abstracts p.[369]*
- [3] Tydlitát V., Pekárek V., Syč M., Schwarz J., Karban J.(2005): Identifikace vazeb mezi kvalitativními parametry aerosolů a jejich místem výskytu. *Zpráva č.10/2005 Ústav chemických procesů AVČR*

POROVNÁNÍ VÝSLEDKŮ TŘÍ METOD STANOVENÍ PM

J. HUZLÍK, R. LIČBINSKÝ, V. ADAMEC

Centrum dopravního výzkumu, v.v.i., Líšeňská 33a, 63600 Brno

Klíčová slova: pevné částice, ortogonální regrese, statistika,

METODY MĚŘENÍ

Na lokalitě Kotlářská v Brně probíhalo měření koncentrací pevných částic s aerodynamickým průměrem menším než $10\mu\text{m}$ v ovzduší (PM_{10}) třemi nezávislými metodami (tab.1) v období let 2005 až 2008.

Tabulka 1 Přehled metod použitých k monitoringu

Označení metody	1	2	3
Princip měření	Gravimetrie	Radiometrie - absorpce beta záření	Rozptyl světla (laser)
Doba měření	24 h	1 h	1min /5 min

Metoda č. 1 je referenční [1]. Vzorek PM_{10} se odebírá spojitou filtrací venkovního ovzduší přes vybraný filtrační materiál čerpadlem s definovaným průtokem. Po 24 hodinách se provede gravimetrické stanovení koncentrace PM_{10} z rozdílu hmotnosti filtru po a před expozicí a celkového odebraného objemu vzduchu. Metoda č. 2 je uváděna jako ekvivalentní (NV 597/2006 Sb.) a je založena na absorpci beta záření ve vzorku zachyceném na filtračním materiálu. Z rozdílu absorpce beta záření mezi exponovaným a neexponovaným filtračním materiálem, který je úměrný hmotnosti zachyceného prášného aerosolu, je odvozen údaj o jeho koncentraci. Metoda č. 3 umožňuje sledování koncentrací více frakcí PM současně (PM_{10} , $\text{PM}_{2.5}$, PM_1). Pracuje na principu rozptylu laserového paprsku a jeho detekci pod úhlem 90° . K porovnání výsledků naměřených uvedenými metodami bylo využito statistických programových balíčků QC.Expert 3.0, R (R Devel. C. T., 2008) a NCSS 2007.

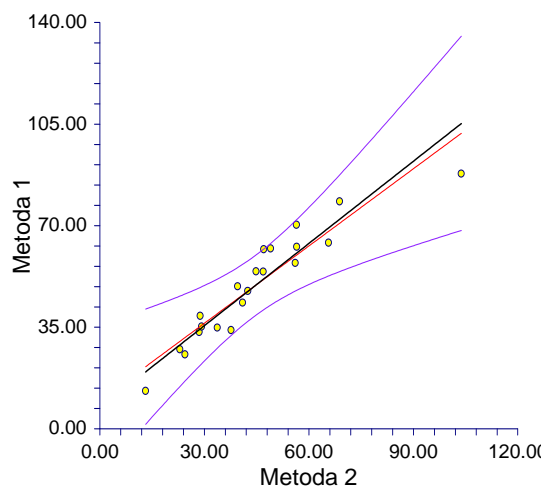
VÝSLEDKY POROVNÁNÍ METOD

Před porovnáním výsledků bylo provedeno statistické ověření předpokladů o datech (Meloun, Militký, 2004) v programu QC.Expert a Shapiro-Wilkovým testem v programu R, které ukázalo, že kromě metody č. 1 předpoklady normality, nejsou splněny a klasické porovnávání tedy nemůže být použito. Z data získaných metodami č 2 a 3 byly spočteny 24hodinové a hodinové střední hodnoty. Vzhledem k rozsahu a vlastnostem dat (nehomogenita, nesplnění předpokladu normality) byly spočteny pro malé soubory Hornovou metodou v Excelu pomocí funkce vytvořené ve VisualBasic for Application (VBA) a pro rozsáhlejší soubory jako retransformované průměry Box-Coxovou metodou v programu R s využitím balíčků „Rcmdr“ a „car“ (Fox et al., 2008) za pomoci vlastního skriptu včetně intervalu spolehlivosti. Protože párové porovnání koncentrací předpokládá normalitu dat, proto bylo k hodnocení použito lineární ortogonální lineární regrese s výpočtem intervalů spolehlivosti směrnice a úseku přímky na hladině významnosti 0.05 metodou Bootstrap v programu NCSS 2007 (tab. 2). Ortogonální regrese respektuje fakt, že obě sledované veličiny jsou zatíženy nenulovou chybou.

Tab. 2 Výsledky ortogonální regrese (Bootstrap) retransformovaných dat a klasického párového porovnání

Porovnávané metody: y - x	Úsek	Dolní mez	Horní mez	Směrnice	Dolní mez	Horní mez	P
1 - 2	5.6343	-1.0754	19.4782	0.9880	0.6091	1.1219	0.001583
1 - 3	3.0891	0.2695	9.4575	0.9355	0.7981	0.9919	0.018104
3 - 2	2.6361	-4.3436	15.9124	1.0573	0.7200	1.1813	0.000360

Ve sloupci „P“ je uvedena pravděpodobnost předpokladu o shodě středních hodnot koncentrací PM10 porovnávaných metod při použití aritmetických průměrů k výpočtu středních 24hodinových hodnot. Na hladině významnosti 0.05 je tento předpoklad ve všech případech zamítnut. Příklad grafického znázornění regrese je zobrazen na obr. 1.



Obr. 1 Klasická regresní přímka a ortogonální regresní přímka (strmější směrnice)

ZÁVĚR

Při respektování rozdělení dat je z ortogonální regrese vidět, že metoda 1 a 2 i metoda 2 a 3 nedávaly statisticky významně rozdílné výsledky, protože intervaly spolehlivosti úseku obsahují nulu a intervaly spolehlivosti směrnice jedničku. Rozdíly se projeví pouze při porovnání metod 1 a 3. Při použití nesprávných postupů výpočtu (aritmetické průměry, párové porovnání) se jeví všechny tři metody jako neekvivalentní, tj. dávají statisticky významně rozdílné výsledky. Porovnání hodinových středních hodnot metod 2 a 3 ortogonální regrese dává výsledky statisticky významně odlišné s rovnicí

$$PM_{10}^2 = 1.22 \cdot (PM_{10}^3 - 9.97),$$

kde PM_{10}^2 a PM_{10}^3 jsou koncentrace PM₁₀ naměřené metodou č. 2 a metodou č. 3.

PODĚKOVÁNÍ

Tato práce vznikla jako součást řešení projektu VaV „Prašnost dopravy a její vlivy na imisní zatížení ovzduší suspendovanými částicemi“ č. 1F54H/098/520, financovaných Ministerstvem dopravy ČR.

LITERATURA

- Nařízení vlády 597/2006 Sb. ze dne 12. prosince 2006 o sledování a vyhodnocování kvality ovzduší. Příloha 6.
- R Development Core Team (2008). R: A language and environment for statistical computing. R Foundation for Statistical Computing, Vienna, Austria. ISBN 3-900051-07-0, URL <<http://www.R-project.org>>.
- Meloun, M., Militký, J. Statistická analýza experimentálních dat. Vydání 2., upravené a rozšířené. Praha, ACADEMIA 2004. ISBN 80-200-1254-0. 953 s.
- John Fox, with contributions from Michael Ash, Theophilus Boye, Stefano Calza, Andy Chang, Philippe Grosjean, Richard Heiberger, G. Jay Kerns, Renaud Lancelot, Matthieu Lesnoff, Samir Messad, Martin Maechler, Duncan Murdoch, Erich Neuwirth, Dan Putler, Miroslav Ristic and Peter Wolf. (2008). Rcmdr: R Commander. R package version 1.3-12. <<http://www.r-project.org>>, <<http://socserv.socsci.mcmaster.ca/jfox/Misc/Rcmdr/>>

FYZIKÁLNÍ VLASTNOTI PEVNÝCH ČÁSTIC – TVAROVÁ VARIABILITA

R. Ličbinský, V. Adamec, J. Huzlík

Centrum dopravního výzkumu, v.v.i., Líšeňská 33a, 636 00 Brno

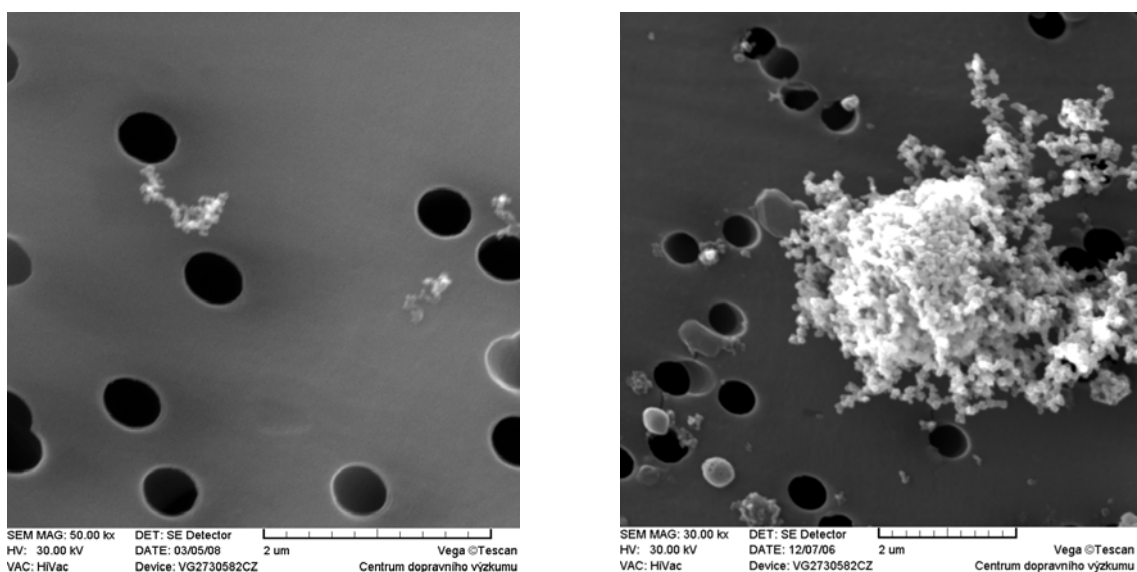
Klíčová slova: pevné částice, tvar, morfologie, rastrovací elektronová mikroskopie

ÚVOD

Nejčastěji diskutovanými fyzikálními vlastnostmi pevných částic (PM) ve vztahu k charakterizaci jejich chování, identifikaci zdrojů a možných dopadů na zdraví člověka jsou jejich velikost a tvar. Z tohoto pohledu je diskutována především jejich velikost a tvar. Některé skupiny částic mají kromě charakteristického chemického složení také typický tvar, odrážející zejména způsob jejich vzniku a lze tak usuzovat na jejich zdroj.

METODY

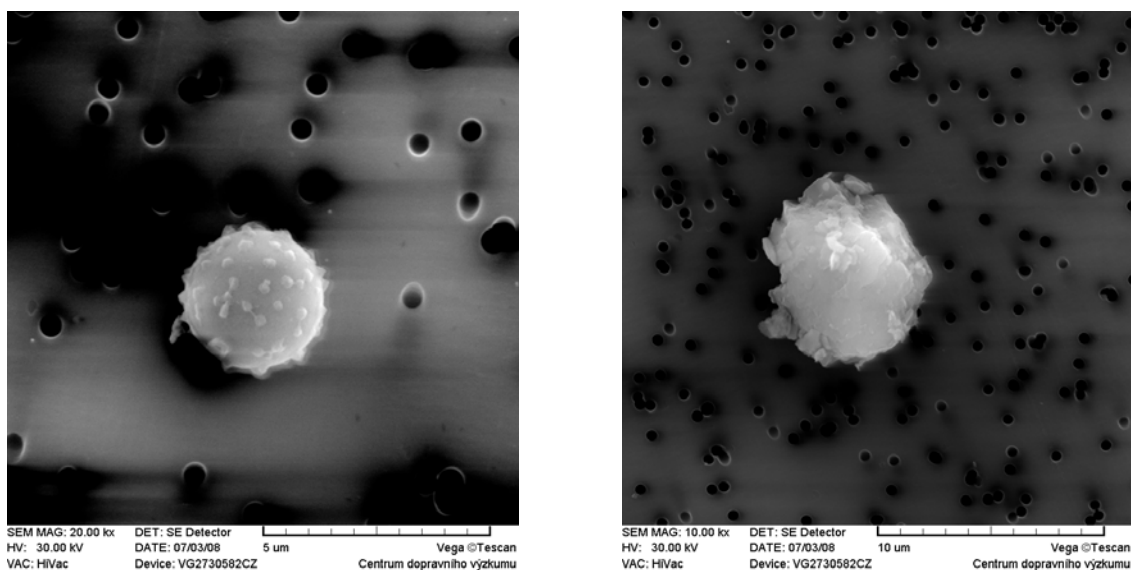
Vzorky PM v ovzduší byly odebírány na speciální filtry Millipore z polykarbonátové membrány (Isipore) s velikostí pórů 0,6 μm speciálně určené pro elektronovou mikroskopii s dokonale hladkým povrchem. K odběrům byly využity středně objemové vzorkovače LECKEL MVS6 (Sven Leckel Ingenierbüro, Německo) vybavené vstupními hlavicemi pro odběr vzorků různých frakcí PM. Rovněž byla testována možnost záchytu částic s využitím nízkooblemového odběrového čerpadla Aircheck2000 (SKC, USA) v bezprostřední blízkosti (cca 2 cm) výfuku, čímž by měl být přesně definován zdroj PM, kterým jsou v tomto případě spalovací procesy. Pro porovnání byl proveden odběr jak u benzínového motoru (automobil Opel Astra, 1,6 l., r.v. 2000, najeto 291 779 km), tak u dieselového motoru (automobil Škoda Octavia, 1,9 TDi, r.v. 2005, najeto 85 099 km). Stejný přístroj byl použit pro odběry PM v prostředí městského parku pro zachycení částic biologického původu a v lokalitě s intenzivní rezidenční výstavbou. Snímání zachycených PM bylo prováděno s využitím rastrovacího elektronového mikroskopu VEGA TS 5136 LSU (Tescan s.r.o., Česká republika) v režimu vysokého vakua s pokoveným povrchem vzorku. Na povrch filtru proto byla s využitím přístroje Bal-Tec SCD 050 (Bal-Tec, Lichtenštejnsko) nanášena přibližně 20 nm mocná vrstva zlata, která odvádí vznikající elektrický náboj z místa dopadu elektronového paprsku do plochy a dále k uzemnění, což dovoluje získat velmi kvalitní obraz i při zvětšení až 150 tisíc.



Obr. 1 PM produkované spalovacími procesy v automobilech

VÝSLEDKY

Na filtrech odebraných v blízkosti výfuků vybraných automobilů byly dle předpokladů pozorovány částice kulovitého tvaru (viz obr. 1 vlevo) vzniklé při spalování paliva. Z těchto prescreeningových měření je patrné, že částice produkované diesellovým motorem tvoří ve větší míře agregáty kulových částic, zatímco ve výfukových emisích z benzínového motoru jsou částice spíše izolované, zatímco jejich agregáty se vyskytují méně. Částice stejného tvaru spojené do větších agregátů (viz. obr. 1 vpravo) byly rovněž pozorovány na filtrech exponovaných na lokalitě s charakterem uličního kaňonu a s intenzitou přibližně 36 000 vozidel za den, kde lze předpokládat dominantní podíl dopravních emisí na celkových PM. Na obr. 2 jsou zachyceny částice odebrané v prostředí rozlehlého městského parku, kde lze předpokládat významný podíl částic biologického původu (viz obr. 2 vlevo). Fotografie na stejném obrázku vpravo znázorňuje PM zachycenou na lokalitě s intenzivní stavební činností, kde převládají ostrohranné částice pravděpodobně geologického původu.



Obr. 2 PM biologického původu (vlevo) a pocházející ze stavební činnosti (vpravo)

ZÁVĚR

Scanovací elektronový mikroskop (SEM) je využitelný pro určení možných zdrojů PM podílejících se na celkovém znečištění ovzduší. Interpretace původu PM pouze na základě morfologické charakteristiky bez znalosti složení může být v některých případech zavádějící, a proto získané výsledky byly porovnány s údaji publikovanými v literatuře (Chong et al., 2002; Zongping et al., 2003; Weinbruch, Ebert, 2004), kdy byl pozorován stejný tvar PM a přiřazen k určitému zdroji rovněž na základě chemického složení a jsou s nimi v dobré shodě.

PODĚKOVÁNÍ

Tato práce vznikla za podpory MD v rámci VZ č. 4499457501.

REFERENCE

- Chong, N., Sivaramkrishnan, K., Wells, M., Jones, K.: Characterization of Inhalable Particulate Matter in Ambient Air by Scanning Electron Microscopy and Energy-Dispersive X-ray Analysis. *EJAFCh*. 3, p. 145-164, 2002.
- Weinbruch, S, Ebert, M. Source apportionment of atmospheric aerosols based on electron microscopy, Technical University of Darmstadt, 2004
- Zongping, P., Baoping, H., Hanhu, L., Xiaoyan, J., Hongyan, H., Yunjian, L. Study on Application of SEM in Source Apportionment for Urban Ambient Particulate Matter, China University of Mining & Technology, Xuzhou, 2003.

CHOVÁNÍ MONODISPERZNÍCH AEROSOLOVÝCH ČÁSTIC V BYTĚ – EXPERIMENTÁLNÍ STUDIE

J. ONDRÁČEK¹, L. DŽUMBOVÁ¹, V. ŽDÍMAL¹, P. ŠTÁVOVÁ², M. BARTÁK² a J. SMOLÍK¹

¹Laboratoř Chemie a Fyziky Aerosolů, Ústav Chemických Procesů, v.v.i., AV ČR, Praha

²Ústav Techniky Prostředí, Fakulta Strojní, ČVÚT, Praha

Klíčová slova: Generované aerosolové částice, Vnitřní prostředí, Velikostní rozdělení

ÚVOD

Značná část odborných prací z oblasti aerosolového výzkumu byla v poslední době zaměřena na sledování negativního vlivu aerosolových částic na lidské zdraví (Pope and Dockery, 1999; Randerath et al., 1995). Vzhledem k tomu, že lidé tráví větší část dne ve vnitřních prostorách (doma, v kanceláři, apod.), se velké procento prací zabývá zejména měřeními ve vnitřním prostředí, kde jsou lidé vystaveni velkému množství různorodých zdrojů aerosolových částic (např. běžné domácí práce). Vnitřní zdroje mohou z hlediska koncentrací aerosolových částic mnohonásobně přesáhnout běžné pozadové koncentrace. Určení fyzikálních vlastností rozdílných vnitřních zdrojů aerosolových částic je tudíž velmi důležité.

Většina aerosolových studií zabývajících se měřeními ve vnitřním prostředí (např. Afshari et al., 2005; Hussein et al., 2005; Morawska et al., 2003; Miller and Nazaroff, 2001; Wallace, 2000; Siegmann and Sattler, 1996) bere jako zdroj aerosolových částic typické domácí činnosti (vaření, smažení, zapalování svíček, kouření, apod.). Tyto, pro domácnost typické zdroje vytvářejí obvykle polydisperzní aerosolové částice s odlišnými chemickými a fyzikálními vlastnostmi. Měření a následné vyhodnocení experimentálních dat výše zmíněných zdrojů aerosolových částic není jednoduchým úkolem, neboť chování aerosolových částic je v tomto případě ovlivňováno mnoha faktory současně (ventilační rychlost, velikost, hustota a koagulace aerosolových částic).

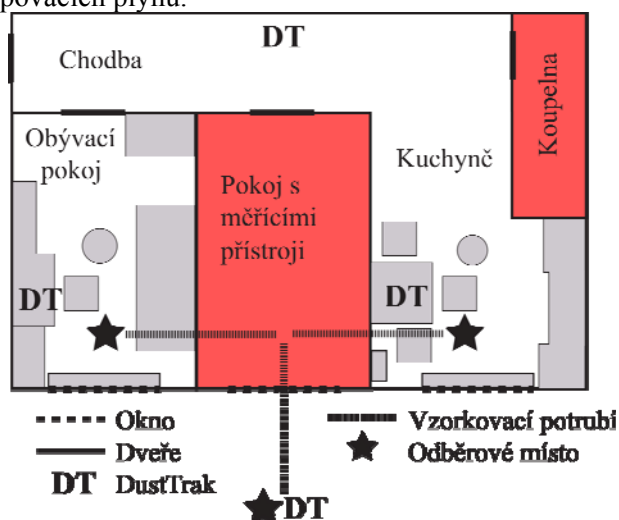
Použití monodisperzních aerosolových částic s definovanou velikostí a složením umožňuje vyhodnotit vliv jednotlivých faktorů na chování aerosolových částic ve vnitřním prostředí. Cílem této práce bylo zjistit velikostní rozdělení početní koncentrace a dynamiku chování aerosolových částic v experimentálním bytě s použitím dobře definovaných zdrojů aerosolových částic. Získaná experimentální data budou podkladem k matematickému modelování pomocí modelů – MC-SIAM a Fluent (s použitím Fine Particle Model).

MĚŘICÍ METODY

Experimentální byt

Měřicí kampaň probíhala v bytě, který je umístěn v Praze – Suchdole reprezentující příměstskou pozadovou oblast. Budova, ve které se byt nachází, je situována 6 km severozápadně od centra Prahy a 9 km severovýchodně od pražského letiště. Výškově je budova cca 80 m nad centrem Prahy. V okolí měřicího místa nejsou žádné význačné zdroje znečištění ovzduší, s výjimkou výše zmíněného letiště. Byt se původně skládal ze 3 pokojů, kuchyně, koupelny a chodby spojující všechny místnosti. Pro účely měřicí kampaně byly dveře do koupelny a do jedné z místností utěsněny a chodba přepažena stěnou. Úpravy byly provedeny z důvodů zmenšení celkového prostoru a omezení nekontrolovatelného proudění vzduchu. Experimentální byt (viz. Obr. 1) se po všech výše zmíněných úpravách skládal ze dvou místností (kuchyně a jedna místnost nazývaná pro účely měřicí kampaně obývacím pokojem) spojených chodbou. Dveře mezi kuchyní a obývacím pokojem byly pro potřeby jednotlivých experimentů ponechány zavřené, případně byly definovaně otevírány. Do místnosti nacházející se mezi kuchyní a obývacím pokojem byly umístěny měřicí přístroje a do stěn sousedících s kuchyní, respektive s obývacím pokojem, byly navrtány otvory pro umístění vzorkovacího a nástřikového potrubí. Okenní křídlo v této místnosti bylo nahrazeno dřevotřískovou deskou, do které

byly navrženy otvory a protaženo vzorkovací potrubí, ke sledování venkovních koncentrací aerosolových částic a stopovacích plynů.



Obr. 1 Schéma experimentálního bytu (červeně vyznačené prostory byly utěsněny a nebylo s nimi v rámci měření uvažováno)

Měřicí přístroje

V rámci měřicí kampaně byly použity 2 aerosolové spektrometry (SMPS 3934 a APS 3321), které při daném nastavení pokrývaly rozsah velikostí aerosolových částic v rozmezí od 14 nm do 20 μm . Oba přístroje měří početní koncentrace aerosolových částic v závislosti na jejich velikostním rozdělení. Měření velikostního rozdělení probíhalo střídavě v obou experimentálních místnostech stejně jako ve vnějším prostředí. Cyklování mezi jednotlivými odběrovými místy bylo zajištěno systémem trojcestných ventilů ovládaných měřícím programem. Pro sledování dynamického chování aerosolových částic byly v experimentálním bytě rozmístěny fotometrické analyzátoři DustTrak (viz. Obr. 1). Přístroje DustTrak byly vybaveny vstupem PM10 zajišťujícím monitorování celkové hmotnostní koncentrace aerosolových částic v rozmezí 0,1 – 10 μm . Současně s měřením hmotnostních koncentrací a velikostně rozdělených početních koncentrací aerosolových částic byla kontinuálně sledována vzájemná výměna vzduchu mezi jednotlivými místnostmi a výměna vzduchu mezi místnostmi a vnějším prostředím. K tomuto účelu byl použit fotoakustický analyzátor Innova a jako stopovací plyny byly vybrány SF₆ a CO₂.

Generátory aerosolových částic

Pro tvorbu aerosolových částic byly použity dva aerosolové generátory (AGK 2000 a MAG 3000). Generátory umožňují vyrábět aerosolové částice v rozmezí cca 20 nm – 4 μm . Částice byly tořené buď síranem amonným (AGK) nebo jádru tvořenými chloridem sodným obalenými di-ethyl-hexyl-sebakátem (MAG). Oba přístroje umožňují generování přiměřeně monodisperzních aerosolových částic s GSD 1,1 – MAG, respektive GSD 1,6 - AGK.

Průběh experimentu

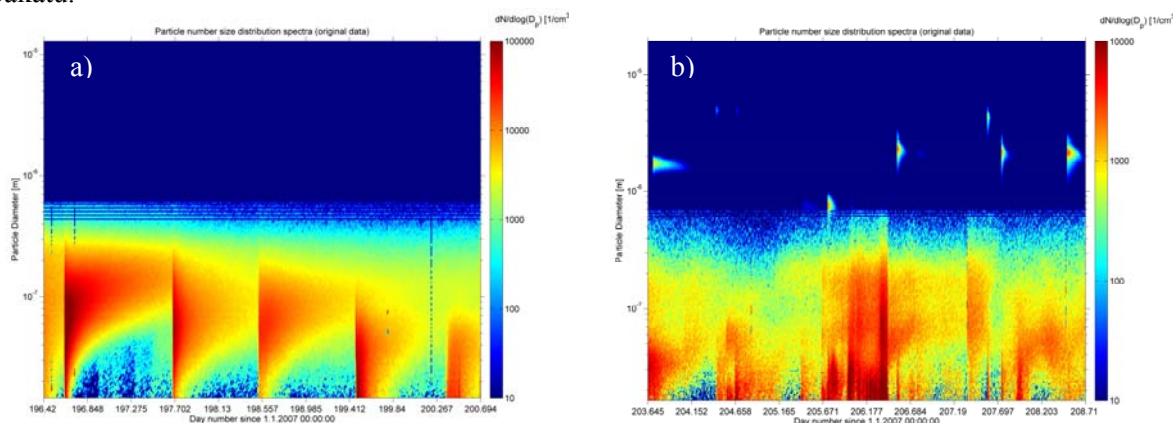
Před započítáním každého experimentu bylo do jedné z místností nadávkováno dostatečné množství CO₂ (v porovnání s pozadovou koncentrací) a do druhé místnosti pak dostatečné množství SF₆. Z naměřených křivek poklesu koncentrace stopovacích plynů byla dále vypočtena vzájemná výměna vzduchu mezi jednotlivými místnostmi a mezi místnostmi a vnějším prostředím.

Generované aerosolové částice byly dávkovány do jedné z místností až do dosažení dostatečné koncentrace v porovnání s pozadovými hodnotami. Koncentrace aerosolových částic byly však udržovány pod limitem, kdy by mohlo začít docházet k nežádoucí koagulaci aerosolových částic. V průběhu nastříkávání generovaných aerosolových částic do jedné z místností byl v této místnosti zapnut ventilátor zajišťující dosažení co možná nejhomogennějšího rozdělení aerosolových částic v místnosti na počátku experimentu. Další nástřik aerosolových částic byl proveden až po poklesu koncentrací na pozadové hodnoty (v porovnání s hodnotami měřenými ve vnějším prostředí). V rámci celé kampaně byly provedeny experimenty s různými velikostmi aerosolových částic a také s různými

podmínkami uvnitř experimentálního bytu (otevřené dveře mezi místnostmi, otevřené okno v jedné z místností apod.) simulující běžný provoz v bytě.

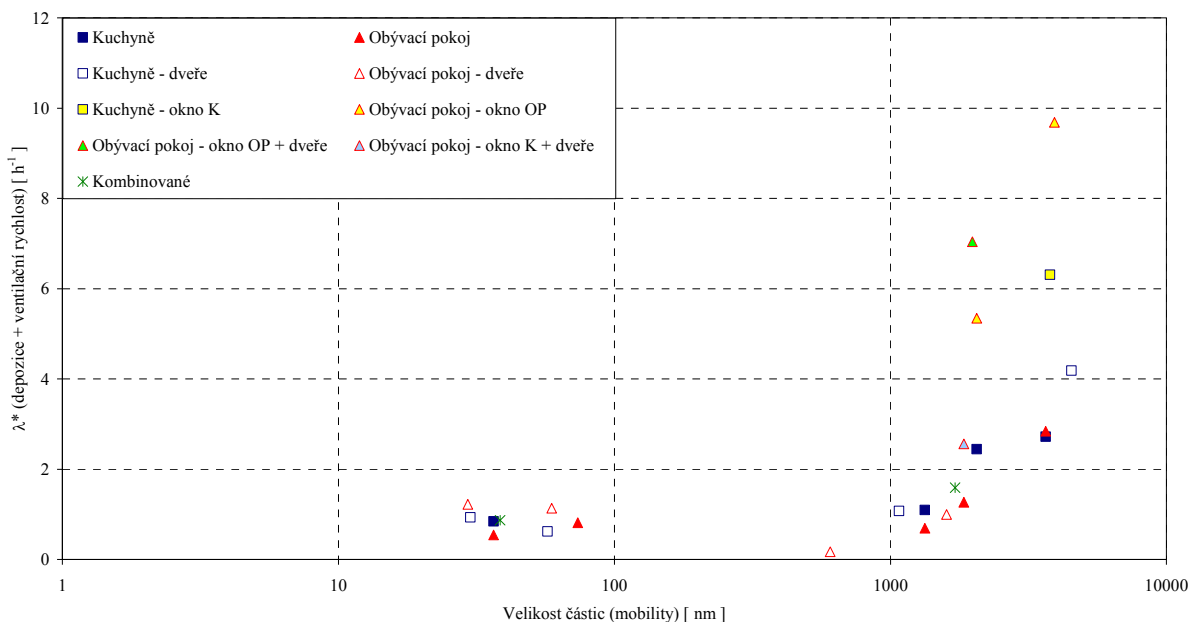
VÝSLEDKY

Naměřená data z aerosolových spektrometrů byla zpracována pomocí AMANpsd algoritmu (viz. Obr. 2), který umožňuje spojit velikostní rozdělení aerosolových částic naměřená různými přístroji. Na obrázku jsou znázorněna spektra velikostních distribucí naměřená v obývacím pokoji během několika po sobě následujících experimentů. Na prvním obrázku jsou vidět odezvy na nástřik aerosolových částic tvořených síranem amonným, na druhém pak data naměřená po nástřiku di-ethyl-hexyl-sebakátu.



Obr. 2 Spektra velikostních distribucí pro aerosolové částice nastříkované do obývacího pokoje, a) síran amonný, b) di-ethyl-hexyl-sebakát

Následně byla data podrobena analýze poklesu koncentrací aerosolových částic o dané velikosti. Pomocí této analýzy byly zjištěny celkové rychlosti úbytku aerosolových částic (viz Obr. 3). Na obrázku je možné vidět celkové rychlosti úbytku aerosolových částic pro částice o různé velikosti a také pro různá nastavení podmínek uvnitř experimentálního bytu.



Obr. 3 Celková rychlost úbytku aerosolových částic

Celková rychlost úbytku aerosolových částic zahrnuje rychlost depozice aerosolových částic a ventilační rychlost: $\lambda^* = \lambda + \beta$. Výpočet celkové rychlosti úbytku aerosolových částic vychází z jednoduché bilanční rovnice (např. Smolík et al.) změny koncentrace aerosolových částic ve

vnitřním prostředí: $V \cdot \frac{dC_i}{dt} = V \cdot \lambda \cdot (P \cdot C_o - C_i) + Q - S$, kde V je objem místnosti, C_i a C_o jsou

koncentrace aerosolových částic ve vnitřním a vnějším prostředí, t je čas, λ je ventilační rychlost, P je penetrační faktor, Q představuje možné zdroje a S představuje ztráty (způsobené všemi depozičními mechanismy na všech površích) aerosolových částic. Za následujících předpokladů:

- 1) v dané místnosti se nenachází žádné zdroje aerosolových částic, nedochází k resuspenzi a koagulaci aerosolových částic,
- 2) počáteční koncentrace rovna C_i a počáteční podmínka $C_i(0) = C_o$,

dostáváme výslednou rovnici popisující úbytek aerosolových částic: $C_i(t) = C_\infty + (C_o - C_\infty) \cdot e^{-\lambda^* t}$, kde $C_i(t)$ představuje koncentraci aerosolových částic o dané velikosti ve vnitřním prostředí v čase t , C_o koncentraci aerosolových částic po nástřiku, C_∞ koncentraci aerosolových částic v ustáleném stavu a λ^* celkový úbytek aerosolových částic. Během vyhodnocení dynamického chování aerosolových částic (pomocí přístrojů DustTrak) byl zjištěn jednosměrný tok aerosolových částic z kuchyně do obývacího pokoje. Tento jev byl následně ověřen i při vyhodnocení dat z měření ventilačních rychlostí.

ZÁVĚRY

Získané výsledky potvrzují teoreticky známou závislost celkové rychlosti úbytku aerosolových částic na jejich velikosti a také nárůst této rychlosti s rostoucí ventilační rychlostí. Jednosměrný tok vzduchu z kuchyně do obývacího pokoje a stejné chování aerosolových částic bylo zřejmě způsobeno teplotním gradientem na vnější stěně experimentálního bytu. Naměřená výsledky představují poměrně rozsáhlý soubor dat, který bude následně využit k ověření matematického modelování dynamického chování aerosolových částic ve vícezónovém prostoru. K modelování budou využity dva modely – prvním je MC-SIAM vyvinutý na University of Helsinki a druhým je komerční softwareový balík Fluent s modulem Fine Particle Model.

PODĚKOVÁNÍ

Autoři vyjadřují poděkování Grantové agentuře ČR za podporu v rámci grantu 101/07/1361.

CITOVANÁ LITERATURA

- Afshari A., Matson U., Ekberg L.E. (2005). Characterization of indoor sources of fine and ultrafine particles: a study conducted in a full-scale chamber. *Indoor Air* **15**, 141–150.
- Hussein T., Hämeri K., Heikkinen M.S.A., Kulmala M. (2005). Indoor and outdoor particle size characterization at a family house in Espoo—Finland. *Atmospheric Environment* **39**, 3697–3709.
- Miller S.L., Nazaroff W.W. (2001). Environmental tobacco smoke particles in multizone indoor environments. *Atmospheric Environment* **35**, 2053–2067.
- Morawska L., He C., Hitchins J., Mengersen K., Gilbert D. (2003). Characteristics of particle number and mass concentrations in residential houses in Brisbane, Australia. *Atmospheric Environment* **37**, 4195–4203.
- Pope C.A., Dockery D.W. (1999). Epidemiology of particle effects. In: Holgate, S.T., Samet, J.M., Koren, H.S., Maynard, R.L. (Eds.), *Air Pollution and Health*. Academic Press, San Diego, CA.
- Randerath K., Putman K.L., Mauderly J.L., Williams P.L., Randerath E. (1995). Pulmonary toxicity of inhaled diesel exhaust and carbon black in chronically exposed rats. Part II: DNA damage. *Research Report Number 68*, Health Effects Institute, Cambridge, MA.
- Siegmann K., Sattler K. (1996). Aerosol from hot cooking oil, a possible health hazard. *Journal of Aerosol Science* **27**, 493–494.
- Smolík J., Lazaridis M., Moravec P., Schwarz J., Zaripov S. K. And Ždímal V. (2005). Indoor aerosol particle deposition in an empty office. *Water, Air and Soil Pollution* **165**, 301–312.
- Wallace L. (2000). Real-time monitoring of particles, PAH, and CO in an occupied townhouse. *Applied Occupational and Environmental Hygiene* **15**, 39–47.

CuO_x NANOPARTICLE PRODUCTION FROM COPPER ACETYLACETONATE

P. MORAVEC¹, J. SMOLÍK¹, M. KLEMENTOVÁ², V.V. LEVDANSKY³

¹Institute of Chemical Process Fundamentals AS CR, v.v.i., Prague, Czech Republic

²Institute of Inorganic Chemistry AS CR, v.v.i., Husinec-Řež 1001, Czech Republic

³Heat and Mass Transfer Institute NASB, Minsk, Belarus

Keywords: Generation of nanoparticles, copper acetylacetonate, hot wall reactor, MOCVD.

INTRODUCTION

Copper and copper oxide particles have a wide field of applications as catalysts, sensors, semiconductors, etc. In this work, we studied CuO_x nanoparticle synthesis by metal organics chemical vapor deposition (MOCVD) using copper acetylacetonate (CuAA) as a precursor.

EXPERIMENTAL

Particles were prepared in an externally heated glass tube flow reactor of the length 55 cm and i. d. 27 mm with central inlet nozzle (2 cm long, i. d. 15 mm) and vertical arrangement. Deoxidized, dry and particle free nitrogen was used as a carrier gas. Particles production was studied by (see Fig. 1):

- thermal decomposition (pyrolysis) of CuAA in an inert atmosphere,
- hydrothermal decomposition (hydrolysis) of CuAA,
- oxidation of CuAA by air in a carrier gas.

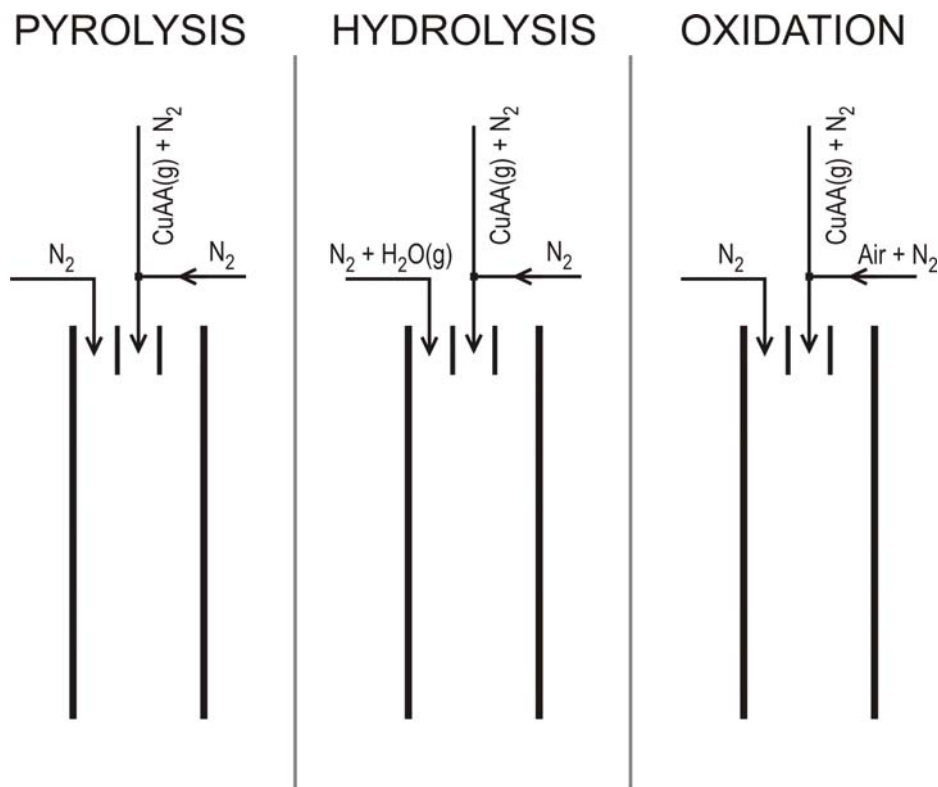


Fig. 1 Scheme of inlet section arrangements for various precursor decomposition techniques.

Besides the chemistry of precursor decomposition, the influence of precursor concentration (c_{CuAA}), reactor temperature (T_R), and flow rate (Q_R) of the reaction mixture on particle production and characteristics was also investigated. Precursor vapor pressure was controlled by variation of saturator temperature (T_S) and vapor pressure was calculated from the equation (Nasibulin *et al.*, 2001):

$$\log P_{\text{CuAA}} (\text{kPa}) = 7.641 - \frac{4170.7}{T_s (\text{K})}. \quad (4)$$

The particle production was monitored by scanning mobility particle sizer (SMPS), consisting of TSI model 3080 electrostatic classifier (EC) and TSI model 3025 condensation particle counter (CPC). Morphology of particles was studied by SEM/TEM (JEOL 2000) and HRTEM (JEOL 3010), crystallinity by HRTEM, SAED (JEOL 2000 and/or JEOL 3010) and XRD (Philips X'Pert APD), and chemical composition (copper to oxygen ratio) by EDS (Thermo Noran D6823) connected to SEM (Hitachi S-4700). Samples for particle characterization were deposited onto carbon coated Ni grids and Sterlitech Ag filters.

RESULTS

At 400°C significant and reproducible particle production was achieved only by oxidation of CuAA. At 450 and 500°C the particle production was in progress with all three decomposition processes. Generally, in the range of investigated experimental conditions, mean particle size and number concentration increase with increasing T_R , c_{CuAA} and Q_R . The influence of T_R and T_S on particle production is shown in Fig's. 2 and 3.

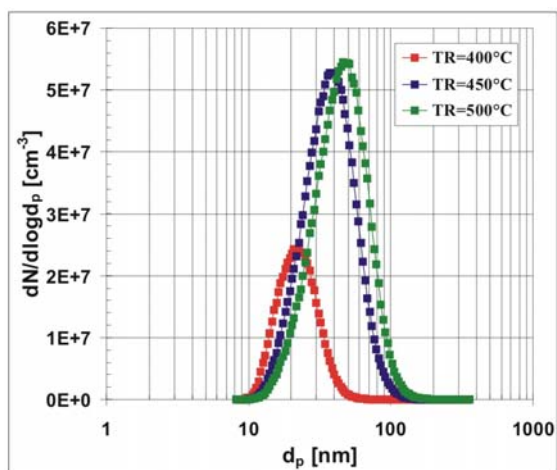


Fig. 2 Influence of T_R on PSD's at $T_S=160^\circ\text{C}$, $Q_R=600 \text{ cm}^3/\text{min}$, $P_{\text{CuAA}}=1.03 \text{ Pa}$, $c_0=10.5 \text{ vol. \%}$, oxidation.

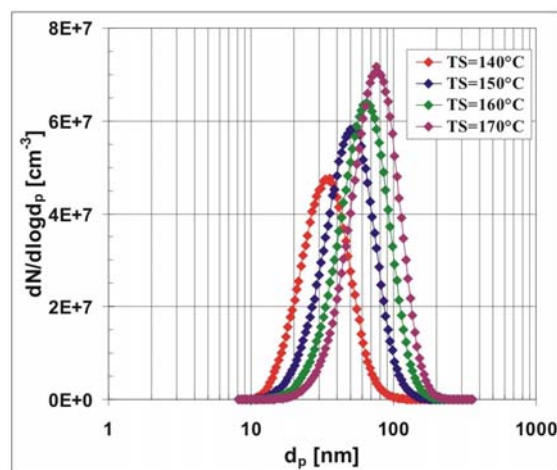


Fig. 3 Influence of T_S on PSD's at $T_R=500^\circ\text{C}$, $Q_R=600 \text{ cm}^3/\text{min}$, $Q_{\text{CF}}=60 \%$ Q_R , $c_0=0$, pyrolysis.

Morphology of particles can be seen on TEM images in Fig's 4 – 7. Particles prepared by thermal (Fig. 4) and hydrothermal (Fig's 5 and 6) decomposition have rather similar morphology: clusters or aggregates of very small spherical cores (cca 10 nm) encased in rather formless shell. By oxidation process (Fig. 7), chains or clusters of well defined spherical (typically) primary particles were obtained.

Also crystallinity depends on the technique of the precursor decomposition. Cubic Cu_2O was detected as main crystalline phase by electron diffraction in the samples prepared by pyrolysis (Fig. 4) and hydrolysis (Fig. 5). Presence of cubic Cu_2O was also confirmed by HRTEM as lattice images of cubic Cu_2O with interplanar spacing $d_{(111)} = 2.4 \text{ \AA}$ (Fig's 8 and 9). In the particles prepared by oxidation, the main portion of crystalline structure is clearly CuO (Fig. 7 and Table 1). By XRD, presence of CuO

(PDF ICDD 05-0661) was detected in the sample prepared by oxidation. Summary of detected crystalline phases is shown in Table. 1.

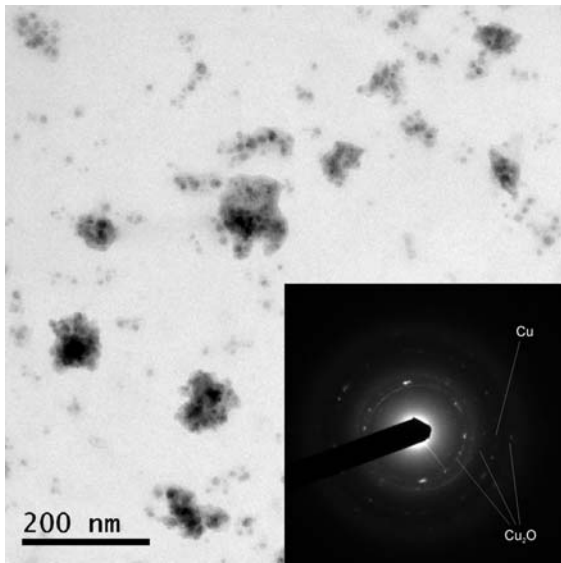


Fig. 4 HRTEM images and SAED pattern of the sample CuAA1. $T_R=500^\circ\text{C}$, $T_S=140^\circ\text{C}$, $Q_R=600\text{ cm}^3/\text{min}$, pyrolysis.

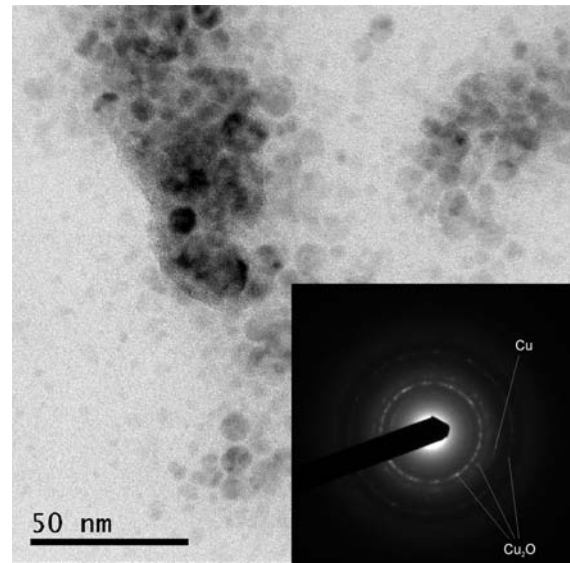


Fig. 5 HRTEM images and SAED pattern of the sample CuAA4, $T_R=500^\circ\text{C}$, $T_S=150^\circ\text{C}$, $Q_R=600\text{ cm}^3/\text{min}$, hydrolysis.

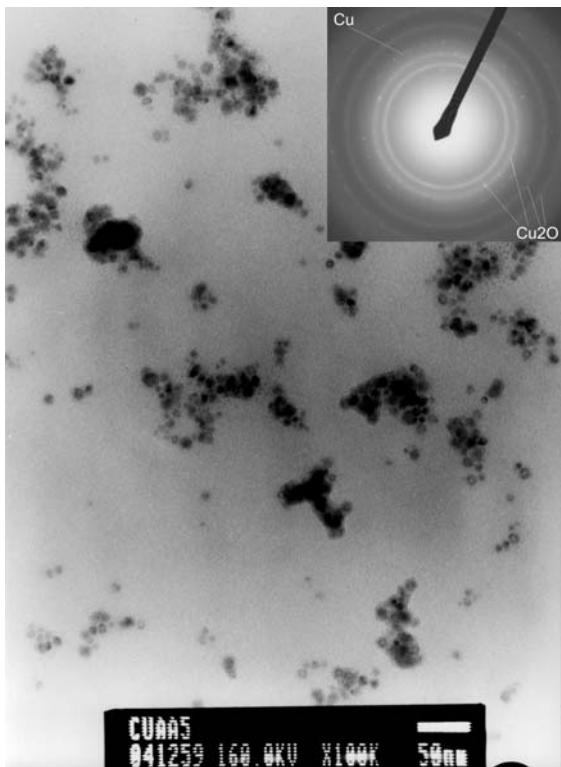


Fig. 6 Bright field TEM image and SAED pattern of the sample CuAA5. $T_R=500^\circ\text{C}$, $T_S=170^\circ\text{C}$, $Q_R=000\text{ cm}^3/\text{min}$, hydrolysis.



Fig. 7 Bright field TEM image and SAED pattern of the sample CuAA7. $T_R=500^\circ\text{C}$, $T_S=160^\circ\text{C}$, $Q_R=600\text{ cm}^3/\text{min}$, oxidation.

Table 1 Crystalline structure as a function of decomposition process. D – dominant phase, M – minor phase, T – traces, N – not detected.

Process	Cu	Cu ₂ O	CuO
Pyrolysis	M	D	N
Hydrolysis	M	D	T
Oxidation	N	M	D

Composition in the form of O/Cu ratio (atomic %) was quantified by EDS and in the samples prepared by pyrolysis, hydrolysis and oxidation was as follows: 0.67, 0.51 and 0.90. The second value is very close to stoichiometry of Cu₂O (hydrolysis) and the third to that one of CuO (oxidation).

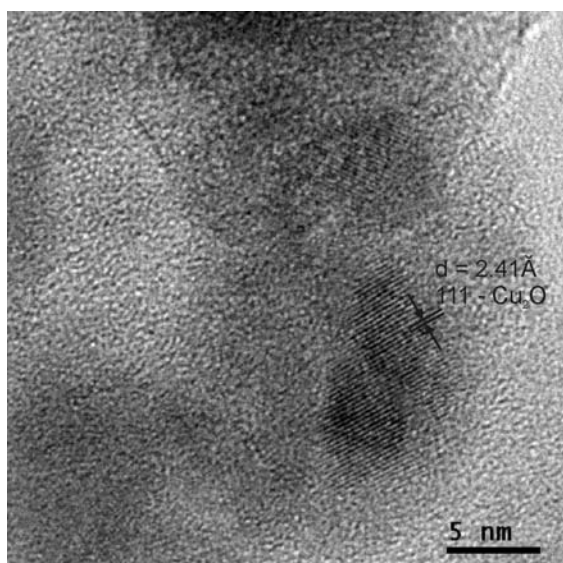


Fig. 8 HRTEM image of the sample CuAA1. $T_R=500^\circ\text{C}$, $T_S=140^\circ\text{C}$, $Q_R=600\text{ cm}^3/\text{min}$, pyrolysis.

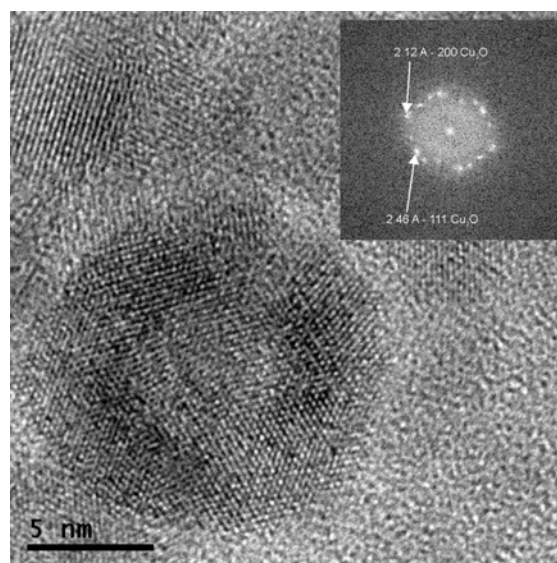


Fig. 9 HRTEM image of the sample CuAA4, $T_R=500^\circ\text{C}$, $T_S=150^\circ\text{C}$, $Q_R=600\text{ cm}^3/\text{min}$, hydrolysis.

CONCLUSIONS

Nanoparticle production was observed at 400°C and above by oxidation of CuAA and at 450°C and above by pyrolysis and hydrolysis of CuAA. Particles synthesized by pyrolysis and hydrolysis have similar morphology and crystallinity, while those prepared by oxidation are different in both and also in composition. Dominant crystalline structure in the particles prepared by pyrolysis, hydrolysis and reduction are Cu₂O, Cu₂O, and CuO, respectively. Metallic Cu was detected as a minor fraction in the samples prepared by pyrolysis and hydrolysis.

ACKNOWLEDGEMENTS

This work was supported by the Grant Agency of the CR No. 104/07/1093. Part of TEM analyses was performed by Doc. Bohumil Smola, Faculty of Mathematics and Physics, Charles University, Prague, EDS analyses by Doc. Václav Hulínský, Institute of Chemical Technology, Prague, and XRD analyses by Jiří Dobrovolný, Geological Institute AS CR, Prague.

REFERENCES

Nasibulin, A. G., Ahonen, P., Richard, O., Kauppinen, E. I., Altman, I. S. (2001). *J. Nanoparticle Res.*, 3, 385-400.

SLOŽENÍ FRAKCE PM_{2,5} V SUCHDOLE V ROCE 2006

J. SCHWARZ¹, L. ŠTEFANCOVÁ¹, J. NOVÁK², R. POKORNÝ², J. SMOLÍK¹

¹Ústav chemických procesů, AV ČR, Rozvojová 135, 165 02, Praha, Česká republika

²Český hydrometeorologický ústav, Na Šabatce 17, 143 06 Praha, Česká republika

Klíčová slova: městský aerosol, chemické složení, uhlíkaté částice, PM_{2.5},

EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

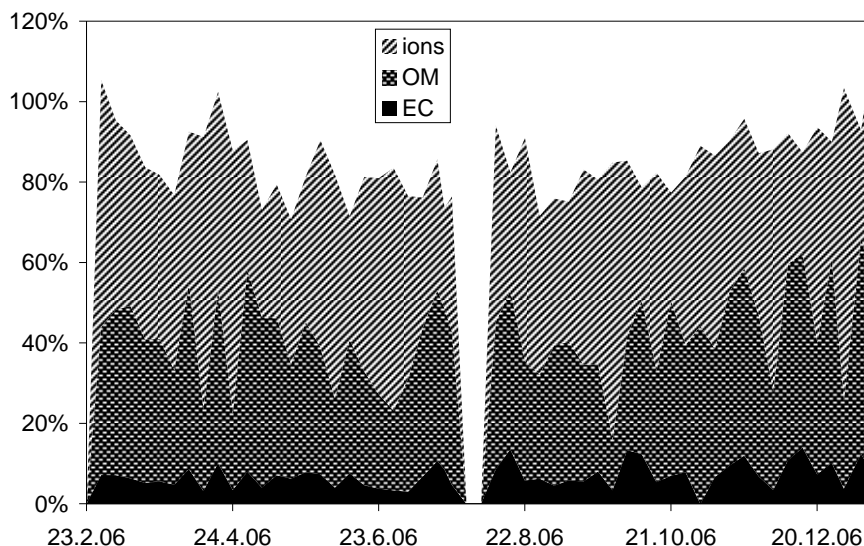
Bylo studováno složení frakcí PM₁₀, PM_{2,5}, a PM₁ městského aerosolu v Praze Suchdole během roku 2006. Cílem práce bylo získat více poznatků o podílu sekundárních aerosolů ve frakci PM₁₀.

Vzorky částic atmosférických aerosolů byly odebírány na střeše provozní haly Ústavu chemických procesů (ÚChP) ve výšce 12m nad zemí tj . 285m nad hladinou moře. Areál ÚChP je situován na SZ okraji Prahy na horní hraně svahu nad údolím Prahy. PM₁₀, PM_{2,5} a PM₁ byly odebírány 24 hodin každý 6. den. K odběru částic bylo použito odběrových hlav PM₁₀ a PM_{2,5} of fy Leckel (Německo) a cyklonové odběrové hlavy PM₁ fy URG (USA) při průtoku 1 m³/hod. Celkový objem vzduchu, který protekl přes filtry byl měřen plynovými hodinami umístěnými za odběrovými membránovými pumpami. Jako filtrační medium byly použity teflonové filtry Zefluor (póry 2 μm, průměr 47 mm, Pall, USA). Paralelně s těmito odběry byla pomocí odběrového zařízení Leckel LVS3 s odběrovou hlavou PM_{2,5} odebírána tato frakce na křemenné filtry (QMA Whatmann). Zde bylo použito schema odběrů se dvěma křemennými filtry v serii (QBQ). Tato metoda se používá pro odhad množství organických látek v plynné fázi adsorbovaných na předním křemenném filtru. Meteorologická data měřená ČHMÚ v aerálu ÚChP byla použita ke sledování meteorologických podmínek na atmosférický aerosol. Hmotnost aerosolových částic odebraných na filtry byla stanovena vážením filtru před a po odběru pomocí vah Sartorius s citlivostí 1 μg. Měřicí kampaň byla zahájena 23. února 2006 a skončila v lednu 2007.

VÝSLEDKY

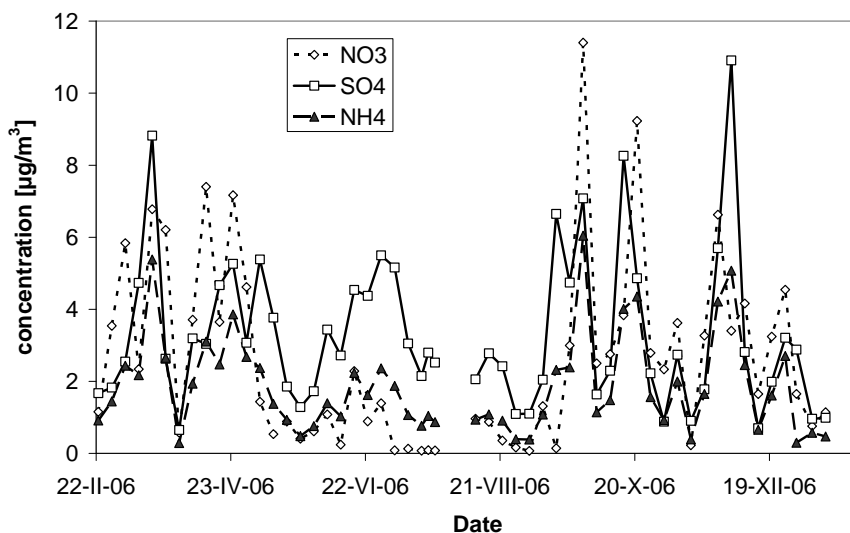
Tento příspěvek je zaměřen na výsledky chemického složení frakce PM_{2,5}. Vzorky odebrané na teflonové filtry byly analyzovány pomocí iontové chromatografie (IC). Pro analýzu aniontů byla použita kolona Transgenomic IC Sep AN300 150x5,5 mm, pro analýzu kationtů kolona Alltech universal cation 7μm 100x4,6 mm. Vodivostní detekce byla provedena vodivostním detektorem Shodex CD-5. Z aniontů byly analyzovány fluoridy F⁻, chloridy Cl⁻, dusitany NO₂⁻, dusičnany NO₃⁻, a sírany SO₄²⁻ a ionty Na⁺, NH₄⁺, K⁺, Zn²⁺, Mg²⁺ a Ca²⁺ z kationtů. Bromidy a dihydrogen fosforečnany byly převážně pod detekčním limitem.

Křemenné filtry byly analyzovány pomocí TOT metody na obsah organického a elementárního uhlíku na přístroji firmy Sunset (USA) v centrálních laboratořích ČHMÚ. Teplotní protokol použitý při analýze byl NIOSH 5040. Obsah organického uhlíku (OC) v aerosolu byl stanoven jako rozdíl mezi celkovým organickým uhlíkem stanoveným na předním filtru (OC1) a organickým uhlíkem stanoveným na zadním filtru (OC2). PM_{2.5} hmotnostní data z teflonových filtrů byla použita jako referenční pro výpočet podílu analyzovaných složek na celkové hmotnosti částic, který je zobrazen na obr. 1.



Obr. 1.: Kumulativní podíl hlavních složek PM2.5 zjištěných pomocí IC a analýzy obsahu organického a elementárního uhlíku. OM představuje podíl celkové organické hmoty vypočtený z obsahu OC vynásobením empirickou konstantou 1,6.

Podíl analyzovaných složek vyšší než 100% může být, kromě analytických chyb, spojen s empirickou konstantou 1,6, která byla použita pro výpočet podílu celkové organické hmoty (OM) z podílu organického uhlíku. Zdá se že celkový analyzovaný podíl je závislý na roční době a je možné, že podíl výše oxidovaných organických sloučenin je v zimě nižší a tudíž by pravděpodobně měla být také hodnota přepočítávací konstanty nižší.



Obr.. 2.: Koncentrace SO_4^{2-} , NO_3^- , a NH_4^+ během roku.

Sezónní závislost koncentrací nejvýznamějších iontů zastoupených ve frakci PM2.5 je ukázán na obr 2. Velmi nízké koncentrace dusičnanů v létě jsou spojeny s disociací dusičnanu amonného při vyšších teplotách.

Tato práce byla sponzorována grantem MF CZ 0049 z Norska v rámci Norských finančních mechanismů.

HETEROGENEOUS PARTICLES IN STEAM TURBINES: MEASUREMENTS AT POWER PLANT PRUNĚŘOV II AND FURTHER DEVELOPMENT OF MEASURING METHODS

J. HRUBÝ¹, M. KOLOVRATNÍK^{1,2}, V. ŽDÍMAL³, I. JIŘÍČEK⁴, O. BARTOŠ², P. MORAVEC³

¹Institute of Thermomechanics AS CR, v.v.i, Prague, Czech Republic

²Dept. of Fluid Dynamics and Power Engineering, Czech Technical University in Prague, Czech Rep.

³Institute of Chemical Process Fundamentals AS CR, v.v.i., Prague, Czech Republic

⁴Institute of Chemical Technology, Prague, Czech Republic

Keywords: Superheated steam, Heterogeneous nucleation, Ultra-fine aerosols, Expansion chamber

INTRODUCTION

The form in which various impurities and admixtures are transported in steam circuits of power plants is a missing piece of knowledge needed to fully understand the processes of liquid phase formation in the low-pressure stages of steam turbines and, consequently, to model these processes and suggest modifications of turbine operation and design. The goal of such modifications is to enhance the efficiency, reliability and lifetime of steam turbines, resulting in improving the overall economical and environmental performance of fossil or nuclear power plants.

The existence of heterogeneous particles in the superheated steam has been proven by the present team (Hrubý et al., 2007) using an original sampling device, that allowed us to use a standard aerosol instrumentation to characterize these particles. The typical size range of these particles was found to be 1–100 nm.

The sampling technique was developed in collaboration of the Czech Technical University in Prague, Department of Fluid Dynamics and Power Engineering, the Institute of Thermomechanics AS CR, and the Institute of Chemical Process Fundamentals AS CR. The measurements reported here have been performed by the same team. Condensed steam samples were collected and analyzed at the Institute of Chemical Technology in Prague. We also report on development of an expansion chamber to indicate extremely small particles down to 1 nm. This development is motivated by the suspicion that particles smaller than 3 nm (present sensitivity threshold of the condensation particle counter) exist in large quantities in the steam circuits.

METHODS

The sampling device was described in some details earlier by Hrubý et al. (2007) and the aerosol instrumentation was discussed by Moravec et al. (2006). In short, the superheated steam is diluted with dry nitrogen gas in the sampling probe inserted into the steam turbine or connecting pipes. Dilution occurs at temperature and pressure of the steam. A steam-gas mixture is continuously withdrawn from the machinery and outside pressure and temperature of the mixture are reduced to room values. The dilution is such that condensation is prevented during the temperature reduction.

Number concentrations of the heterogeneous particles carried in the mixture of nitrogen and steam at the outlet of the sampling device have been determined using a condensation particle counter (CPC 3022, TSI Inc.), with the effective size range 7 to 1000 nm, and an ultrafine condensation particle counter (UCPC 3025, TSI Inc.) with the size range 3 to 1000 nm. Size distributions of particles were determined using a Scanning Mobility Particle Sizer (SMPS 3936N, TSI Inc.), consisting of an electrostatic classifier EC 3080 provided with a differential mobility analyzer DMA 3085, and of the above-mentioned UCPC 3025.

The nitrogen used was commercial grade 5.2 (Air Products, s.r.o.) further filtered using an ultra-fine particulate filter (Balston, AAQ grade). No particles were detected in the filtered N₂. Samples of condensed steam were collected simultaneously and from the same sampling port as the non-condensed steam-gas sample for heterogeneous particle measurements. On-line pH and

conductivity measurements of condensed steam samples were performed using a portable device (inoLab pH/Cond Level 1, Germany) and katex filter. Collected samples were analyzed for presence of anions (ICS 1000 Ion Chromatography System, Dionex, USA) and alkali metals (AtomicAdsorption Spectrometer SpectrAA 220, Varian).

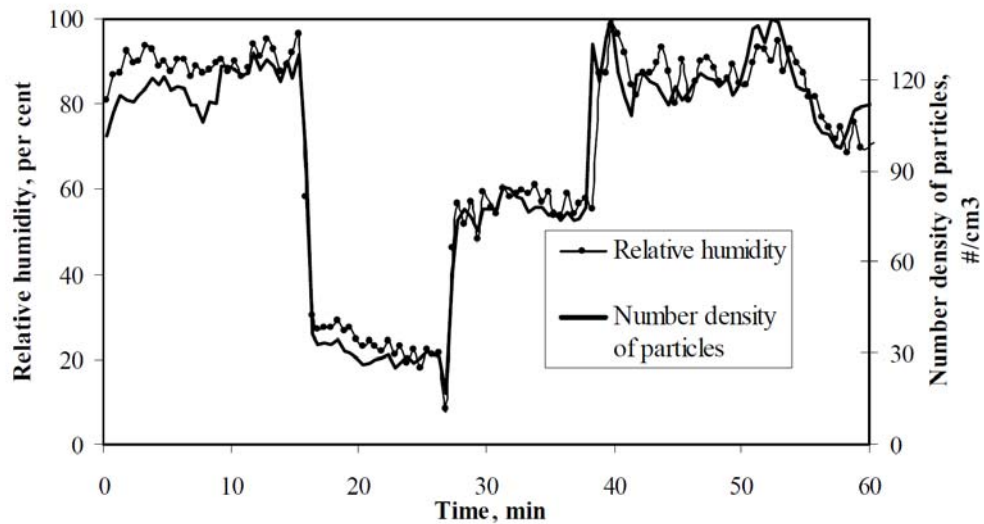


Figure 1: Direct experimental data – courses of relative humidity and number density of particles in the steam-gas sample

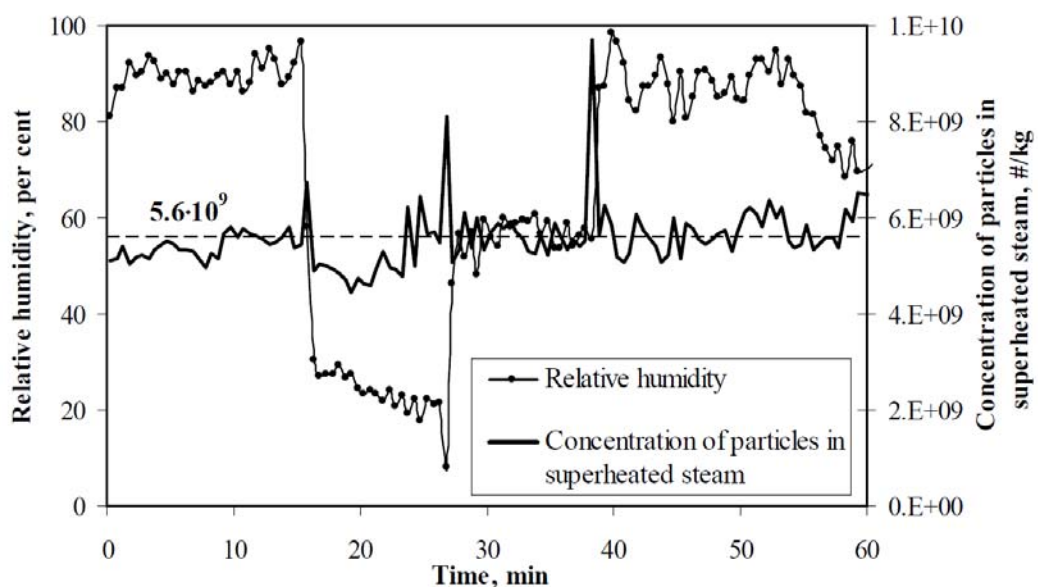


Figure 2: Evaluated concentration of particles. Test of influence of relative humidity on evaluated results.

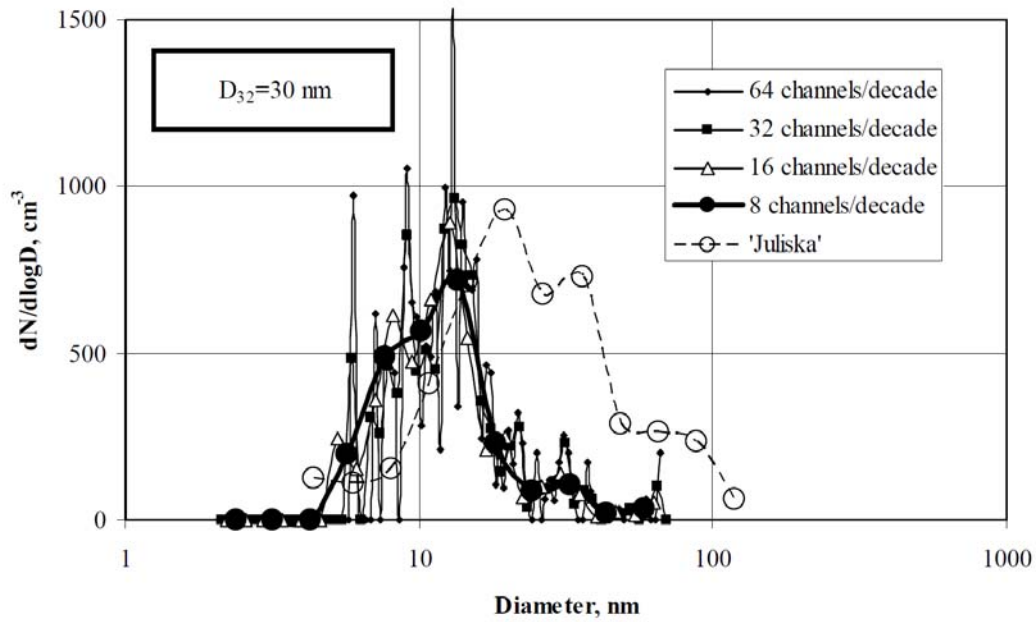


Figure 3: Size distribution of indicated heterogeneous particles. Measurements at Prunéřov II in comparison with earlier laboratory results.

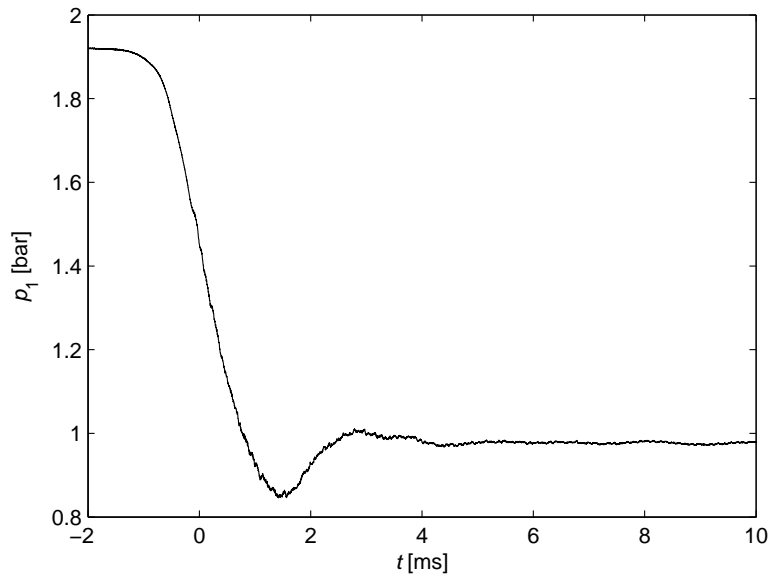


Figure 4: A sub-millisecond nucleation pulse produced with the prototype expansion chamber.

RESULTS OF MEASUREMENTS

The parameters of sampled steam at Prunéřov II power plant were as follows. Temperature 161°C, pressure 145 kPa, conductivity 1.4-1.6 $\mu\text{S}/\text{cm}$, pH 8.75-8.81, chlorides 68 ppb, sulfates 56 ppb.

The course of raw data obtained using the sampling unit is shown in Figure 1. During the measurements the dilution ratio was re-adjusted manually to various levels. Consequently, both the humidity and the number concentration of particles in the steam-gas mixture varied. Proportionality of these variations is an important test of the validity of the measurement. Figure 2 shows course of the

evaluated number of heterogeneous particles per kilogram of steam. The figure also shows the course of humidity. The fact that the evaluated result is independent of the humidity of the sample validates the results. Particle number was at a stable level of $5.6 \times 10^9 \text{ kg}^{-1}$ during the measurements. Figure 3 shows the size distribution of the particles obtained with the Scanning Mobility Particle Sizer. The size distribution yielded Sauter diameter of 30 nm.

DEVELOPMENT OF AN EXPANSION CHAMBER

The present instrumentation enables measurement of particles down to 3 nm. To enable measurement of even smaller particles – down to 1 nm – development of an expansion chamber was initiated in collaboration of the Institute of Thermomechanics and the Czech Technical University. A prototype chamber has been constructed. The chamber produces the so called nucleation pulse. The nucleation pulse technique became popular with homogeneous nucleation measurements, cf. Strey et al. (1994). However, it may also be advantageous for application of heterogeneous nucleation to particle counting and sizing. An original mechanism allows a very fast expansion ($\sim 2 \text{ ms}$) of a relatively large volume ($\sim 100 \text{ cm}^3$) of gas (in comparison with about 25 cm^3 and $\sim 6 \text{ ms}$ of Strey et al. (1994)). The speed of the expansion and the effective duration of the nucleation pulse $\sim 0.5 \text{ ms}$ are close to parameters of the expansion wave tube. On the other hand, the relatively large volume will provide sufficient time for condensational growth of particles up to micrometer size, when they can be detected optically. The chamber retains small dimensions and it can be made a heart of a mobile particle counting and sizing (by variable supersaturation) device.

CONCLUSIONS

The measurements of heterogeneous particles at Prunéřov II power plant showed 5.6×10^9 particles per kilogram of superheated steam. The size of the particles is characterized by Sauter diameter 30 nm. Approximate mass balance based on the chemistry found in the condensed samples on one hand and the mass accumulated in the measured size distribution shows that detected particles carry only a fraction of the impurities. Based on this fact a hypothesis was raised that a significant portion of low-volatile chemicals is in form of particles smaller than the present detection threshold of 3 nm. In order to overcome this limitation, an expansion chamber is being developed for particle counting through heterogeneous nucleation. Parameters of the prototype chamber are promising.

ACKNOWLEDGEMENTS

This work was supported by the Research Plan of the Institute of Thermomechanics No. AV0Z20760514.

REFERENCES

- Hrubý J., Kolovratník M., Ždímal V., Jiříček I., Bartoš O., Moravec P. (2007). Determination of the heterogeneous nuclei in the superheated steam using a new sampling technique. In: Turbomachinery Fluid Dynamics and Thermodynamics. Athens, 2007, 861-866.
- Moravec P., Kolovratník M., Hrubý J., Jiříček I., Bartoš O., Ždímal V. (2006). On-Line Counting and Size Analysis of Heterogeneous Nuclei in Superheated Steam. In: Report Series in Aerosol Science 83, Helsinki: FAAR, 2006, 259-260.
- Strey R., Wagner P.E., Viisanen Y.: The Problem of Measuring Homogeneous Nucleation Rates and the Molecular Contents of Nuclei: Progress in the Form of Nucleation Pulse Measurements. *J. Chem. Phys.* **98**, 7748-7758 (1994)

POUŽITÍ CYKLÓNU JAKO TŘÍDIČE PM₁₀ U MĚŘENÍ EMISÍ U SUCHÉHO VZDUCHU A U SPALOVÁNÍ UHLÍ

J.HEMERKA, M.BRANIŠ, P.VYBÍRAL, A.HRUŠKA

Ústav techniky prostředí, Fakulta strojní ČVUT v Praze

Klíčová slova: měření emisí, PM₁₀, cyklónový třídič, spalování uhlí

ÚVOD

Jako součást řešení výzkumného záměru Technika životního prostředí č. MSM6840770011 na Ústavu techniky prostředí Fakulty strojní ČVUT v Praze byl vyvinut cyklónový třídič frakcí částic PM₁₀ pro měření emisí. Tento vývoj reaguje na naléhavou potřebu z praxe, kdy při měření emisí tuhých znečišťujících látek schází údaj o vzájemném hmotnostním podílu frakcí PM_{2,5}, PM₁₀ a TSP u typických zdrojů znečišťování.

Cílem prací bylo vyvinout cyklónový třídič, který by třídil dle požadavků definice frakce PM₁₀ v reálném rozmezí odsávaných objemových průtoků u emisních měření 2 až 6 m³/h a teplot plynu 0 až 200 °C.

Výsledkem vývoje je cyklón ϕ D = 78 mm, jehož hlavní rozměry byly navrženy na základě geometrické podobnosti od cyklónu typu SRI-I a jeho odlučovací schopnosti byly experimentálně ověřeny.

OVĚŘOVACÍ ZKOUŠKY

Na prašné zkušební trati byla experimentálně stanovena závislost změny odlučovacích schopností cyklónu, vyjádřených hodnotou meze odlučivosti $a_{1,m}$ (aerodynamická velikost částice) na objemovém průtoku vzduchu V v rozmezí objemových průtoků 2 až 6 m³/h. Tato závislost byla zobecněna ve formě kritériální závislosti $Stk_m = f(Re)$

$$Stk_m = 0,00032 + 237 \cdot Re^{-2,0074} \quad (1)$$

Vyjádříme-li u kritérií Stk_m a Re rychlosti v cyklónu pomocí objemového průtoku V (m³/s) a Stk_m vyjádříme pomocí meze odlučivosti $a_{1,m}$, přejde kritériální závislost (1) do tvaru

$$\frac{4V}{\pi D^3} \frac{a_{1,m}^2 1000}{18\eta} = 0,00032 + 237 \left(\frac{4V\rho}{\pi D\eta} \right)^{-2,0074} \quad (2)$$

Ve vztahu (2) značí V objemový průtok plynu cyklónem v (m³/s), ρ (kg/m³) hustotu plynu a η (Pa.s) dynamickou viskozitu plynu. Obě veličiny ρ a η jsou obecně závislé na složení plynu, hustota ρ je dále závislá na stavových veličinách (teplota a tlak) a dynamická viskozita η je funkcí teploty.

POUŽITÍ CYKLÓNU JAKO TŘÍDIČ PM₁₀

Rozbor kritériální závislosti (2) nám umožňuje odpovědět na otázku, jaký objemový průtok cyklónem je nutno nastavit, aby při dané teplotě cyklón třídil podle požadavků na třídič PM₁₀.

U prvního zpracování výsledků budeme předpokládat, že plyn je suchý vzduch a použijeme běžných vztahů pro vyjádření závislosti $\rho = f(p,t)$ a $\eta = f(t)$. Výpočet provedeme pro standardní tlak 98 kPa. Zjištěnou závislost $V = f(t)$ pro suchý vzduch lze vyjádřit vztahem

$$V = 7 \cdot 10^{-6} t^2 + 0,012 t + 2,61 \quad (3)$$

kde V je z praktických důvodů vyjádřeno v (m³/h).

Pro jiný plyn než suchý vzduch se použitelnost cyklónu jako třídiče PM₁₀ liší od vztahu (3) a lze jej odvodit analogickým postupem jako u suchého vzduchu z kritériálního vztahu (2) podle konkrétních závislostí hustoty ρ a dynamické viskozity η na složení a stavu plynu.

Zásadní význam má použití cyklónu u spalovacích stacionárních zdrojů, které v ČR tvoří převážnou část emisí tuhých částic. Pozornost byla proto zaměřena na spaliny ze spalování hnědého a černého uhlí.

U spalovacích zdrojů se při výpočtu kotlů pracuje s kinematickou viskozitou ν (m²/s), takže u kritériálního vztah (2) lze u Stk_m místo dynamické viskozity η s výhodou použít veličin ν a ρ a Re lze přímo vyjádřit kinematickou viskozitou ν .

U stanovení hustoty spalin ρ (kg/m³) lze využít známého faktu, že hustota suchých spalin za normálních podmínek závisí zejména na přebytku spalovacího vzduchu α (1), který se zobrazí v hodnotě skutečného obsahu CO₂ ve spalinách a méně záleží na složení paliva. Zjednodušený výpočet hustoty spalin je proto založen na hodnotě skutečného obsahu CO₂ ve spalinách a rozlišuje se, zda se jedná o spalování hnědého nebo černého uhlí.

Kinematickou viskozitu spalin ν (m²/s) lze dle [1] stanovit z teplotní závislosti pro spaliny středního složení (objemový podíl vodní páry ve spalinách $\omega_p = 0,11$ a objemový podíl CO₂ ve spalinách 0,13) a korekčního součinitele, který závisí na skutečné hodnotě objemu vodní páry ve spalinách a teplotě spalin.

Stanovení závislosti objemového průtoku vzorku spalin V na teplotě spalin t , pro kterou je možné při spalování hnědého nebo černého uhlí použít cyklón při zvoleném tlaku p (Pa) jako třídič PM₁₀, je provedeno ve formě autorizovaného software.

Jako příklad výpočtu je zde uveden výpočet spalin při spalování H.U. při tlaku $p = 98$ kPa, $\omega_p = 0,12$, $\alpha = 1,4$. Výsledná závislost $V = f(t)$ je ve formě polynomu 2. stupně dána vztahem

$$\dot{V} = 5 \cdot 10^{-6} \cdot t^2 + 0,0109 \cdot t + 2,2483 \quad (4)$$

U ostatních případů spalování hnědého a černého uhlí vychází podobná závislost $V = f(t)$.

ZÁVĚR

Z rozboru kritériálního vztahu $Stk_m = f(Re)$ vyplývá, že jak pro suchý vzduch, tak pro spaliny ze spalování hnědého nebo černého uhlí, lze cyklón průměru $D = 78$ mm použít v rozmezí běžných teplot u emisních měření a běžných průtoků odsávaného vzorku jako třídič PM₁₀.

U suchého vzduchu se požadovaný průtok vzduchu cyklónem V zvyšuje z hodnoty 2,6 m³/h při teplotě 0 °C na 5,3 m³/h při 200 °C, u příkladu spalování H.U. se průtok V zvyšuje z hodnoty 2,25 m³/h při teplotě 0 °C na 4,7 m³/h při 200 °C. Konkrétní hodnotu objemového průtoku odsávaného vzorku pro daný případ spalování je možno stanovit s využitím autorizovaného software, vytvořeného na našem pracovišti.

PODĚKOVÁNÍ

Příspěvek vzniknul jako součást řešení výzkumného záměru Technika životního prostředí č. MSM6840770011

LITERATURA

[1] Dlouhý, T.: Výpočty kotlů a spalovacích výměníků, Vydavatelství ČVUT, Praha, 1999

EFFECT OF OPERATING CONDITIONS ON THE EFFECT OF VEGETABLE OIL AS DIESEL ENGINE FUEL ON EXHAUST EMISSIONS OF FINE PARTICULATE MATTER

M. VOJTÍŠEK, J. BLAŽEK, L. MOC, J. MAREŠ, M. PECHOUT, T. HLAVENKA

Department of Vehicles and Engines, Technical University of Liberec, Liberec, Czech Republic

Keywords: Diesel particulate matter, vegetable oil, biofuels, vehicle emissions

INTRODUCTION

Despite vegetable oil being a popular alternative fuel for diesel engines, the impact of its use on exhaust emissions of particulate matter is still not well characterized. The results of a small number of studies available range from moderate decreases to significant increases in emissions of particulate matter (1,2). Even with careful comparison of relative PM emissions on each fuel on the same engine during the same operating conditions, large variances in results can be observed. Previous studies done on highway vehicles suggest that the reduction in particulate matter emissions due to vegetable oil occurs primarily during highway and freeway driving, while the increases are correlated with low-speed urban driving and notably extended idling (2). This study seeks to elucidate the effects of the engine operating conditions on the differences in the emissions of particulate matter between operation on diesel fuel and on fuel-grade heated rapeseed oil. Particular attention was paid to low-speed, low-load operation, typical for urban driving but generally underrepresented in standard emissions tests.

METHODS

The experimental work was carried on a Zetor 1505 four-cylinder turbocharged direct injection diesel engine with a mechanically controlled Motorpal injection pump. The engine has a bore of 105 mm, stroke of 120 mm, displacement of 4.16 liters and rated power of 90 kW. This engine was operated alternately on highway diesel fuel (EN 590) and fuel-grade (DIN V 51605) rapeseed oil, which was heated with engine coolant to 70-90 C at the fuel injection pump inlet. Operating points (each point defined as combination of engine rpm and torque) were selected from standard emissions certification test protocols (ISO 8178, C1 and C2 weighings) with supplemental points at lower rpm and loads. Particulate matter emissions were measured using three methods: Standard gravimetric analysis of particulate matter collected from an exhaust sample from a partial flow dilution tunnel onto filters with one filter pair (PallFlex 7212) per operating point; online measurement with a semi-condensing integrating forward laser beam scattering detector carried on a sample of undiluted exhaust; and online measurements with a measuring ionization chamber extracting sample from an improvised full-flow dilution tunnel. The collection of the sample onto the filters occurred for last five minutes of each operating point.

RESULTS

The mean emissions of particulate matter were averaged over the last five minutes of each operating point for each of the three measurement methods. The emissions from rapeseed oil combustion were expressed relatively to the emissions while running on diesel fuel, and are plotted on bubble graphs in Figure 1, where the position of the bubble denotes engine rpm (horizontal) and torque (vertical), and the area of the bubble represents the relative increase (hollow bubbles) or decrease (solid bubbles) of emissions while running on rapeseed oil to those observed during operation on diesel fuel. The numerical value of this difference is shown next to the bubbles. Some operating points were repeated during the test sequence.

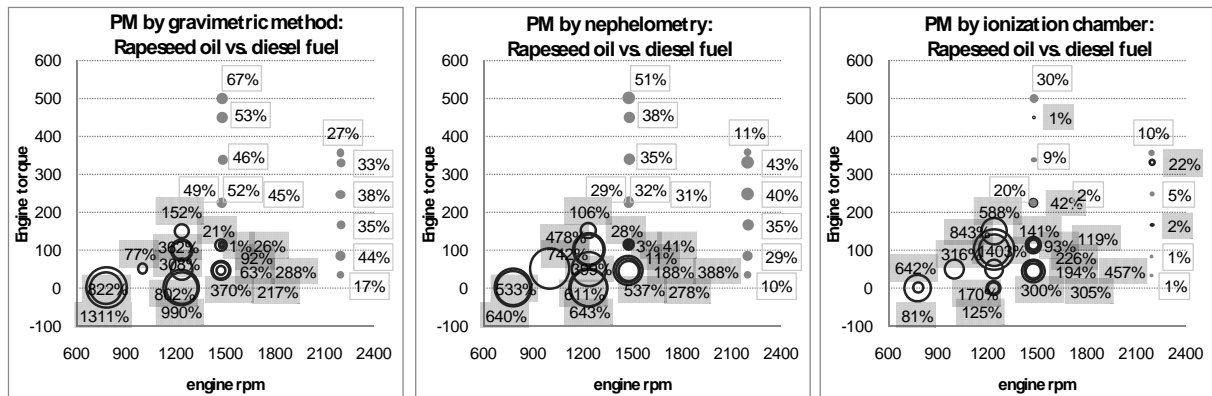


Figure 1: Particulate matter emissions from rapeseed oil operation as compared to operation on diesel fuel at the same conditions, as measured by three different measurement methods.

The results clearly show that operation on vegetable oil leads to a reduction in PM emissions at moderate to high speeds and loads, while low-speed, low-load operation results in an increase in PM emissions, up to an order of magnitude. Qualitative analysis of real-time data revealed that the emissions of particulate matter as well as gaseous pollutants are not steady, but gradually change over time, notably while running on vegetable oil. The effects of previous operating regimes appear to last for tens of minutes. This is also apparent from the averaged data: The emissions at most points were higher when these were preceded by low-speed, low-load operation, compared to the same operating point occurring after a period of high load operation. These effects were several times higher on rapeseed oil than on diesel fuel.

DISCUSSION

The results suggest that until the increases in PM emissions during low-speed, low-load operation are addressed, the use of vegetable oils should be limited to operation at moderate to higher engine speeds and loads. The trends were consistent for all three measurement methods. The lower reduction of PM measured by the ionization chamber, which tends to produce a response proportional to the total particle length rather than total particulate mass, suggests that the particles from vegetable oil combustion are somewhat smaller in size. The results also show the strong influence of prior operating regimes on PM emissions, something that must be carefully considered when running emissions tests on vegetable oil powered engines.

CONCLUSIONS

Laboratory tests on a turbodiesel tractor engine show that the effect of using heated rapeseed oil as a fuel on the emissions of particulate matter varies, with moderate decreases in PM emissions occurring at moderate to higher speeds and loads, while at low speeds and loads the PM emissions increase substantially. PM emissions from rapeseed oil combustion were strongly influenced by prior operating conditions of the engine; it is suggested that carefully chosen and consistent preconditioning is therefore essential for any emissions tests of vegetable oil powered engines.

ACKNOWLEDGEMENTS

This project was supported by the Czech Academy of Sciences grant no. 101/08/1717 - Optimization of combustion of vegetable oil in diesel engines.

REFERENCES

- Lance, D. and Andersson, J. (2004), Society of Automotive Engineers Technical Paper 2004-01-1881.
 Vojtíšek-Lom, M. (2007), Society of Automotive Engineers Technical Paper 2007-24-0129.

MĚŘENÍ KONCENTRACE AEROSOLOVÝCH ČÁSTIC V BAROKNÍM KNIHOVNÍM SÁLE NÁRODNÍ KNIHOVNY

L. DŽUMBOVÁ A J. SMOLÍK

Laboratoř chemie a fyziky aerosolů, Ústav chemických procesů AV ČR, v. v. i.

Klíčová slova: vnitřní prostředí, koncentrace aerosolu, koncentrace CO₂

ÚVOD

Aerosolové částice jsou jedním z polutantů ve vnějším (atmosféra) i vnitřním (např. pracoviště, byty, společenské místnosti, dopravní prostředky a pod.) prostředí. Vedle účinků na lidské zdraví, působí aerosolové částice negativně i na ekosystémy (vegetace, půda, vodní toky) a kulturní památky. Ve vnějším prostředí dochází zejména k depozici částic na povrchu budov a soch, ve vnitřním prostředí jde o depozici na uměleckých předmětech v muzeích a výstavních sálích a na povrchu knih a dokumentů v knihovnách a archivech. Škodlivé účinky aerosolových částic na umělecké předměty vystavené nebo uložené v muzeích, knihovnách a depozitářích jsou studovány v daleko menší míře než vliv plyných polutantů na výše uvedené předměty. Překvapivě málo je známo o chemickém složení částic ve vnitřním prostředí muzeí, knihoven a depozitářů. (Nazaroff a kol., 1993). Větší částice aerosolu deponované na površích předmětů mohou během manipulace a přemísťování předmětů způsobovat jejich mechanické poškození díky svým abrazivním účinkům. Jemné částice, které mohou být acidické i alkalické povahy, mohou vzhledem ke své velikosti pronikat až do vnitřku knih, kde vedle chemické degradace mohou způsobovat také navlhávání při změnách relativní vlhkosti (např. Bioletti a Goodhue, 2008, Hallet a kol., 2008, Thickett a Costa, 2008, Hatchfield, 2002, Nazaroff a kol., 1990a,b).

Cílem této práce bylo zjistit zda, případně do jaké míry, ovlivňují návštěvníci koncentrace aerosolových částic v Barokním knihovním sále, které se pak mohou deponovat na uložených knihách.

MĚŘENÍ

Měření probíhala kontinuálně v období 19. – 29. května 2008. K měření byly použity přístroje APS, model 3321 (Aerodynamic Particle Sizer, TSI, USA), DustTrak, model 8520 (TSI, USA) a Indoor Air Quality Monitor, model PS 32 (Sensotron, Polsko). Přístroje byly umístěny z pohledu bočních stěn ve středu místnosti ve vzdálenosti cca 8 m od prostoru přístupného pro návštěvníky na stolku o výšce cca 0,7 m. Přístroj APS měřil velikostní distribuci a početní koncentraci aerosolových částic (50 velikostních tříd s aerodynamickým průměrem v rozsahu 0,5 – 20 μm), přístroj DustTrak měřil hmotnostní koncentraci aerosolových částic frakce PM₁ a přístroj Indoor Air Quality Monitor měřil teplotu, relativní vlhkost a koncentraci CO₂. Perioda vzorkování všech přístrojů byla 3 min.

Abychom zjistili případný vliv vnějšího ovzduší, byly výsledky měření uvnitř porovnávány s daty z nejbližší stanice Automatizovaného Imisního Monitoringu (AIM), provozovaného Českým hydrometeorologickým ústavem na náměstí Republiky. Tato stanice měří (opět na jiném principu) hmotnostní koncentraci PM₁₀.

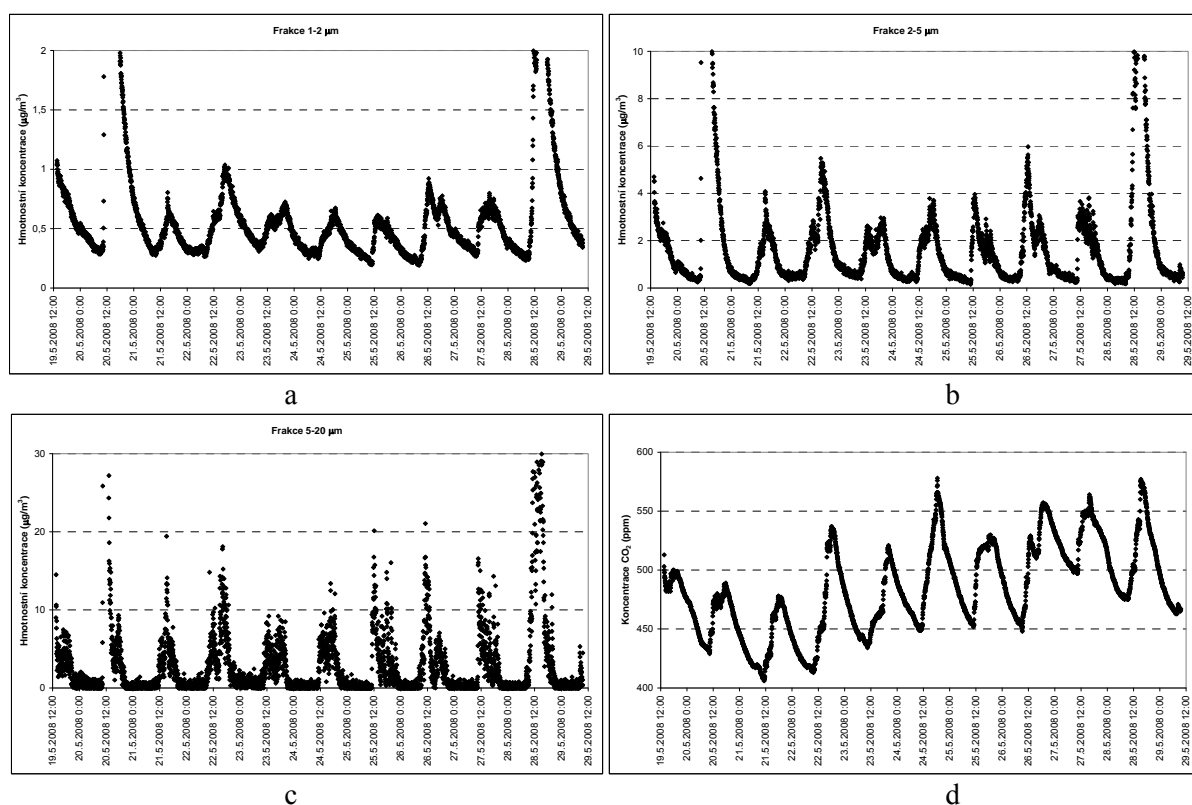
Prohlídky historických prostor (Zrcadlová kaple, Barokní knihovní sál a Astronomická věž) probíhaly ve dnech pondělí-čtvrtek od 10ti do 19ti hodin se začátkem každou hodinu a ve dnech pátek-neděle rovněž od 10ti do 19ti hodin se začátkem každou půlhodinu.

VÝSLEDKY

Výsledky měření počtu částic, měřené přístrojem APS byly rozděleny na čtyři velikostní frakce (≤ 1 μm, 1-2 μm, 2-5 μm a 5-20 μm) a přečteny na hmotnostní koncentrace (μg/m³). Přečten byl proveden za předpokladu, že daná velikostní frakce je reprezentována kulovou částicí s velikostí odpovídající střední hodnotě daného intervalu, která má specifickou hmotnost 1g/cm³. Tento přečten

samozřejmě neudává skutečnou hmotnostní koncentraci dané frakce, ale umožňuje porovnat jak se změni koncentrace během návštěv. Z časového průběhu koncentrace nejmenších částic ($\leq 1 \mu\text{m}$) lze usoudit, že přítomnost návštěvníků neměla na koncentraci těchto částic prakticky vliv a že tyto částice pravděpodobně pocházejí z venkovního ovzduší. Tento předpoklad bude ještě diskutován později. U ostatních velikostních frakcí a u oxidu uhličitého (Obr. 1a-d) se přítomnost návštěvníků výrazně projevovала periodickým nárůstem koncentrací začínajícím v časech odpovídajících začátku návštěvních hodin (okolo 10:00), s maximy koncentrací, dosaženými koncem návštěvních hodin (okolo 19:00), následovaných poklesem koncentrací k původním hodnotám. Z obrázků 1a-c je dále vidět, že s rostoucí velikostí částic klesá jejich koncentrace po dosažení maxima rychleji. To je způsobeno tím, že větší a tím hmotnější částice sedimentují rychleji. Z obrázku 1d ukazujícího koncentrace oxidu uhličitého, je vidět stejná periodičita. V tomto případě však byl pokles koncentrace CO_2 způsoben výměnou vzduchu s vnějším prostředím.

Vliv návštěvníků na koncentraci částic v Barokním knihovním sále byl zjištěn srovnáním střední hodnoty vypočtené z koncentrací naměřených v době bez prohlídek a střední hodnoty koncentrací měřených během prohlídek. Dvě výrazná maxima, pozorovaná 20.5 a 28.5., způsobená patrně jinou činností, nebyla do odhadu zahrnuta. Výsledky pro jednotlivé velikostní frakce jsou ukázány včetně průměrných denních maxim v Tabulce I. Z výsledků je zřejmé, že vlivem návštěv vzroste koncentrace aerosolových částic v průměru více než šestinásobně.



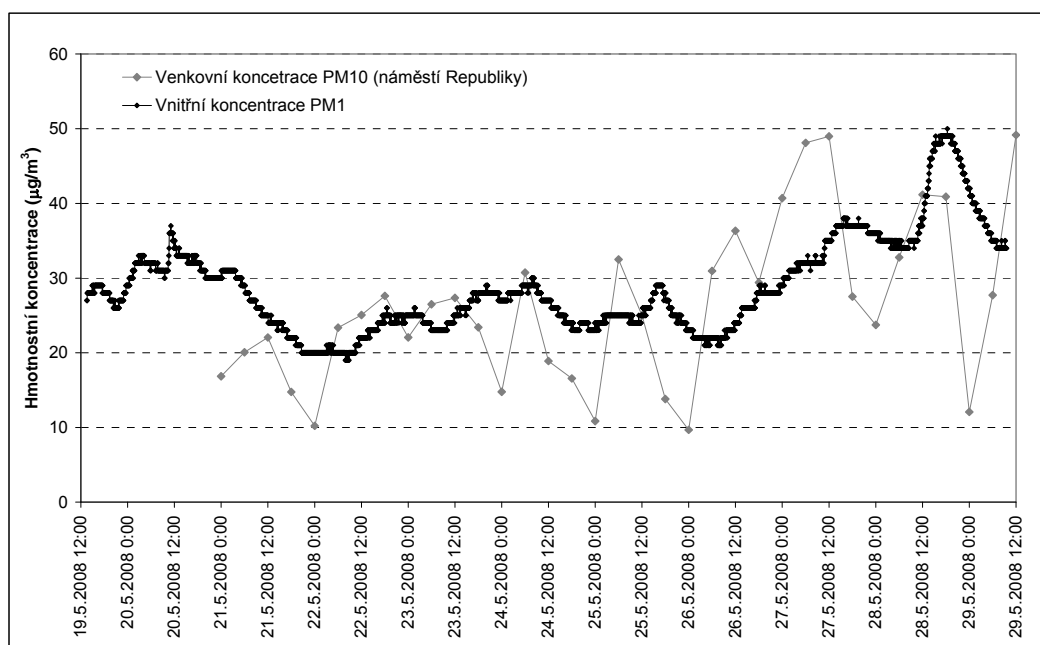
Obrázek 1: Průběh hmotnostních koncentrací jednotlivých velikostních frakcí (a, b, c) a koncentrace oxidu uhličitého (d) v Barokním knihovním sále.

V úvodu této části bylo zmíněno, že přítomnost návštěvníků neměla pozorovaný vliv na koncentrace submikronových částic. Je to zřejmě tím, že návštěvníci představují zdroj částic generovaných převážně mechanickými procesy (např. otěry), které produkují zpravidla hrubé částice. Některé studie ukazují, že 30-50% prachu na podlaze pochází z prachu přineseného na botách návštěvníků, kteří mohou být i zdrojem organických částic (Hatchfield, 2002). Jemné částice jsou zpravidla ve vnitřním prostředí produkovány chemickými a vysokoteplotními procesy (např. kouření, vaření, hoření svíčky a pod.), ke kterým samozřejmě v Barokním knihovním sále nedochází.

Tabulka I: Průměrné koncentrace jednotlivých frakcí aerosolových částic v době bez prohlídek a způsobených prohlídkami, včetně průměrných denních maxim.

Frakce	Průměrná koncentrace v době bez prohlídek ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Průměrná koncentrace způsobená prohlídkami ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Průměrné denní maximum ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
1 - 2 μm	0,3	0,5	0,8
2 - 5 μm	0,4	1,6	4,3
5 - 20 μm	0,3	4,3	16,8
Celkem	1,0	6,4	-

V našem případě tak tyto částice s největší pravděpodobností pocházejí z vnějšího prostředí a měly by tedy do určité míry kopírovat koncentrace venkovní. Tento předpoklad můžeme podpořit i na základě srovnání časového průběhu koncentrací PM1 měřeními uvnitř přístrojem DustTrak s koncentracemi PM10 měřeními venku na nejbližší stanici ČHMÚ na náměstí Republiky. Srovnání je ukázáno na obrázku 2. Přestože oba přístroje pracují na odlišném principu a měří PM1 a PM10 (v Praze tvoří frakce PM1 v průměru 50 - 60% hmotnosti frakce PM10), je z obrázku 2 patrné, že celkový časový trend vnitřních koncentrací PM1 a venkovních koncentrací PM10 je podobný.



Obrázek 2: Porovnání koncentrace PM1 měřené v Barokním knihovním sále s venkovní koncentrací PM10 monitorovanou na nejbližší stanici ČHMÚ (náměstí Republiky).

SHRNUTÍ

V období 19. – 29. května 2008 byly v Barokním knihovním sále Národní knihovny v Praze Klementinu měřeny koncentrace aerosolových částic, koncentrace oxidu uhličitého, teplota a relativní vlhkost. Cílem bylo zjistit zda a do jaké míry ovlivňuje přítomnost návštěvníků kvalitu ovzduší. Výsledky ukázaly, že přítomnost návštěvníků zvýší hmotnostní koncentraci částic 1-20 μm více než šestinásobně. Nárůst koncentrací začínal vždy s příchodem prvních návštěvníků a dosáhl maxima koncem návštěvních hodin. Koncentrace pak postupně klesaly vlivem depozice částic na vnitřních površích (podlaha, police, knihy) až do dalších návštěvních hodin. Stejný časový průběh vykazovaly koncentrace oxidu uhličitého, vydechaného návštěvníky. Výsledky dále ukázaly, že částice submikronových velikostí pocházejí s největší pravděpodobností z venkovního ovzduší.

LITERATURA

- Bioletti, R. a Goodhue, R. (2008) Study of Old Library Dust, Trinity College Dublin, *Proc. 8th Indoor Air Quality 2008 Meeting, 17th-19th April 2008, Vienna, Austria.*
- Hallet, K., Brimblecombe, P., Lloyd, H. a Thickett, D. (2008) A New Particulate Deposition Monitor: Investigating the Synergetic Effects of RH and Dust, *Proc. 8th Indoor Air Quality 2008 Meeting, 17th-19th April 2008, Vienna, Austria.*
- Hatchfield, P. B. (2002) Pollutants in the Museum Environment: Practical Strategies for Problem Solving in Design, Exhibition and Storage, Archetype Publications, London.
- Nazaroff, W. W., Salmon, L. G. a Cass, G. R. (1990a) Concentration and Fate of Airborne Particles in Museums, *Environ. Sci. Technol.* **24**, 66-77.
- Nazaroff, W. W., Ligocki, M. P., Ma, T. a Cass, G. R. (1990b) Particle deposition in Museums: Comparison of Modelling and Measurement Results, *Aerosol Sci. Technol.* **13**, 332-348.
- Nazaroff, W. W., Ligocki, M. P., Salmon, L. G., Cass, G. R., Fall, T., Jones, M. C., Liu, H.I.H., Ma, T. (1993) *Airbone Particles in Museums*. Research in Conservation 6. Marina del Rey, CA: Getty Conservation Institute.
- Thickett, D. a Costa V. (2008) The influence of Dust on Indoor Metal Corrosion at Heritage Sites, *Proc. 8th Indoor Air Quality 2008 Meeting, 17th-19th April 2008, Vienna, Austria.*

PRODUKCE A ODVOD ŠKODLIVIN PŘI VYTÁPĚNÍ KRBOVOU VLOŽKOU

A. HRUŠKA, J. HEMERKA

Fakulta strojní ČVUT v Praze, Ústav techniky prostředí

Klíčová slova: aerosol, vnitřní zdroje, vnitřní prostředí, PM10

ANOTACE

Prvotním cílem práce bylo zmapování změn koncentrace aerosolových částic v prostoru vytápěném krbovou vložkou, resp. zjistit, jak je přesahován 24-hodinový imisní koncentrační limit PM10: 50 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ za běžného provozu domu. Na tato měření navázaly další experimenty. Řízený experiment mající za cíl stanovit, jak se na snižování koncentrací podílí přirozená infiltrace, průtok spalovacího vzduchu krbem a depoziční procesy. Experiment zaměřený na srovnání vnější a venkovní koncentrace, experiment porovnávající vnitřní koncentrace aerosolu a CO_2 a na konec pokusy snížit produkci škodlivin do vnitřního prostředí umělým zvýšením přívodu spalovacího vzduchu do sání krbu při přikládání.

ÚVOD

V posledních letech se stále více dostává do popředí odborného i laického zájmu problém znečištění vnějšího a venkovního vzduchu aerosolovými částicemi, jejichž velmi negativní vliv na lidské zdraví je v současnosti nezvratitelně prokázán. Vzhledem k tomu, že průměrný Evropan stráví ve vnitřním prostředí přibližně 85% času a vnitřní koncentrace díky vnitřním zdrojům často přesahují koncentrace venkovní, je zřejmé že nejvyšší rizika plynoucí ze zvýšené koncentrace částic jsou právě ve vnitřních prostorách. V návaznosti na vzrůstající zájem o vliv aerosolových částic na lidské zdraví roste i potřeba plného pochopení a posouzení vlivu jednotlivých mechanismů určujících vnitřní koncentraci částic, kterými jsou zejména emise škodlivin z vnitřních zdrojů, odvod škodlivin větráním a depoze částic na vnitřních površích.

V rámci řešení výzkumného záměru na Ústavu Techniky prostředí bylo provedeno několik měření početní koncentrace aerosolů v prostoru (chalupě) vytápěné v současnosti stále populárnějšími a široce rozšířenými krbovými kamny. Ačkoliv šlo v daném případě o moderní krbovou vložku uzavřenou prosklenými litinovými dvířky a opatřenou ovládacími prvky pro regulaci průtoku vzduchu a komínovou klapkou, tak za provozu kamen byly naměřeny koncentrace nárazově vysoce přesahující obvyklé koncentrace v obytných prostorech. V zásadě každé otevření kamen kvůli přiložení způsobí náhlý nárůst koncentrace, která pak klesá zejména vlivem provětrávání prostoru infiltrací zvýšenou o průtok vzduchu krbem a vlivem depoze částic na vnitřních površích.

Měření byla prováděna optickým počítacem částic GRIMM 1.109. Přístroj umožňuje měřit v reálném čase početní koncentraci v 31 velikostních kanálech ve velikostním rozsahu 0,2 – 32 μm . První měření probíhala za běžného provozu chalupy (pohyb lidí, vaření, atd...), další za – v rámci možností – řízených podmínek, kdy byl jediným zdrojem aerosolových částic krb.

POPIS MĚŘENÍ

V tomto článku je popsáno několik experimentů. **První – měření za provozu** – probíhalo dva dny, byla sledována koncentrace za běžného provozu chalupy, tedy při obvyklých činnostech přítomných osob. V domě bylo 9 osob, bez zaznamenávání probíhaly všechny obvyklé činnosti mimo těch nejvíce ovlivňujících koncentraci - např. vaření.

Druhé – řízené měření – probíhalo cca 20 hodin, byl simulován jeden cyklus zátap – provoz – vyhasnutí krbu. Ve sledovaném prostoru byl pouze experimentátor, po dobu experimentu nebyla otevírána okna a dveře (mimo jednoho vyvětrání), ani nebyly provozovány žádné činnosti ovlivňující vnitřní koncentraci aerosolů. Cílem tohoto experimentu bylo zejména určení rychlostí poklesu koncentrací jednotlivých frakcí ve vnitřním prostoru, ze kterých by bylo možné posoudit vliv krbu na zvýšení provětrávání prostoru. Přikládáno bylo, pokud to bylo možné, v takových intervalech, aby

v časovém průběhu koncentrace byly vidět ustálené poklesy. Z tohoto důvodu byla regulace komínovou klapkou nastavována buď na maximální, nebo minimální možný průtok. Celkový pokles koncentrace ve vnitřním prostoru λ^* [1/hod] můžeme v našem případě přičíst třem vlivům:

$$\lambda^* = \lambda_{krb} + \lambda_i + \beta \quad (1)$$

kde λ_{krb} – je intenzita větrání způsobená krbem, λ_i je přirozená intenzita větrání, (infiltrace), β – depoziční tok.

Pokles koncentrace probíhá podle exponenciální křivky

$$C_i(t) = C_0 \exp(-\lambda^* t) \quad (2)$$

C_i	vnitřní koncentrace	# / cm ³
C_0	počáteční vnitřní koncentrace	# / cm ³
t	čas	hod
λ	celkový pokles koncentrace	hod ⁻¹

Celkový pokles koncentrace ve vnitřním prostoru λ^* je směrnicí této křivky a může být získán fitováním získaných dat. V našem případě byl použit Marquardt-Levenbergův algoritmus. V Tab. 1. jsou výsledky získané fitováním jednotlivých úseků poklesových křivek (označení úseků viz Obr. 2) pro 4 velikostní frakce a pro celkovou koncentraci částic.

Třetí – současně sledování vnitřní a venkovní koncentrace – probíhalo dva dny, byla sledována současně vnitřní a venkovní koncentrace za běžného provozu chalupy, v domě bylo 6 osob.

Čtvrté – doplňkové měření - sledování závislosti vnitřní koncentrace aerosolu a CO₂. Cílem je zjistit, jestli bude vnitřní koncentrace CO₂ kolísat stejně jako koncentrace aerosolu.

Obecně o měření

Experimenty probíhaly v centrální místnosti (cca 120 m³) moderně zrekonstruované vesnické chalupy – nové dveře, dřevěná vakuová okna. Vytápění zajišťuje krbová vložka na tuhá paliva firmy VATRA, typ Optima KLASIK s přídavným výměníkem tepla napojeným na kombinovanou akumulaci nádobu pro vytápění a přípravu TV. Krb je situován ve středu místnosti.

Počítač částic GRIMM 1.109 kontinuálně vyhodnocoval koncentraci každých 6 s v celém měřicím rozsahu, tedy 0,25 – 32 μm . Počítač byl umístěn při všech popisovaných měřeních cca 3m od krbové vložky. Při měření za provozu na polici u zdi 180 cm nad podlahou, při dalších měření na jídelním stole – tedy v oblasti, kde se obvykle zdržuje nejvíce osob. Před vlastním experimentem bylo provedeno krátké ověřovací měření, při kterém nebyly zjištěny výrazné prostorové koncentrační rozdíly. Pro popisované měření a vyhodnocování byla koncentrace brána jako jednotná v celém objemu místnosti.

Pro současné sledování vnitřní a venkovní koncentrace byla před GRIMM předřazena automatická multiobjemová sonda, umožňující střídavý odběr vnitřní a venkovní koncentrace. Odběr probíhal v intervalech: 10 min vnitřní, 2 min vnější.

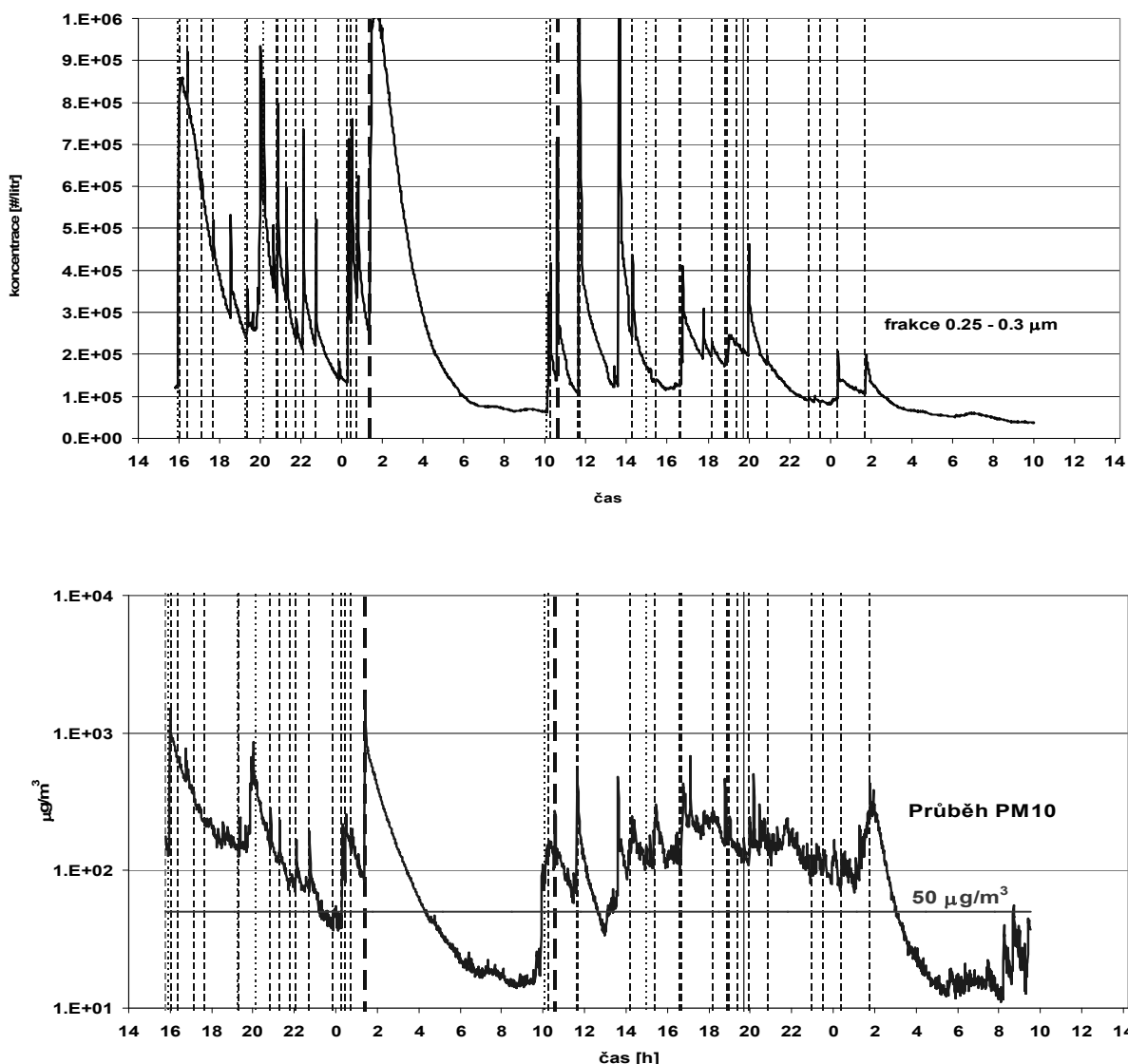
Pro měření CO₂ byl použit Indoor Air Quality Monitor, model PS31, firmy Sensotron.

VÝSLEDKY

Měření za provozu

Na Obr. 1 je ukázka průběhu koncentrací během dvou dnů. V prvním grafu je početní průběh koncentrace nejjemnějších částic, které je přístroj schopen detekovat, ve druhém grafu přepočítaná hmotnostní koncentrace PM₁₀ v $\mu\text{g}/\text{m}^3$. Svislé přerušované čáry naznačují časy otevření krbu (příkládání) a některé další činnosti významněji ovlivňující vnitřní koncentraci (např. smažení 19:20 – 20:10 první den). Vzhledem k počtu osob pohybujících se během měření v domě, nebylo možné pořídít záznam o krátkodobých otevírání dveří, oken atp. Podle provedeného měření koncentrace během dne značně kolísá. Z grafů je jednoznačně patrný jednak rapidní nárůst koncentrace téměř při každém otevření krbu, jednak zvýšení koncentrace PM₁₀ v době provozu krbu (zátop 15:57 resp. 10:07, poslední přílohy 01:25 resp. 01:45). V grafu PM₁₀ je vodorovnou linkou naznačen

24-hodinový koncentrační limit PM10 - $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$, během provozu krbu je tento limit překračován v průměru 3x až 4x, krátkodobě až 20x. Po posledním přiložení následuje během obou sledovaných dní pokles koncentrace vlivem větrání a deponice na úroveň pozadových hodnot, které jsou cca $20 \mu\text{g}/\text{m}^3$.



Obr. 1 Průběhy koncentrace jemné frakce a PM10, svislé čáry označují časy otevření krbu

Řízené měření

Největší vývin částic v krbu je ve velikostech menších než $1 \mu\text{m}$, poměrně málo jsou ovlivněny částice ve velikostech $5 - 10 \mu\text{m}$ a větších.

Na *Obr. 2* jsou průběhy početních koncentrací pro jednoduchost a přehlednost přepočítané na velikostní frakce $0,25 - 0,4$; $0,4 - 1$; $1 - 5$; $5 - 10 \mu\text{m}$. Svislé přerušované čáry označují časy otevření krbu. Vždy po otevření následuje nárůst ve všech sledovaných velikostních frakcích. Nejvyšší nárůsty jsou v oblasti jemných částic. Nárůst počtu jemných částic je téměř okamžitý, nárůst hrubších částic je vždy nepatrně zpožděn. V čase 23:30 až 23:35 bylo otevřeno okno (patrný koncentrační pokles), po dalším přiložení koncentrace opět stoupla na vysoké hodnoty. Poslední přiložení proběhlo v 01:09, koncentrační nárůst v 06:57 je umělé navýšení koncentrace vypálením několika zápalek. Po navýšení koncentrace následují poklesy. U jemných částic jsou poklesy exponenciální (v logaritmických souřadnicích jsou to přímky), koncentrace hrubších částic více kolísá, u částic v intervalu $5 - 10 \mu\text{m}$ je kolísání tak vysoké, že jsou poklesy nezřetelné.

Na Obr. 2 jsou čísla vyznačeny intervaly, ve kterých byly z ustálených částí poklesových křivek počítány poklesy koncentrace jednotlivých velikostních frakcí ve vnitřním prostoru, získané hodnoty jsou pak uvedeny v Tab. 1.

Tab. 1 Celkové poklesy koncentrace λ^* [1/hod] v závislosti na režimu krbu. Plný výkon – komínová klapka otevřená, minimální výkon – komínová klapka na minimum

režim krbu	0,25 – 0,4 μm	0,4 - 1 μm	1 - 5 μm	5 - 10 μm	celková koncentrace
1 Rozhořívání	0.29	0.61	1.16	5.67	0.44
2 Plný výkon	0.95	1.87	1.11	1.54	1.03
3 Plný výkon	0.95	1.38	0.45	0.07	0.97
4 Minimální výkon	0.85	1.07	0.59	1.39	0.85
5 Plný výkon	0.96	1.68	0.55	0.75	1.09
6 Plný výkon	0.94	1.16	0.32	0.37	0.95
7 Minimální výkon	0.72	0.93	0.77	1.21	0.73
8 Vyhaslý	0.43	0.36	0.27	0.07	0.43
9 Vyhaslý	0.70	0.71	0.61	0.96	0.70

Kolísání koncentrace hrubších částic odpovídají i získané hodnoty λ^* . Ačkoliv by teoreticky měly být díky depozičním procesům několikanásobně vyšší než pro částice jemné (pod 1 μm) – tak jak vychází pro interval 1, ve většině případů vychází zhruba stejné, nebo dokonce nižší než u jemných částic. Je to dáno tím, že produkce hrubších částic krbem není taková aby zvýšila koncentraci dostatečně vysoko nad úroveň požadové koncentrace a bylo možné správně fitovat data. Svou roli také hraje nižší statistická přesnost počítače částic pro nízké početní koncentrace hrubých částic.

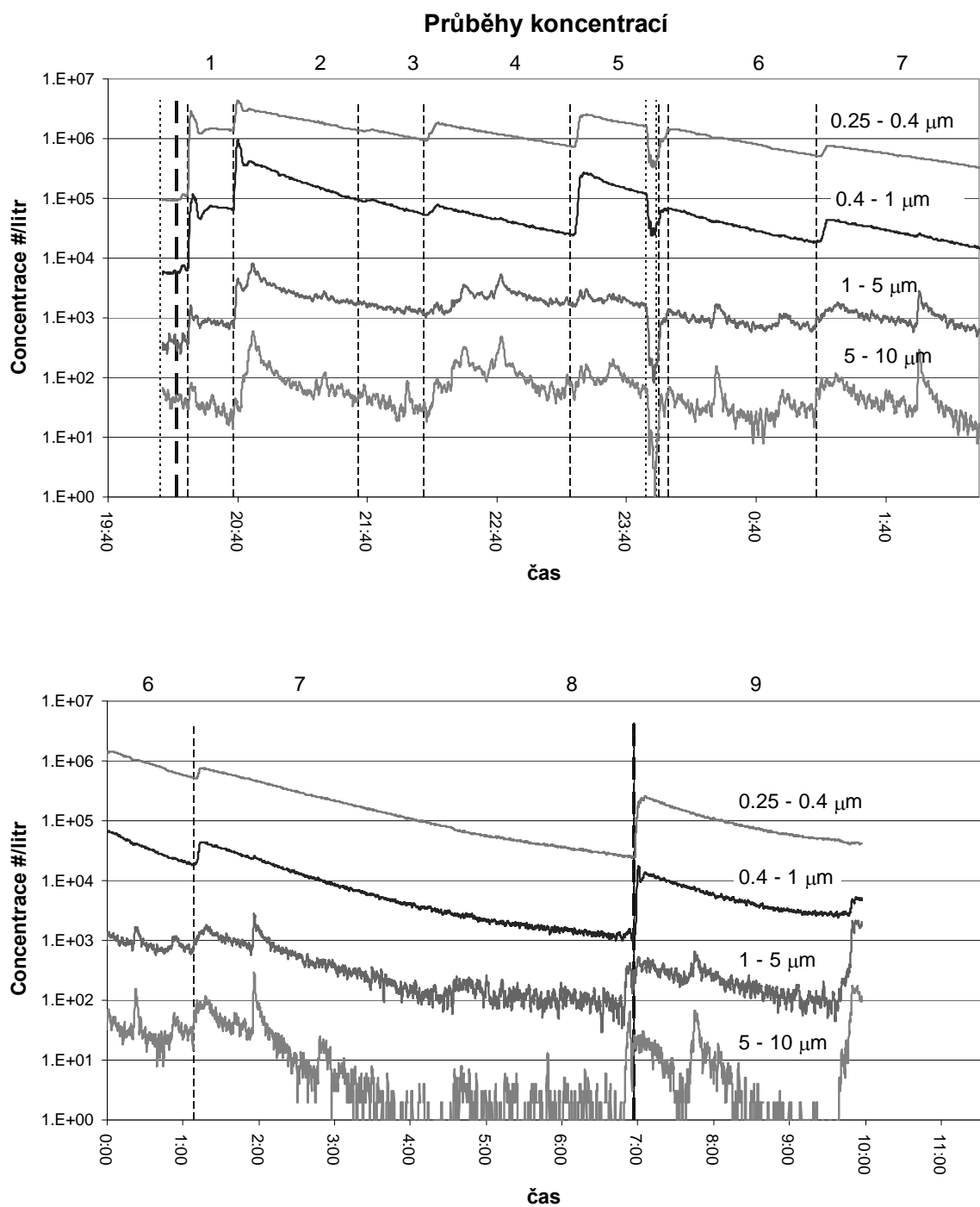
Naopak pro jemné částice a pro celkovou početní koncentraci (ovlivněnou zejména jemnými částicemi) získané výsledky odpovídají předpokladům. Průměrné zjištěné poklesy celkových početních koncentrací pro krb v režimech *Plný výkon/Minimální výkon/Vyhaslý* jsou 1,01/0,79/0,56 hod^{-1} .

Řízené měření

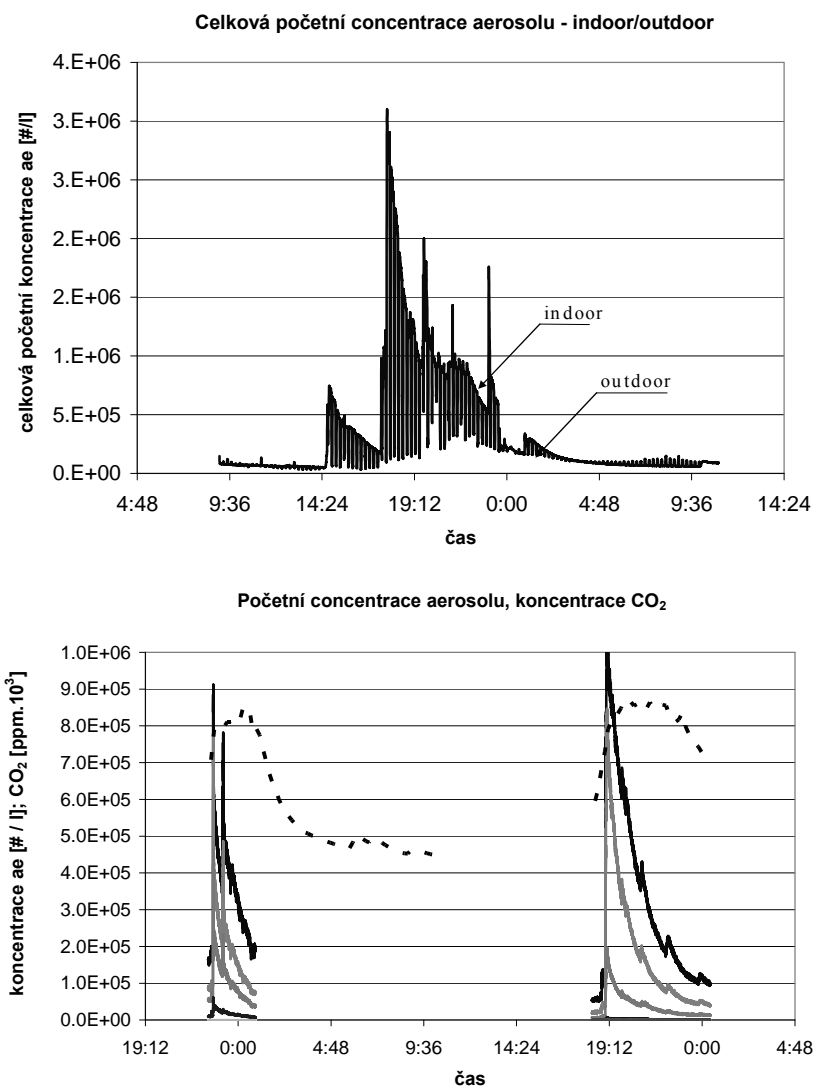
Výsledky měření vnější a venkovní koncentrace, jsou v horním grafu na Obr. 3. Dle očekávání vnitřní koncentrace během provozu krbu vysoce převažuje koncentraci vnější. Po vyhasnutí krbu, vnitřní koncentrace postupně klesá vlivem depozičních procesů až pod úroveň koncentrace vnější.

Měření koncentrace CO_2

Porovnání průběhu koncentrací jemných aerosolových frakcí s průběhem koncentrace CO_2 je v dolním grafu na Obr. 3. Koncentrace CO_2 je vyšší v době provozu krbu, pokles je ovšem zpožděn za poklesem koncentrace aerosolů řádově o hodiny. Z naměřených dat se bohužel zatím nedá posoudit, jestli je zdrojem CO_2 krb, nebo osoby přítomné v prostoru v době experimentu. Druhý den měření koncentrace CO_2 proběhl pokus snížit produkci škodlivin do vnitřního prostředí umělým zvýšením přívodu spalovacího vzduchu do sání krbu při příkládání. Jak je patrné z dolního grafu v Obr. 3., experiment nebyl kvůli technickým problémům úspěšný, v nejbližší době bude provedeno opakování.



Obr. 2 Průběhy početních koncentrací částic při řízeném experimentu. Frakce 0,25 – 0,4; 0,4-1; 1-5; 5-10 μm. Číslice nad grafem označují úseky poklesových křivek použité pro vyhodnocování



Obr. 3 Porovnání celkové početní vnitřní a vnější koncentrace částic. Porovnání průběhů koncentrace jemných frakcí aerosolových částic s koncentrací CO₂

ZÁVĚR

V rámci řešení výzkumného záměru na Ústavu Techniky prostředí bylo provedeno několik experimentů zkoumajících koncentrace aerosolů ve vnitřním prostoru (chalupě) vytápěné krbovou vložkou. V podstatě od podpálení krbu až po vyhasnutí je ve vnitřním prostoru zvýšená koncentrace zejména jemných částic do 1 μm , imisní koncentrační limit 50 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ PM10 je v průměru přesahován 3-4x. Použitý přístroj Grimm 1.109 sice neumožňuje měřit koncentrace pod 250 nm, ale podle tvaru spektra je zřejmé, že i početní koncentrace nanočástic je velmi vysoká.

Z křivek poklesu koncentrace se zatím nepodařilo zjistit podíl depozičních procesů na celkovém úbytku částic v prostoru. Zjištěná součtová hodnota depozice a intenzity větrání infiltrací je $\sim 0,6 \text{ hod}^{-1}$. Vliv krbu na větrání není oproti laicky přijímanému názoru vysoký, při plném průtoku regulovaném komínovou klapkou zvýšil depozici a infiltraci pouze 2x na $\sim 1 \text{ hod}^{-1}$. Než stačí koncentrace významněji poklesnout, je potřeba přiložit a koncentrace škodlivin se opět zvýší. Dále bylo provedeno souběžné měření vnější a vnitřní koncentrace a zatím neprůkazné měření produkce CO₂ krbem do vnitřního prostoru.

PODĚKOVÁNÍ

Práce vznikla za podpory výzkumného záměru MŠM 6840770011.