

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

23. - 25. října 2013, Nový Smokovec

**PROCEEDINGS OF 14TH ANNUAL CONFERENCE
OF THE CZECH AEROSOL SOCIETY**

23rd – 25th October 2013, Nový Smokovec



Vydala Česká aerosolová společnost
Published by the Czech Aerosol Society
Editor: Naděžda S. Zíková
ISBN: 978-80-86186-52-8

OBSAH – CONTENT

OBSAH – CONTENT	3
PROGRAM	5
ÚVOD – INTRODUCTION	9
Jiří SMOLÍK	
ÚVOD – INTRODUCTION	10
Daniela ĎURČANSKÁ	
VZPOMÍNKA NA PROF. MARTINA BRANIŠE	11
Jan HOVORKA	
MASS SIZE DISTRIBUTION OF ATMOSPHERIC AEROSOLS AND WATER SOLUBLE IONS AT MLADÁ BOLESLAV IN WINTER	13
Jaroslav SCHWARZ, Nad'a ZÍKOVÁ, Petr VODIČKA, Jan HOVORKA, Pavel MORAVEC, Vladimír ŽDÍMAL	
PŘEDPOKLADY A PROBLÉMY PŘI ZÍSKÁNÍ SPOLEHLIVÝCH VÝSLEDKŮ PŘI INHALAČNÍCH EXPERIMENTECH MYŠÍ S NANOČÁSTICEMI CdO, PbO A Mn_xO_y	15
Zbyněk VEČEŘA, Pavel MIKUŠKA	
PREPARATION, EVALUATION, GENERATION AND DEPOSITION MEASUREMENT OF PARTICLES FOR AEROSOL INHALATION: RECENT STUDIES AND FUTURE PERSPECTIVES	17
František LÍZAL, Jan GAJDZIOK, Jan JEDELSKÝ, Šárka HALODOVÁ, Miroslav JÍCHA	
SYNTHESIS OF LEAD AND LEAD OXIDE NANOPARTICLES FOR INHALATION EXPERIMENTS..	19
Pavel MORAVEC, Jiří SMOLÍK, Jakub ONDRÁČEK, Petr VODIČKA, Radek FAJGAR	
INFLUENCE OF SIZE EFFECT ON EVAPORATION OF AEROSOL NANOPARTICLES	23
Valeri LEVDANSKY, Jiří SMOLÍK, Vladimír ŽDÍMAL	
EFFECT OF ADSORBABLE FOREIGN GAS ON EVAPORATION OF WATER FROM POROUS AEROSOL PARTICLES	25
Valeri LEVDANSKY, Jiří SMOLÍK, Vladimír ŽDÍMAL	
MOLECULES AND IONS AT THE AIR – WATER AND AIR – ICE INTERFACES: MOLECULAR DYNAMICS SIMULATIONS WITH ATMOSPHERIC IMPLICATIONS	27
Martina ROESELVÁ, Alena HABARTOVÁ, Denisa KUBÁNIOVÁ	
AN EXPERIMENTAL ASSESMENT OF CHANGES TO THE SIZE DISTRIBUTION OF AMMONIUM NITRATE UNDER ISOTHERMAL CONDITIONING	31
Nick TALBOT, Jakub ONDRÁČEK, Vladimír ŽDÍMAL	
VLÁKNITÉ MINERÁLNÍ ČÁSTICE AKTINOLITU VE VENKOVNÍM OVZDUŠÍ NA PLZEŇSKU	35
Miroslav KLÁN, David HAVLÍČEK, Jiří PLOCEK	
IDENTIFIKACE ZDROJŮ JEMNÉ (PM_{0.15-1.15}) A HRUBÉ (PM_{1.15-10}) AEROSOLOVÉ FRAKCE V MĚSTSKÉM PROSTŘEDÍ V ZIMNÍM OBDOBÍ	39
Petra POKORNÁ, Jan HOVORKA, Philip K. HOPKE	
CHARACTERIZATION OF FINE PARTICLES BY AEROSOL MASS SPECTROMETER AT THE PRAGUE SUBURBAN SITE DURING SUMMER AND WINTER SEASON	43
Petr VODIČKA, Otakar MAKEŠ, Jaroslav SCHWARZ	

ORGANICKÉ SLOUČENINY V PM1 AEROSOLU V MLADÉ BOLESLAVI V ZIMNÍM OBDOBÍ.....	45
Kamil KŘŮMAL, Pavel MIKUŠKA, Zbyněk VEČEŘA	
TRENDY SUSPENSOVANÝCH ČÁSTIC V OVZDUŠÍ V ČESKÉ REPUBLICE	49
Adéla HOLUBOVÁ ŠMEJKALOVÁ, Milan VÁŇA	
SROVNÁNÍ OBSAHU KADMIA A NIKLU NA ZÁKLADĚ FRAKČNÍ FYZIKÁLNĚ – CHEMICKÉ ANALÝZY SVÁŘEČSKÝCH DÝMŮ V PRACOVNÍM OVZDUŠÍ.....	59
Vladimír MIČKA, Zdeňka KALIČÁKOVÁ, Karel LACH, Jan ŠTĚPNIČKA, Zdeněk OPATRŇY	
MERANIE A HODNOTENIE FRAKCIE PM₁₀ VO VNÚTORNOM A PRACOVNOM PROSTREDÍ.....	63
Janka KOLENOVÁ	
KVALITA OVZDUŠÍ V RŮZNÝCH TYPECH ARCHIVŮ	67
Ludmila MAŠKOVÁ, Jiří SMOLÍK, Jakub ONDRÁČEK	
ZASTÚPENIE VYBRANÝCH KOVOV V RÔZNYCH FRAKCIÁCH PM.....	69
Dušan JANDAČKA, Daniela ĎURČANSKÁ	
REAL-WORLD PARTICLE EMISSIONS FROM A SMALL MOTORCYCLE ENGINE: PRELIMINARY EXPERIENCES	75
Michal VOJTÍŠEK, Michael FENKL, Martin PECHOUT	
ZMĚNY SLOŽENÍ SUBMIKRONOVÝCH ČÁSTIC ATMOSFÉRICKÉHO AEROSOLU BĚHEM NOVOROČNÍCH OSLAV 2013.....	79
Lucie KUBELOVÁ, Petr VODIČKA, Jaroslav SCHWARZ	
TRENDS OF PM_{2.5} AND CHEMICAL COMPOSITION IN AT A REGIONAL BACKGROUND SITE IN THE WESTERN MEDITERANEAN OVER THE PAST NINE YEARS.....	83
Michael CUSACK, Andres ALASTUEY, Noemi PEREZ, Jorge PEY, Xavier QUEROL	
FOG AND CLOUD PROCESSING OF SMPS SPECTRA	89
Naděžda ZÍKOVÁ, Vladimír ŽDÍMAL	
BASAMATIKUM - COMBINED WIDE SIZE RANGE AEROSOL SPECTROMETER	91
Jakub ONDRÁČEK, Ludmila MAŠKOVÁ, Jiří SMOLÍK	
MODELLING OF SULFURIC ACID NANOPARTICLES GROWTH.....	95
Lenka ŠKRABALOVÁ, David BRUS, Tatu ANTILLA, Vladimír ŽDÍMAL, Heikki LIHAVAINEN	
ROZPOZNÁVÁNÍ ZDROJŮ ORGANICKÉHO AEROSOLU POMOCÍ ROZŠÍŘENÉ FAKTOROVÉ ANALÝZY	101
Otakar MAKEŠ, Petr VODIČKA, Jaroslav SCHWARZ, Francesco CANONACO, André PREVOT	

PROGRAM:

STŘEDA – WEDNESDAY 23.10.2013
17:00 – 20:00 Registrace - Registration

ČTVRTEK - THURSDAY 24.10.2013	
DOPOLEDNE - MORNING	
8:00 – 9:00 Registrace - Registration	
9:00 Zahájení konference – Opening of the conference	
9:20	MASS SIZE DISTRIBUTION OF ATMOSPHERIC AEROSOLS AND WATER SOLUBLE IONS AT MLADÁ BOLESLAV IN WINTER Jaroslav SCHWARZ, Nad'a ZÍKOVÁ, Petr VODIČKA, Jan HOVORKA, Pavel MORAVEC, Vladimír ŽDÍMAL
9:40	PŘEDPOKLADY A PROBLÉMY PŘI ZÍSKÁNÍ SPOLEHLIVÝCH VÝSLEDKŮ PŘI INHALAČNÍCH EXPERIMENTECH MYŠÍ S NANOČÁSTICEMI CdO, PbO A Mn_xO_y Zbyněk VEČEŘA, Pavel MIKUŠKA
10:00	PREPARATION, EVALUATION, GENERATION AND DEPOSITION MEASUREMENT OF PARTICLES FOR AEROSOL INHALATION: RECENT STUDIES AND FUTURE PERSPECTIVES František LÍZAL, Jan GAJDZIOK, Jan JEDELSKÝ, Šárka HALODOVÁ, Miroslav JÍCHA
10:20	SYNTHESIS OF LEAD AND LEAD OXIDE NANOPARTICLES FOR INHALATION EXPERIMENTS Pavel MORAVEC, Jiří SMOLÍK, Jakub ONDRÁČEK, Petr VODIČKA, Radek FAJGAR
Přestávka - Break	
11:00	INFLUENCE OF SIZE EFFECT ON EVAPORATION OF AEROSOL NANOPARTICLES Valeri LEVDANSKY, Jiří SMOLÍK, Vladimír ŽDÍMAL
11:20	EFFECT OF ADSORBABLE FOREIGN GAS ON EVAPORATION OF WATER FROM POROUS AEROSOL PARTICLES Valeri LEVDANSKY, Jiří SMOLÍK, Vladimír ŽDÍMAL
11:40	MOLECULES AND IONS AT THE AIR – WATER AND AIR – ICE INTERFACES: MOLECULAR DYNAMICS SIMULATIONS WITH ATMOSPHERIC IMPLICATIONS Martina ROESELOVÁ, Alena HABARTOVÁ, Denisa KUBÁNIOVÁ
12:00	AN EXPERIMENTAL ASSESMENT OF CHANGES TO THE SIZE DISTRIBUTION OF AMMONIUM NITRATE UNDER ISOTHERMAL CONDITIONING Nick TALBOT, Jakub ONDRÁČEK, Vladimír ŽDÍMAL
Oběd - Lunch	
Výlet na Hrebienok – Trip to Hrebienok	

ČTVRTEK - THURSDAY 24.10.2013 ODPOLEDNE - AFTERNOON	
15:20	VLÁKNITÉ MINERÁLNÍ ČÁSTICE AKTINOLITU VE VENKOVNÍM OVZDUŠÍ NA PLZEŇSKU Miroslav KLÁN, David HAVLÍČEK, Jiří PLOCEK
15:40	IDENTIFIKACE ZDROJŮ JEMNÉ (PM0.15-1.15) A HRUBÉ (PM1.15-10) AEROSOLOVÉ FRAKCE V MĚSTSKÉM PROSTŘEDÍ V ZIMNÍM OBDOBÍ Petra POKORNÁ, Jan HOVORKA, Philip K. HOPKE
16:00	CHARACTERIZATION OF FINE PARTICLES BY AEROSOL MASS SPECTROMETER AT THE PRAGUE SUBURBAN SITE DURING SUMMER AND WINTER SEASON Petr VODIČKA, Otakar MAKEŠ, Jaroslav SCHWARZ
16:20	ORGANICKÉ SLOUČENINY V PM1 AEROSOLU V MLADÉ BOLESLAVI V ZIMNÍM OBDOBÍ Kamil KRŮMAL, Pavel MIKUŠKA, Zbyněk VEČEŘA
16:40	TRENDY SUSPENSOVANÝCH ČÁSTIC V OVZDUŠÍ V ČESKÉ REPUBLICCE Adéla HOLUBOVÁ ŠMEJKALOVÁ, Milan VÁŇA
Přestávka - Break	
17:20	SROVNÁNÍ OBSAHU KADMIA A NIKLU NA ZÁKLADĚ FRAKČNÍ FYZIKÁLNĚ - CHEMICKÉ ANALÝZY SVÁŘEČSKÝCH DÝMŮ V PRACOVNÍM OVZDUŠÍ Vladimír MIČKA, Zdeňka KALIČÁKOVÁ, Karel LACH, Jan ŠTĚPNIČKA, Zdeněk OPATRŇY
17:40	MERANIE A HODNOTENIE FRAKcie PM₁₀ VO VNÚTORNOM A PRACOVNOM PROSTREDÍ Janka KOLENOVÁ
18:00	KVALITA OVZDUŠÍ V RŮZNÝCH TYPECH ARCHIVŮ Ludmila MAŠKOVÁ, Jiří SMOLÍK
18:30 Společenský večer - Conference dinner	

PÁTEK – FRIDAY 25.10.2013	
9:00	ZASTÚPENIE VYBRANÝCH KOVOV V RÔZNYCH FRAKCIÁCH PM Dušan JANDAČKA, Daniela ĎURČANSKÁ
9:20	REAL-WORLD PARTICLE EMISSIONS FROM A SMALL MOTORCYCLE ENGINE: PRELIMINARY EXPERIENCES Michal VOJTÍŠEK, Michael FENKL, Martin PECHOUT
9:40	ZMĚNY SLOŽENÍ SUBMIKRONOVÝCH ČÁSTIC ATMOSFÉRICKÉHO AEROSOLU BĚHEM NOVOROČNÍCH OSLAV 2013 Lucie KUBELOVÁ, Petr VODIČKA, Jaroslav SCHWARZ
10:00	TRENDS OF PM_{2.5} AND CHEMICAL COMPOSITION IN AT A REGIONAL BACKGROUND SITE IN THE WESTERN MEDITERANEAN OVER THE PAST NINE YEARS Michael CUSACK, Andres ALASTUEY, Noemi PEREZ, Jorge PEY, Xavier QUEROL
Přestávka - Break	
10:40	FOG AND CLOUD PROCESSING OF SMPS SPECTRA Naděžda ZÍKOVÁ and Vladimír ŽDÍMAL
11:00	BASAMATIKUM - COMBINED WIDE SIZE RANGE AEROSOL SPECTROMETER Jakub ONDRÁČEK, Ludmila MAŠKOVÁ, Jiří SMOLÍK
11:20	MODELLING OF SULFURIC ACID NANOPARTICLES GROWTH Lenka ŠKRABALOVÁ, David BRUS, Tatu ANTILLA, Vladimír ŽDÍMAL, Heikki LIHAVAINEN
11:40	ROZPOZNÁVÁNÍ ZDROJŮ ORGANICKÉHO AEROSOLU POMOCÍ ROZŠÍŘENÉ FAKTOROVÉ ANALÝZY Otakar MAKEŠ, Petr VODIČKA, Jaroslav SCHWARZ, Francesco CANONACO, André PREVOT
12:00 Prezentace přístrojů TSI – TSI instruments presentation	
Zakončení konference – End of the conference	
Oběd - Lunch	



ECM ECO Monitoring

Vážené kolegyně, vážení kolegové,

výroční konference České aerosolové společnosti, kterou letos pořádají naši slovenští kolegové, se poprvé koná v zahraničí, a to v Novém Smokovci. Někteří sice reptají, že je to daleko, ale máme také jednu členku v Austrálii. Takže příště místo sněhu v Tatrách sluníčko na plážích v Brisbane?

Naší největší letošní akcí byla bezesporu Evropská aerosolová konference EAC 2013, které se účastnilo téměř 1000 zájemců z padesáti zemí (www.eac2013.cz). Podle mého názoru to byla zatím největší evropská konference. Početná byla i česká delegace, která se s 53 účastníky umístila na 8 místě. Bohužel Martin Braniš se poprvé nezúčastnil.

Závěrem bych rád poděkoval paní docentce Ďurčanské ze Stavební fakulty Žilinské univerzity v Žilině za perfektní organizaci naší konference a také našemu tradičnímu sponzorovi, firmě ECM ECO Monitoring, spol. s r.o.

Praha 23. 9. 2013

Jiří Smolík

předseda ČAS





Vážené kolegyně, vážení kolegovia,

dovoľte mi, aby som sa Vám z poverenia pána predsedu ČAS, Jiřího Smolíka, tento rok prihovorila ja. Som zo Žilinskej univerzity v Žiline a minulý rok sme sa s pánom predsedom dohodli, že výročnú konferenciu posunieme na Slovensko. V Prahe tento rok Česká aerosolová spoločnosť zorganizovala Európsku aerosolovú konferenciu EAC 2013. Musím vzdať poklonu kolegom, že pripravili takú skvelú akciu.

Doteraz sa Výročná konferencia ČAS konala striedavo v Prahe a v Brne, v minulom roku v Třeboni, aby to bolo pestrejšie. Teraz sme sa presunuli na Slovensko do Vysokých Tatier. Tradičnú návštevu vinnej pivnice alebo pivovaru by sme chceli nahradiť ľahkou turistikou - výletom na Hrebienok. Aby som však nikoho vopred neodradila, môžeme sa odviezť zubačkou.

Na tohtoročnú konferenciu sme dostali 24 príspevkov. Je to rovnaké ako minulý rok, čo ma potešilo, preto dúfam, že konferencia bude opäť zaujímavá a v novom prostredí sa vám bude páčiť. Žilinská univerzita oslavuje v tomto roku 60. výročie svojho založenia, preto bolo pre nás výzvou pripraviť na Slovensku novú vedecky zaujímavú akciu. Zo Slovenska je zatiaľ účasť nižšia, ale prvých sedem slovenských účastníkov sme zaznamenali.

Žilina, 25. 9. 2013

Daniela Ďurčanská



Navečer dne 27. září zemřel profesor Martin Braniš. Během necelých 14 let se profesor Braniš stal výrazným odborníkem v nauce o aerosolu, a pro svůj kritický úsudek a erudici i vyhledávaným recenzentem světově významných odborných periodik. Odešel skvělý kamarád, spolehlivý kolega, nadšený badatel, vynikající a inspirující učitel, noblesní člověk. Vzpomeňme na Martina s lehkostí v srdci a usmířenou myslí.

Jan Hovorka

MASS SIZE DISTRIBUTION OF ATMOSPHERIC AEROSOLS AND WATER SOLUBLE IONS AT MLADÁ BOLESLAV IN WINTER

Jaroslav SCHWARZ¹, Nad'a ZÍKOVÁ¹, Petr VODIČKA¹, Jan HOVORKA², Pavel MORAVEC¹,
Vladimír ŽDÍMAL¹

¹Department of Aerosol and Laser Studies, Institute of Chemical Process Fundamentals AS CR,
v.v.i., Prague, schwarz@icpf.cas.cz

²Institute of Environmental Studies, Charles University, Prague

Keywords: Atmospheric aerosols, mass size distribution, water soluble ions

INTRODUCTION

The importance of the knowledge of aerosol mass size distribution for understanding aerosol behavior is well known for at least few decades. The water soluble ions represent a driving factor controlling hygroscopicity of aerosol particles that determines how the ambient relative humidity influences aerosol particle size. Therefore, hygroscopicity is a substantial parameter in phenomena like particle deposition in the human respiratory tract, particle – cloud interactions, aerosol optical effects etc. For these reasons, the mass size distribution of atmospheric aerosols and water soluble ions was studied at a Czech medium-size-town Mladá Boleslav in winter.

EXPERIMENTAL

The measurement was performed next to a sport stadium in the distance of about 60m from the closest road southward from the site. The distance from other roads in other directions was at least 200 m. Therefore, the site could be classified as an urban background site. The samples were taken using a 10 stage Berner low pressure cascade impactor (BLPI) and a 12 stage Small deposit area cascade impactor (SDI). Both impactors were equipped with PM15 sampling inlets. BLPI samples were analyzed for mass and water soluble ions, and SDI impactors for elemental composition using PIXE. Here we will report the results obtained using BLPI. The sampling point was placed about 4 m above the ground, on the roof of a sampling container. The impactors were kept at ambient conditions. The sampling period was from 14th to 28th February 2013, 10 samplings were carried out in total. Each sampling took 23 hours except for the two weekend samplings that took 71 hours.

RESULTS

The average mass concentration of atmospheric aerosol during the whole measurement campaign was 36 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ as determined by gravimetric analysis of BLPI samples. The sampling period was split into three categories based on the ambient aerosol levels. The first period (February 14-18) exhibited high aerosol mass concentrations exceeding the PM10 limit of 50 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, except for the last day partially influenced by the next period. The second, clean period between February 19 - 20 with concentrations around 10 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ was followed by the third period when concentrations were in a range from 23 to 32 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. The average mass size distributions for each of these three periods are shown in Fig. 1. The slight shift in the position of the fine mode maxima to larger particle sizes can be seen with increasing concentration. Almost

no coarse mode can be identified in the average mass size distributions. The average mass size distributions of sulphates and nitrates per each period are depicted in Fig. 2. The equivalent concentrations of sulphates were approximately three times higher than those of nitrates. A slight shift of nitrate mass size distribution to smaller particle sizes can be seen in comparison with sulphates. The effect is more pronounced for the period with the highest concentrations. This suggests that nitrates are more related to local or regional aerosol and that they condense or are formed on the surface of preexisting particles with higher content of sulphates. The last possibility might be an externally mixed aerosols of a different origin. It seems that differences in atmospheric transport and mixing were the major factors causing large differences in aerosol mass and ionic concentrations in the three selected periods.

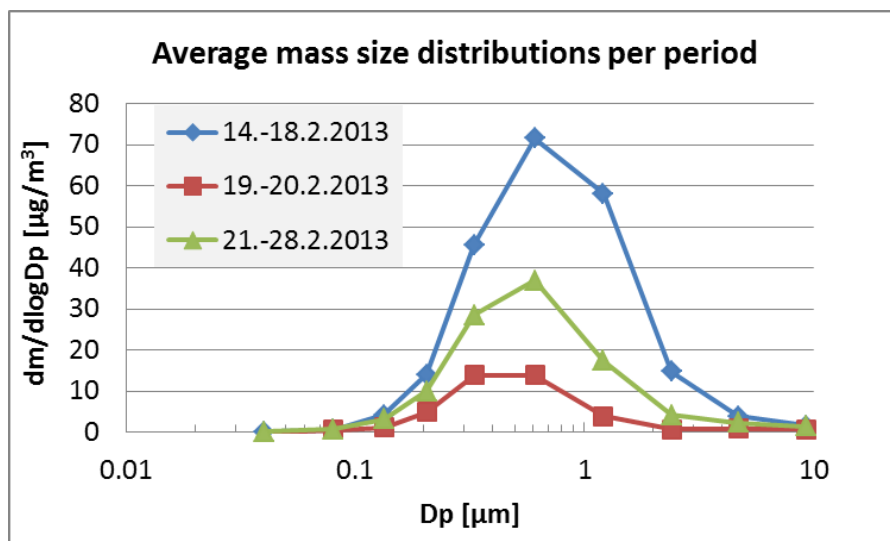


Fig. 1: The average mass size distributions for each identified period during the measurement in Mladá Boleslav.

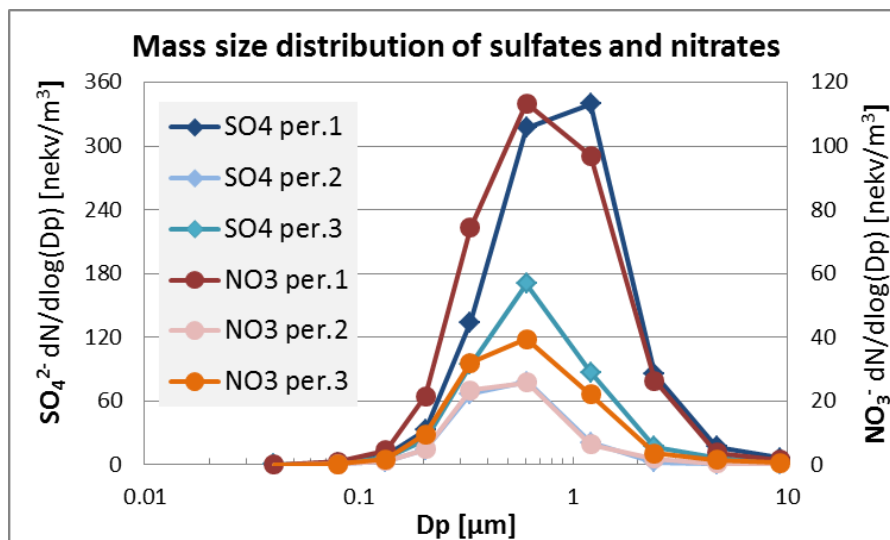


Fig. 2: Average mass size distributions of sulphates (left axes) and nitrates (right axes)

ACKNOWLEDGEMENT

The supports of CSF grant No. P503/12/G147 is greatly acknowledged.

PŘEDPOKLADY A PROBLÉMY PŘI ZÍSKÁNÍ SPOLEHLIVÝCH VÝSLEDKŮ PŘI INHALAČNÍCH EXPERIMENTECH MYŠÍ S NANOČÁSTICEMI CdO, PbO A Mn_xO_y

Zbyněk VEČEŘA, Pavel MIKUŠKA

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

Klíčová slova: nanočástice, inhalace, malá zvířata, *in vivo* experiment

SUMMARY

The conditions and problems within long-term exposure studies of small animals (mice) to nanoparticles in the frame of projects „Study of transport of inhaled nano-sized particles (Pb, Cd) and their allocation in organs“ and “Centre for studies on toxicity of nanoparticles“ are presented.

The inhalation experiments with small animals are performed under strictly controlled conditions in a specialized inhalation chamber containing four stainless steel inhalation cages. The inhalation chamber allows long-term whole body inhalation procedures with up to four discrete groups of small animals (mice or rats) under controlled illumination, temperature, relative humidity, pressure and concentration and size of nanoparticles.

The function of exposure system for whole body inhalation experiments was verified under real conditions in the frame of 3-month inhalation experiments of mice to nanoparticles PbO, CdO and Mn_xO_y.

ÚVOD

Negativní vliv nanočástic na zdraví je zřejmý a je nezpochybnitelné, že nanočástice, zejména ty, jejichž velikost je menší než 30 nm, jsou schopny přecházet po inhalaci do krevního řečiště. Kromě velikosti nanočástic hraje důležitou roli při vzniku zdravotních rizik jejich chemické složení a zejména kvalita jejich povrchu. Při translokaci do krevního oběhu mohou nanočástic vyvolávat alveolární zánětlivé procesy následně provázené kardiovaskulárními problémy. Nanočástice, které se dostanou do organismu, mohou být v důsledku jejich vysoké povrchové energie zdrojem volných radikálů generujících oxidační stres, při kterém dochází k akumulaci ROS, případně ke snížení hladiny antioxidantů v lidském těle. Některým nanočásticím, pokud jsou dostatečně malé, se podaří proniknout i do buněk, kde mohou působit neurotoxicky, případně mohou vyvolávat změnu stavby genů v průběhu přepisu DNA.

Existuje velké množství informací z *in vitro* experimentů, které popisují interakce v systému nanočástice-buňka. V převážné většině experimentů byl poměr počtu nanočástic k počtu buněk vyšší než 1000:1. Takový počet nanočástic v poměru k množství buněk je mimo jakoukoliv realitu. Navíc *in vitro* experimenty se provádějí v prostředí a za podmínek které jsou diametrálně odlišné od skutečnosti. V současné době není dostatečně známa “toxicita” nanočástic, neexistují regulační opatření ani normy omezující použití nanočástic.

Přestože je zřejmé nad jakoukoliv pochybnost, že pouze *in vivo* experimenty, a zejména inhalační pokusy s malými zvířaty, nám mohou významným způsobem pomoci, je nutné, abychom i při inhalačních pokusech postupovali obezřetně, tak aby naše úsilí, čas a vynaložené finanční prostředky byly použity smysluplně, tak aby získané výsledky bylo možné spolehlivě

použit při vypracování metodiky hodnocení zdravotních rizik pro lidskou populaci, které jsou spojeny s přítomností nanočástic v životním prostředí.

V našem případě se inhalační experimenty se provádějí ve speciálních inhalačních klecích, ve kterých je udržován podtlak 20-70 Pa, aby se zajistila podmínka předběžné opatrnosti pro obslužný personál. Klece se nacházejí v inhalační komoře, která je hermetickou bariérou oddělena od laboratorního prostředí, a vzduch přiváděný do klecí a vzduch odváděný z klecí je filtrován, v posledním stupni filtry UHEPA 16. Relativní vlhkost vzduchu vstupujícího do inhalačních klecí je udržována v rozmezí $65 \pm 5 \%$ při teplotě $21,5 \pm 0,5 \text{ }^\circ\text{C}$. Vzduchotechnika je navržena tak, aby v případě výpadku elektrické energie podporovala životní podmínky v inhalačních klecích po dobu nejméně 6 hodin. Prostor komor je nepřetržitě monitorován kamerami. Údaje o koncentraci a velikosti nanočástic, teplotě a vlhkosti vzduchu, intenzitě osvětlení, podtlaku, ventilaci a pohybové aktivitě myši jsou zaznamenávány a ukládány na počítačích, které lze dálkově monitorovat.

Inhalační zařízení je konstruováno tak, aby v nich mohly probíhat dlouhodobé inhalační pokusy s malými zvířaty (myši, krysy). Uvnitř inhalační komory jsou čtyři klece, každá klec má objem $0,384 \text{ m}^3$ ($80 \times 40 \times 120 \text{ cm}$), vzduch v klecích je obměňován rychlostí 20 l/min. V klecích se nachází populace myši, jejich množství se řídí příslušnými předpisy. Inhalační komora je konstruována tak, že umožňuje provádět pokusy na vzorku až 240 myši, případně 80 krysách. Ve třech klecích se mohou nacházet malá zvířata, která lze exponovat různým koncentracím nanočástic. Ve čtvrté kleci je kontrolní skupina zvířat bez expozice nanočásticím.

Udržování vhodně volených podmínek při generování nanočástic a jejich následném ředění je, jak se ukázalo, kritickým bodem inhalačního experimentu. Konstatní podmínky generování nanočástic (konstantní distribuce, koncentrace a morfologické vlastnosti) bylo možné zajistit i v případě, kdy probíhaly dlouhodobé inhalační experimenty s nanočásticemi PbO, CdO i Mn_xO_y .

Například při generování nanočástic PbO, které vznikají vypařováním olova při $840 \text{ }^\circ\text{C}$ v proudu dusíku (2,5 l/min) obsahujícího maximálně 5 ppb (v/v) kyslíku a následnou oxidací nanočástic vzduchem (3,0 l/min), lze generovat dlouhodobě polydisperzní aerosol nanočástic PbO o koncentraci $7,0 \pm 0,5 \times 10^6$ částic/cm³. Tento „primární“ aerosol se pro potřeby inhalačního experimentu dělil do dvou větví v poměru 1 (1 litr/min) : 4,5 (4,5 l/min) a v dalším stupni se ředil 22 l/min čistého vzduchu o konstantní teplotě a vlhkosti. Naměřená koncentrační stabilita aerosolu nanočástic PbO (v průběhu 90-denního experimentu): $1,80 \pm 0,20 \times 10^6$ částic/cm³ a $0,40 \pm 0,07 \times 10^6$ částic/cm³. Obdobné výsledky jsme získali i pro generované polydisperzní aerosoly nanočástic CdO a Mn_xO_y .

Potvrdilo se, že nanočástice, které jsou zaváděny do inhalačních klecí, koagulují, což se projevuje zejména u nanočástic, jejichž koncentrace je vyšší než 1×10^6 částic/cm³.

PODĚKOVÁNÍ

Tato práce byla podporována grantem GA ČR P503/12/G147 (2012-2018) „Centrum studií toxických vlastností nanočástic“, grantem GA ČR P503/11/2315 (2011-2013) “Study of transport of inhaled nano-sized particles (Pb, Cd) and their allocation in organs” a výzkumným záměrem Ústavu analytické chemie AV ČR, v.v.i., RVO:68081715.

PREPARATION, EVALUATION, GENERATION AND DEPOSITION MEASUREMENT OF PARTICLES FOR AEROSOL INHALATION: RECENT STUDIES AND FUTURE PERSPECTIVES

František LÍZAL¹, Jan GAJDZIOK², Jan JEDELSKÝ¹, Šárka HALODOVÁ^{1,2}, Miroslav JÍCHA¹

¹ Department of Thermomechanics and Environmental Engineering, Energy Institute, Brno University of Technology, Brno, jicha@fme.vutbr.cz

² Department of Pharmaceutics, University of Veterinary and Pharmaceutical Sciences, Brno, gajdziokj@vfu.cz

Keywords: porous particles, lung deposition, biodegradable polymers, spray lyophilization

INTRODUCTION

Therapeutic interventions using inhaled pharmaceutical aerosols have increased sharply over the past decade. Today research activities suggest that the trend of inhalation treatment of systemic diseases will gain popularity in the near future due to the simplicity and the patient comfort when delivering drugs into the systemic circulation through the respiratory tract.

As a promising trend in the field of drugs administration into the respiratory tract appears application of porous spherical particles of a larger size (tens of microns), as they resist natural clearance mechanisms in lungs and therefore can increase bioavailability of the drug. This hypothesis was supported by both mathematical and *in vivo* studies (Musante et al., 2002, Edwards et al., 1997). Low density of large porous particles leads to relatively small aerodynamic diameter, suitable for deposition in the deep lungs, which can ensure the supply of drug for both local and systemic therapy.

Solid particles manufactured by methods such as mechanical milling, precipitation, spray drying, rapid expansion of supercritical fluids, or emulsion-based solvent evaporation methods represent the modern trend in pulmonary application of drugs. However, fine powders prepared using those methods exhibit strong interparticulate cohesion, leading to poor flow properties and aerosolization. Recently, the most discussed field is the preparation of large solid highly porous spherical particles with small aerodynamic diameter from biodegradable polymers e.g. PLGA, chitosan, alginates, albumin, polyvinyl alcohol, etc. This innovative dosage form could be manufactured by spray-freeze-drying method, producing particles of superior aerodynamic properties suitable for long-term drug release, and increased systemic bioavailability of incorporated drugs.

Substantial proof of large porous particles efficiency for inhalation therapy was published by (Edwards et al., 1997), who compared bioavailability of inhaled porous particles with nonporous particles. They encapsulated two model drugs, insulin and testosterone, into porous particles prepared from poly(lactic acid-co-glycolic acid) (PLGA) and poly(lactic acid-co-lysine-graft-lysine) (PLAL-Lys). They registered that systemic glucose levels were suppressed for 96 hours due to inhalation of large porous insulin particles, in comparison to nonporous particles with only four-hour effect. Using large porous particles (20 μm) with encapsulated testosterone they achieved approximately 10 times higher systemic bioavailability than with conventional inhaled therapeutic particles.

For efficient targeted delivery of drug particles an appropriate shape and density of particles are required to provide the deposition in the desired target regions of the respiratory tract. Our task is to choose a suitable biocompatible material, to adjust a method for generation

of particles from that material and to investigate its transport characteristics in human lungs. As a first step, liquid spherical particles were generated and their deposition was measured to allow the comparison of transport of particles with standard density and porous particles or fibers on the identical lung geometry.

METHODS

Measurement of deposition of liquid spherical particles was performed using Positron Emission Tomography (PET) on a realistic model of human tracheobronchial airways consisting of 22 segments. The method is based on a detection of a pair of simultaneously emitted annihilation photons moving in opposite directions as a result of positron – electron interaction after the positron emission decay of a suitable radioisotope. In our case liquid aerosol particles from di(2-ethylhexyl) sebacate were tagged with fluorine-18. Measurement was performed for steady inhalation flowrates 15, 30 and 60 Liter/min with particles in sizes 2.5 and 4.3 μm . Hybrid PET/CT scanner Siemens Biograph 64 was used for data acquisition. The radioactivities encompassed in individual segments of the realistic lung model were evaluated using Carimas 2.4 software from Turku PET centre, Finland and local deposition characteristics were calculated.

RESULTS AND DISCUSSION

Deposition efficiency in individual segments was found to be a function of parameter $\text{Stk}\cdot\text{Re}^{-0.4}$ (Fig. 1), however segments containing the oral cavity, trachea and first bifurcation defy the trend, which suggests that different deposition mechanisms take place in that part of the model. Due to the presence of laryngeal jet and turbulent flow, turbulent dispersion is considered to be significant in the mentioned region and will be therefore included in the forthcoming analysis.

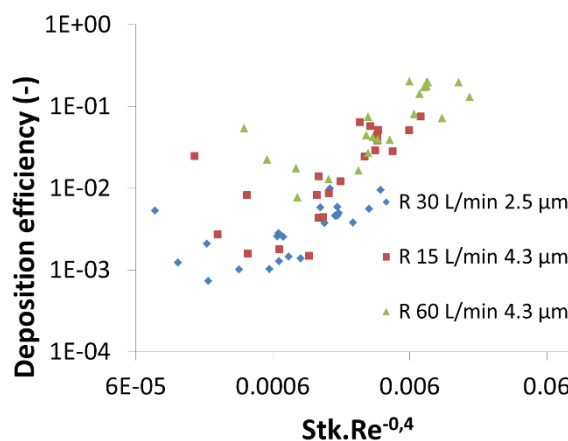


Fig. 1: Deposition efficiency as a function of parameter $\text{Stk}\cdot\text{Re}^{-0.4}$.

CONCLUSIONS

The measurement of deposition of standard-density liquid particles produced the fundamental data set, which is being used for comparison of deposition characteristics of particles having different physical and chemical properties, such as fibrous or porous particles. Our next aim is to produce and measure the deposition of large porous biodegradable particles, as they have a great potential to increase the bioavailability of the inhaled medication.

ACKNOWLEDGEMENT

Authors greatly acknowledge the financial support from project No. P105/11/1339 funded by the Czech Grant Agency.

LITERATURE

- Edwards D.A., Hanes J., Caponetti G., Hrkach J., BenJebria A., Eskew M.L., Mintzes J., Deaver D., Lotan N. & Langer R., Large porous particles for pulmonary drug delivery. *Science*, 276, 1868-1871, (1997).
 Musante C. J., Schroeter J. D., Rosati J. A., Crowder T. M., Hickey A. J., Martonen T. B., Factors Affecting the Deposition of Inhaled Porous Drug Particles, *Journal of Pharmaceutical Sciences*, vol. 91, no. 7, (2002).

SYNTHESIS OF LEAD AND LEAD OXIDE NANOPARTICLES FOR INHALATION EXPERIMENTS

Pavel MORAVEC, Jiří SMOLÍK, Jakub ONDRÁČEK, Petr VODIČKA, Radek FAJGAR

Department of Aerosols and Laser Studies, Institute of Chemical Process Fundamentals AS CR, v.v.i., Prague, moravec@icpf.cas.cz

Keywords: Evaporation/condensation, externally heated tube reactor, MOCVD, nanoparticle generation

INTRODUCTION

Nanoparticles (NP's) in the environment may have a significant effect on the living beings. When inhaled these particles enters to the respiratory system and may cause adverse health effects. However, the real data of the impact of NP's inhalation are still rather rare. Recently, an inhalation chamber for study of allocation of nanoparticles in organs of laboratory animals was constructed in the Institute of analytical Chemistry AS CR (Večeřa *et al.*, 2012) and a preliminary study of allocation of MnO_x nanoparticles in organs of laboratory animals in inhalation chamber was presented by Večeřa and Mikuška, 2012. For such experiments a continual generation of nanoparticles in duration of days or even weeks and in sufficiently high number concentration and appropriate particle size distribution is necessary. As far as we know, generation of Pb/PbO_x nanoparticles in the gas phase has not been presented yet. Pb nanoparticles were synthesized using a surfactant-assisted solution dispersion method by Zhao *et al.*, 2004, or by a rapid injection of aqueous solution of lead acetate into an aqueous solution of sodium borohydride (Lee *et al.*, 2009). Synthesis of lead oxide particles by wet-chemistry method was presented by e.g. Karami *et al.*, 2008. In the gas phase the lead bis(2,2,6,6,-tetramethyl-3,5-heptanedionate) (PbTHD2) precursor was used together with other precursors to metal organic chemical vapor deposition (MOCVD) of thin films of lead zirconate titanate (Pb(ZrTi)O₃, Jones *et al.*, 1999, Chen *et al.*, 1999), or thin films of (PbLa)TiO₃ (Shin *et al.*, 1998). Therefore we decided to use this precursor for generation of nanoparticles of Pb or PbO_x by thermal decomposition and/or oxidation in a hot wall reactor. As an alternative route there was a possibility to generate the lead NP's from metallic Pb by evaporation/condensation (E/C) method.

EXPERIMENTAL

NP's were synthesized in an externally heated tube flow reactor with i. d. 25 mm and length of heated zone 1 m. Three methods of NP's generation were tested: i) thermal decomposition of lead (PbTHD2) in inert atmosphere (pyrolysis), ii) thermal decomposition of PbTHD2 in oxidizing atmosphere (cca 10 vol. % O₂, oxidation), iii) E/C of metallic Pb. Vapour pressure of PbTHD2 (P_{PbTHD2}) was calculated on the basis of experimental data of Krisyuk *et al.*, 1998, vapour pressure of metallic Pb (P_{Pb}) from data presented by Lund. Particle production was studied in dependence on reactor temperature (T_{R}), precursor concentration (P_{PbTHD2} or P_{Pb}), and reactor flow rate (Q_{R}). The particle production was monitored by scanning mobility particle sizer (SMPS, TSI model 3936L75) and samples for particle characterization were deposited onto TEM grids using nanometer aerosol sampler (NAS, TSI model 3089) and on PTFE, Zefluor, Quartz and Sterlitech Ag filters. Particle characteristics were studied by transmission/scanning electron

microscopy (TEM, JEOL 2000FX/SEM, TESCAN INDUSEM), energy dispersive spectroscopy (EDS, Bruker Quantax), atomic absorption spectroscopy (AAS, Avanta Sigma), elemental and organic carbon analyzer (ECOC, Model 4, Sunset Laboratory), X-ray diffraction (XRD, Philips X'Pert diffractometer PW3020) and X-ray photoelectron spectrometry (XPS, ADES-400, VG Scientific).

RESULTS

Particle production Generation of particles by thermal decomposition of PbTHD2 is stable at T_R in the range from 500 to 600 °C, see Fig. 1. Above 600 °C the NP's concentration decreases most probably due to deposition on the reactor wall. In oxidizing atmosphere higher precursor concentration (T_S , Q_S) was necessary than in inert one and number concentration of generated particles was still lower, cca on the level $1 \cdot 10^7$ #/cm³. NP's production is in progress at T_R up to 500 °C and increases with reactor flow rate and saturator temperature, see Fig. 2. At T_R higher than 500 °C particle production comes to a standstill. By evaporation/condensation method the particle production runs stably and with sufficiently high number concentration greater than $1.5 \cdot 10^7$ #/cm³ in the whole investigated range of T_R from 830 to 860 °C, which can be seen in Fig 3. NP's production increases with Q_R and temperature of precursor evaporation (T_R).

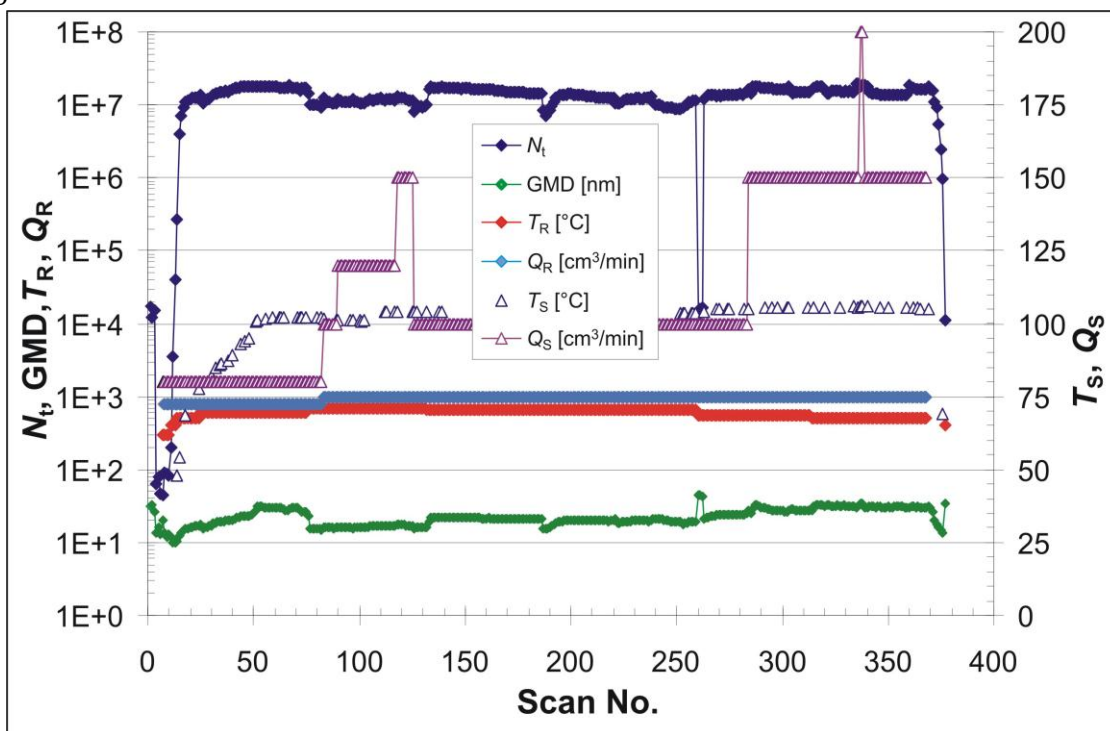


Fig. 1: Time dependence of number concentration (N_t) and geometric mean diameter (GMD) of NP's generated by pyrolysis of PbTHD2 at given experimental conditions, 1 scan = 5 minutes.

Particle characteristics PbTHD2 - Pyrolysis: Particles were typically spherical and agglomerated into clusters and chains with primary particle size between 5 and 10 nm at T_R 500 °C. At T_R 650 °C, NP's were larger and they were more polydisperse with particle size varying between 6 and 17 nm. EDS analysis proved presence of Pb and oxygen in the samples. The content of Pb determined by AAS varied between 46 and 61 mass % and ECOC analysis detected no EC and 22 mass % of OC. XRD pattern was amorphous.

PbTHD2 - Oxidation: Particles were agglomerated into chains and EDS analysis detected besides components from filter (Ag, Cl) also Pb and O. AAS showed 84 mass % of Pb and almost zero content of both EC and OC.

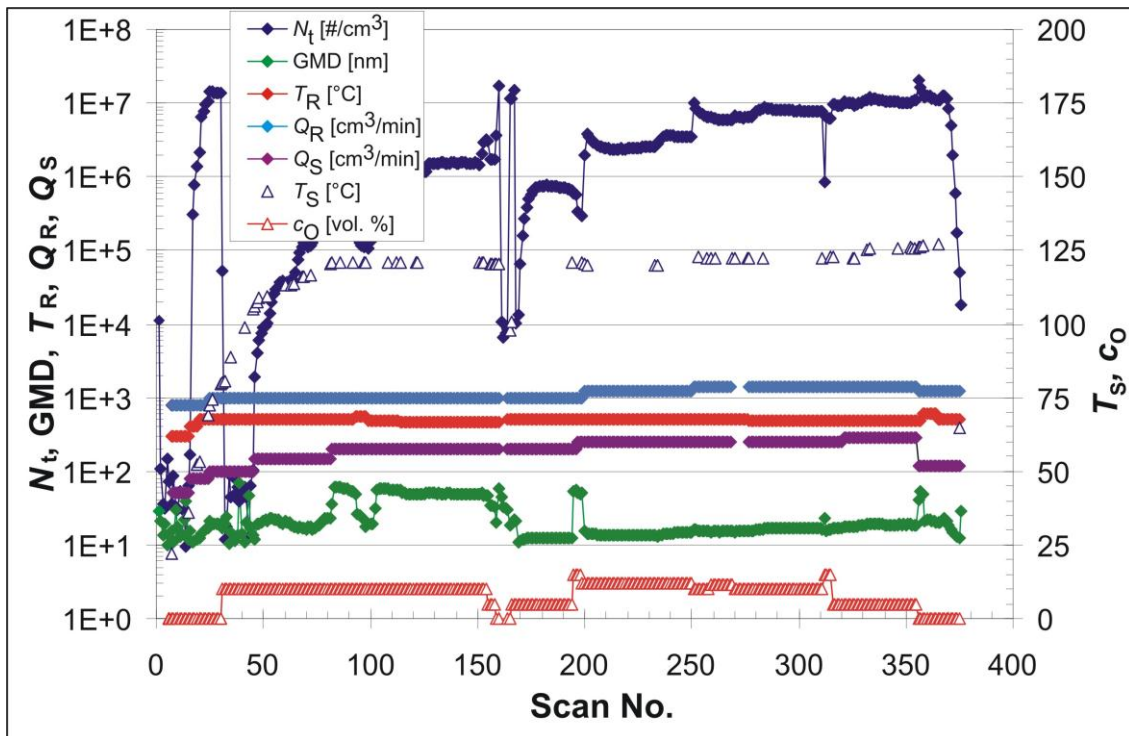


Fig. 2: Time dependence of N_t and GMD of NP's generated by oxidation of PbTHD2 at given experimental conditions, 1 scan = 5 minutes.

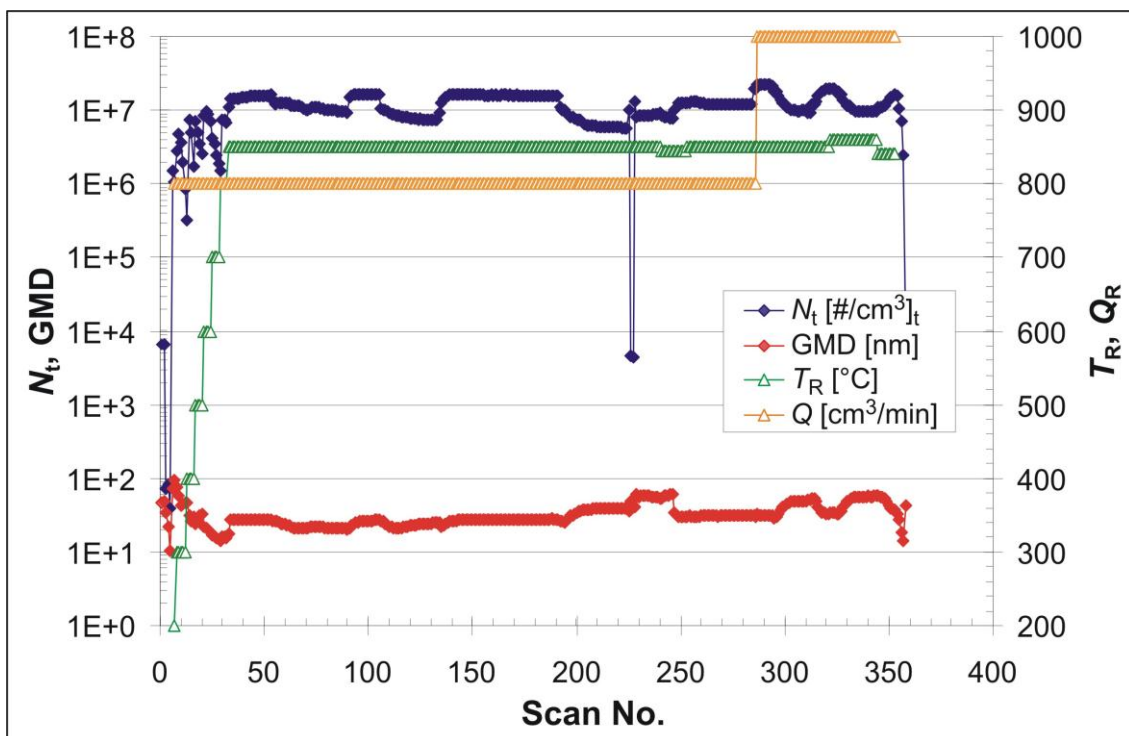


Fig. 3: Time dependence of N_t and GMD of particles generated by evaporation/condensation of Pb at given T_R , and Q_R , 1 scan = 5 minutes.

Pb – E/C: Particles were agglomerated into clusters and chains, too. The content of Pb was slightly above 80 mass % (AAS). XRD analysis (performed with the time-lag of about three weeks) showed rhomboedric diffraction pattern of hydrocerussite ($\text{Pb}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$, (PDF 0131), which indicates that lead NP's are not long-term stable in the atmosphere and react with oxygen, CO_2 and air humidity. XPS analysis showed that lead in the surface layer of NP's is present in bonds Pb-O.

CONCLUSIONS

From the three tested methods of NP's generation the evaporation/condensation of metallic Pb seems to be the most suitable for long lasting inhalation experiments due to its simplicity, unambiguous mechanism of NP's formation and well defined composition. Nevertheless, NP's can change their composition, at least on the surface layer, during the time-lag between their formation and inhalation. Thermal decomposition of PbTHD2 can produce sufficiently high concentration of NP's but there is some uncertainty about their composition due to presence of OC in NP's. Oxidation of PbTHD2 produces carbon free NP's, but the number concentration of NP's is somewhat low.

ACKNOWLEDGEMENT

This work was supported by the Grant Agency of the Czech Republic under grants P503/11/2315 and P503/12/G147. XPS analyses were performed by Dr. Josef Zemek, Institute of Physics AS CR, v.v.i., AAS analyses by MSc. Ludmila Soukupová, ICPF AS CR, v.v.i. and XRD analyses by Dr. Roman Skála, Geological Institute AS CR, v.v.i.

LITERATURE

- Chen I.-S., Roeder J.F., Glassman T.E., Baum T.H., Liquid delivery MOCVD of Niobium-Doped $\text{Pb}(\text{ZrTi})\text{O}_3$ Using a Novel Niobium Precursor, *Chem. Mater.*, 11, 209-212, (1999).
- Jones A.C., Leedham T.J., Writh P.J., Williams D.J., Crosbie M.J., Davies H.O., Fleeting K.A., O'Brien P., Metalorganic Chemical Vapour Deposition of Zirconia and Lead Zirconate Titanate Using a Novel Zirconium Precursor, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 19, 1431-1434, (1999).
- Karami H., Karimi M.A., Haghdar S., Sadeghi A., Mir-Ghasemi R., Mahdi-Khami S., Synthesis of lead oxide nanoparticles by sonochemical method and its application as cathode and anode of lead-acid batteries, *Mater. Chem. Phys.* 108, 337-344, (2008).
- Krisyuk V.V., Turgambaeva A.E., Igumenov I.K., Volatile Lead β -Diketonates as CVD Precursors, *Chem. Vapor Dep.* 4, 43-46, (1998).
- Lee G., Choi S.-I., Lee Y.H., Park J.T., One-pot Syntheses of Metallic Nanoparticles of Tin and Lead, *Bull. Korean Chem. Soc.* 30, 1135-1138, (2009).
- Lund M.W., Vapor Pressure of the Chemical Elements, PowerStream Technology <http://www.powerstream.com/vapor-pressure.htm>.
- Snin J.C., Hong S.-K., Lee J.M., Cho H.J., Kim K.S., Hwang C.S., Kim H.J., Preparation and Characterization of (Pb, La) TiO_3 Thin Films by Solid Source Mixture Metal Organic Chemical Vapor Deposition, *J. Korean Phys. Soc.*, 32, S1529-S1531, (1998).
- Večeřa, Z., Mikuška P., Moravec P., Nanočástice a jejich zdravotní rizika, *Sborník konf. 35. pracovní dny České a slovenské společnosti pro mutagenезi zevním prostředím, Brno, 9.-11. 5. 2012: 33-35.*
- Večeřa, Z., Mikuška, P., První zkušenosti s inhalací nanočástic malými zvířaty, *Proc. 13th An. Conf. of the Czech Aerosol Soc., October 2012, Třeboň, (2012).*
- Zhao Y., Zhang Z., Dang H., Fabrication and tribological properties of Pb nanoparticles, *J. Nanoparticle Res.* 6, 47-51, (2004).

INFLUENCE OF SIZE EFFECT ON EVAPORATION OF AEROSOL NANOPARTICLES

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

¹Heat and Mass Transfer Institute NASB, Minsk, Belarus

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

Keywords: nanoparticles, size effect, evaporation

INTRODUCTION

Evaporation of nanoscale particles plays a significant role in many branches of nanotechnology and also in the atmospheric physics and chemistry. The classical approach to the description of evaporation of small (nanoscale) aerosol particles is usually based on the Kelvin equation. The mentioned equation was used in (Nanda et al., 2003) to interpret the results of experiments related to evaporation of free Ag nanoparticles. The authors of the above-mentioned paper assume that the surface tension of free Ag nanoparticles can be significant greater than the mentioned value for bulk matter. It is worth noting that this assumption is in contradiction with the Tolman theory (Tolman, 1949). Below we consider the influence of the size dependence of the cohesive energy in the nanoparticle on its evaporation.

RESULTS AND DISCUSSION

Nanoparticle evaporation depends on the activation energy E_p needed to remove the atom from the nanoparticle. The value of E_p for the spherical nanoparticle is given by (Nanda et al., 2003)

$$E_p(d) = E_c - \frac{4\sigma V}{d}, \quad (1)$$

where d is the diameter of the nanoparticle, E_c is the cohesive energy per atom in the nanoparticle, σ is the surface energy, V is the volume per atom in the nanoparticle.

The value of E_c for the free Ag nanoparticle in (Nanda et al., 2003) is assumed to be equal to 2.95 eV (this is the value for bulk silver). It is worth noting that the value of E_c in the case of the nanoscale particle depends on its size. The size-dependent cohesive energy for the nanoparticle E_{cp} can be found from the equation (Yang and Li, 2007)

$$\frac{E_{cp}}{E_{c\infty}} = \frac{T_{mp}}{T_{m\infty}}. \quad (2)$$

Here $E_{c\infty}$, $T_{m\infty}$ are the cohesive energy and the melting temperature for bulk matter, T_{mp} is the size-dependent melting temperature of the nanoparticle. Let us consider the case when $\delta/d \ll 1$, where δ is the Tolman length. Taking into account the size dependence of the melting temperature and the surface energy for the nanoparticle (Rekhviashvili and Kishtikova, 2006), we can write the following equation for $E_p(d)$:

$$E_p(d) = E_{c\infty} - \frac{4\sigma_{\text{eff}}V}{d}, \quad (3)$$

where $\sigma_{\text{eff}} = \sigma_{\infty}[1 + E_{c\infty}\delta/(\sigma_{\infty}V) - 4\delta/d]$, σ_{∞} is the surface energy for bulk matter (σ_{eff} is some effective value that has a dimension of σ).

According to (Nanda et al., 2003) the value of σ_∞ for Ag is in the range 1.065–1.54 J/m². In accordance with the results of (Calvo, 2012) the Tolman length for the composite Ag-Au nanoparticles (for arbitrary concentrations of components) is in the range 2–2.8 Å. Let us estimate the value of σ_{eff} at following values of parameters: $\sigma_\infty = 1.065$ J/m², $\delta = 2.3 \cdot \text{Å}$, $E_{\text{coo}} = 2.95$ eV, $\delta/d = 0.01$. We obtain for these parameters the value of $\sigma_{\text{eff}} \approx 7.4$ J/m² that is close to the value 7.2 J/m² used in (Nanda et al., 2003) as the surface tension of the free Ag nanoparticle.

The critical diameter of the nanoscale particle (cluster) d_{cr} , neglecting the last term in the equation for σ_{eff} , can be written as

$$d_{\text{cr}} = \frac{4V\sigma_\infty}{kT \ln S} \left(1 + \frac{E_{\text{coo}}\delta}{\sigma_\infty V} \right), \quad (4)$$

where S is the saturation ratio.

The equation (4) shows that d_{cr} in the size dependence of the cohesive energy in the nanoparticle is greater than d_{cr} calculated on the basis of the Kelvin equation without considering the above-mentioned size effect. An increase in d_{cr} decreases the rate of homogeneous nucleation. It is also shown that the size dependence of the cohesive energy can affect the production of nanoparticles doped with different chemical elements.

CONCLUSIONS

Thus, it is shown that the experimental results on evaporation of free Ag nanoparticles can be interpreted on the basis of the size-dependent cohesive energy in the nanoscale particles. The influence of the size dependence of the cohesive energy in the nanoparticles on their critical size and on nanoparticle doping is discussed.

ACKNOWLEDGEMENTS

This work was supported by GAAVCR project IAA200760905.

REFERENCES

- Calvo F., Molecular dynamics determination of the surface tension of silver-gold liquid alloys and the Tolman length of nanoalloys, *J. Chem. Phys.*, 136, 154701-1–154701-7 (2012).
- Nanda K.K., Maisels A., Kruis F.E., Fissan H., Stappert S., Higher surface energy of free nanoparticles, *Phys. Rev. Lett.*, 91, 106102-1–106102-4 (2003).
- Rekhviashvili S.Sh., Kishtikova E.V., On the temperature of melting of nanoparticles and nanocrystalline substances, *Tech. Phys. Lett.*, 32, 439–441 (2006).
- Tolman R.C., The effect of droplet size on surface tension, *J. Chem. Phys.*, 17, 333–337 (1949).
- Yang C.C., Li S., Investigation of cohesive energy effects on size-dependent physical and chemical properties of nanocrystals, *Phys. Rev. B*, 75, 165413-1–165413-5 (2007).

EFFECT OF ADSORBABLE FOREIGN GAS ON EVAPORATION OF WATER FROM POROUS AEROSOL PARTICLES

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

¹Heat and Mass Transfer Institute NASB, Minsk, Belarus

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

Keywords: aerosol particles, nanopores, evaporation

INTRODUCTION

Adsorption of molecules of a foreign gas on the surface of nanoscale objects can influence phase transitions in the heterogeneous systems with nanoobjects. Some problems related to adsorption of foreign molecules on the surface of nanoscale particles (clusters) were considered in (Luijten et al., 1997; Levdansky et al., 2006). Here we discuss the effect of the adsorbable foreign gas on water evaporation from porous aerosol particles with nanoscale pores.

RESULTS AND DISCUSSION

It is known that in a number of cases micro- and nanoscale pores can be inside solid aerosol particles (Fukuta, 1966). The aerosol particle in this case can be considered as the solid skeleton with fine (nanoscale) pores that are often filled with water (e.g. due to capillary condensation of the water vapor). The removal of water from the porous aerosol particles can be realized by water evaporation from pores, e.g. with increasing the particle temperature under the effect of solar radiation. Let us consider the influence of the adsorbable foreign gas on water evaporation from the fine cylindrical capillary in the free-molecular flow regime. Adsorption of molecules of a foreign gas on the water meniscus in the capillary can affect the surface tension of water as well as can block phase transitions on the meniscus surface. We consider for simplicity evaporation from the capillary with the fully wettable wall. The resulting flux of vapor molecules J passing through the capillary in water evaporation from the concave hemispherical meniscus can be written as

$$J = \frac{\pi d^2}{4} \frac{P_e}{(2\pi m k T)^{1/2}} Q W. \quad (1)$$

Here d is the diameter of the capillary that is assumed to be equal to the diameter of the meniscus, P_e is the saturated vapor pressure of water over the pure meniscus (without adsorbed foreign molecules), m is the mass of the water molecule, k is the Boltzmann constant, T is the temperature, W is the transmission probability of vapor molecules passing through the capillary, the value of Q in view of (Luijten et al., 1997) is given by

$$Q = \frac{1}{1 + K_{am} P_a} \left[\left(\frac{1}{1 + K_{am} P_a} \right)^{-G} - H \right], \quad (2)$$

where $G = 4Vn_0/d$, $H = P_1/P_e$, n_0 is the number density of molecules of the adsorbable foreign gas in the fully filled monolayer, P_1 is the partial pressure of the water vapor at the exit end of the capillary, K_{am} is the Langmuir adsorption constant in adsorption of foreign molecules on the

meniscus, P_a is the partial pressure of the adsorbable foreign gas, V is the volume per molecule in the water.

Figure 1 shows the dependence of Q on $\varphi_m = K_{am}P_a$. It is seen from Fig. 1 that depending on H the value of Q in some range of φ_m can both decrease and increase with a rise in φ_m . Moreover, the introduction of the adsorbable foreign gas into the equilibrium at $P_a = 0$ system can induce the resulting flux of water molecules (the line 3 in Fig. 1). It is also shown that adsorption of foreign molecules on the meniscus surface can affect the critical (equilibrium) diameter of the meniscus at which the resulting flux of water molecules on the meniscus surface is equal to zero.

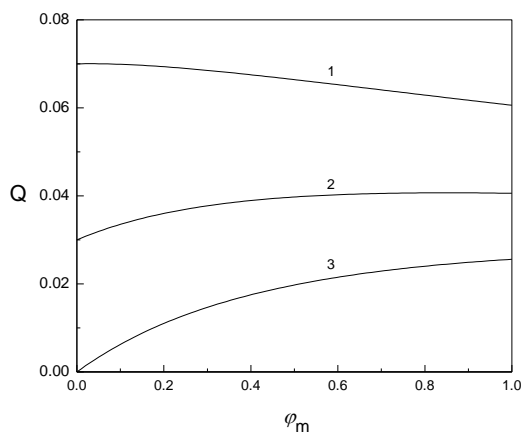


Fig. 1.: Dependence of Q on φ_m in water evaporation from the cylindrical capillary at $d = 10^{-8}$ m, $T = 293$ K, $n_0 = 6 \cdot 10^{18}$ m $^{-2}$ and different values of H ; 1: $H = 0.93$, 2: $H = 0.97$, 3: $H = 1$.

It is worth noting that the value of W in the general case can also depend on the pressure of the adsorbable foreign gas due to the effect of adsorbed foreign molecules on scattering of vapor molecules by the channel wall.

CONCLUSIONS

It is shown that the influence of the adsorbable foreign gas on water evaporation from the porous aerosol particle with fine pores (capillaries) is related to a change in the flux of water molecules evaporating from the meniscus in the capillary as well as to a change in the transmission probability of water vapor molecules passing through the capillary due to the influence of adsorbed foreign molecules on scattering of water vapor molecules by the capillary wall.

ACKNOWLEDGEMENTS

This work was supported by GAAVCR project IAA200760905.

REFERENCES

- Fukuta N., Activation of atmospheric particles as ice nuclei in cold and dry air, *J. Atmos. Sci.*, 23, 741–750 (1966).
- Levdansky V.V., Smolík J., Moravec P., Influence of size effect and foreign gases on formation of nanoparticles, *Int. Commun. Heat Mass Transfer*, 33, 56–60 (2006).
- Luijten C.C.M., Bosschaart K.J., van Dongen M.E.H., High pressure nucleation in water/nitrogen systems, *J. Chem. Phys.*, 106, 8116–8123 (1997).

MOLECULES AND IONS AT THE AIR – WATER AND AIR – ICE INTERFACES: MOLECULAR DYNAMICS SIMULATIONS WITH ATMOSPHERIC IMPLICATIONS

Martina ROESEL OVÁ, Alena HABARTOVÁ, Denisa KUBÁNIOVÁ

Institute of Organic Chemistry and Biochemistry ASCR, v.v.i., Prague, email: roesel@uochb.cas.cz

Keywords: Heterogeneous reactions, organic coatings, halogenated organics, nitrate ion, benzoic acid

INTRODUCTION

Aqueous atmospheric aerosols and other types of atmospheric moisture dispersed in air as liquid droplets or ice particles are systems characterized by large air – water interface area. This plays a crucial role in uptake and heterogeneous chemical processing of a broad range of atmospheric species. In such systems, the surface has to be taken into account, as surface adsorption can affect the uptake of gas-phase species by the aerosol, and reactions at the interface between the two phases may become significant. Previous studies have shown that many atmospheric compounds (including oxidants such as OH, HO₂, and ozone) prefer the air–water interface (Roeselova et al. 2004; Vacha et al. 2004), and that the partial hydration of the molecules at the aqueous or ice surface (together with the interfacial presence of the oxidizing agent) can affect the mechanisms and reaction rates of photochemical and oxidation reactions in contrast to the reactions occurring in the gas or bulk liquid phases. (Nissenon et al. 2006) These processes are further influenced by surface-active organics coating the surface of aqueous aerosol and cloud droplets. (Donaldson and Vaida 2006)

We used computer simulations of molecular dynamics to investigate – with atomistic resolution – of several atmospherically relevant species in interfacial environments. These include (I) a series of alkyl halides (C_nH_{2n+1}X, n = 1–5, X = Cl, Br, or I) at the air – water interface, (II) nitrate ion (NO₃⁻) at the air – ice interface, and (III) benzoic acid (C₆H₅COOH) at the air – water interface with and without a palmitic acid (CH₃(CH₂)₁₄COOH) surfactant film.

METHODOLOGY

Molecular dynamics (MD) simulations were carried out employing a slab geometry, with the simulation cell containing a liquid water or ice slab with two open interfaces sandwiched between two layers of vacuum/gas phase. Periodic boundary conditions were applied in all three dimensions. The simulated systems consisted of (I) 863 water molecules and 2 (identical) alkyl halide molecules of the above list in a 3.0 x 3.0 x 10.0 nm cell, (II) one NO₃⁻ ion, one Na⁺ ion, and either 1568 water molecules in a 3.15 x 3.12 x 20.0 nm cell or 2880 water molecules in a 3.6 x 3.9 x 20.0 nm cell, and (III) 30 benzoic acid molecules and about 6400 water molecules in a 52 x 52 x 300 nm cell, with or without a palmitic acid (PA) monolayer at the water – vapor interface comprised of 232 PA molecules (116 per interface). Examples of the systems are shown in Fig. 1. Simulations were performed with both polarizable and non-polarizable interaction potentials using either Gromacs or Amber program package.

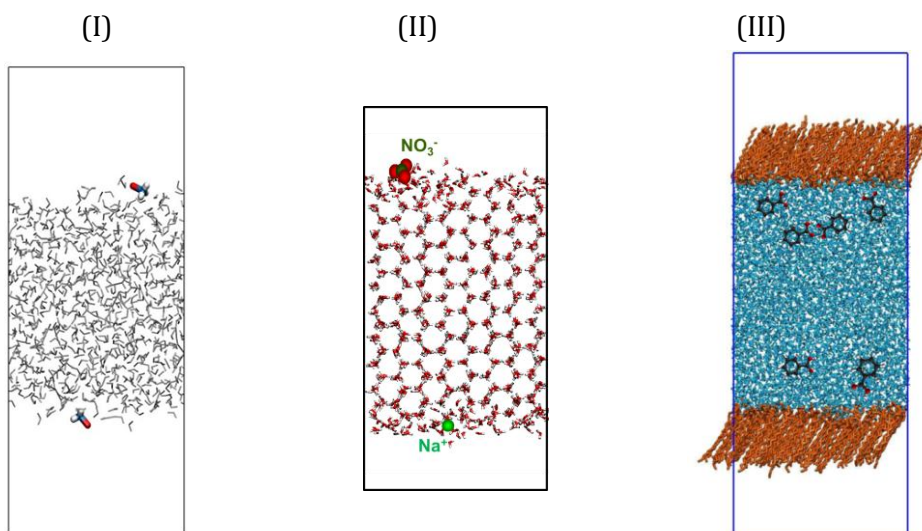


Fig. 1: Examples of the systems studied: (I) Liquid water slab with two methyl chloride (CH_3Cl) molecules, (II) ice slab with one NO_3^- and one Na^+ ion at opposite interfaces, and (III) liquid water slab with dissolved benzoic acid ($\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$) molecules and palmitic acid ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOH}$) monolayer on both water – vapor interfaces.

RESULTS

(I) *Alkyl halides at the air–water interface.* For all of the alkyl halides investigated, the present simulations confirm a strong tendency to reside at the water–vapor interface, in accord with our earlier study which showed an interfacial free energy minimum of $\sim 12 - 15$ kJ/mol relative to relative to full hydration in the bulk liquid for halomethanes. (Habartová et al. 2013) The present MD study reveals the details of the molecular orientation and the corresponding hydration at the water–vapor interface for the alkyl halide series. In particular, it shows that all methyl halide molecules have their (incomplete) hydration shell centered on the methyl end of the molecule, while the halogen atom is facing the gas phase essentially unsolvated. The hydration shell of the 2- to 5-carbon chain molecules is localized around the $\alpha\text{-CH}_2$ group next to the halogen, in accord with ab initio results for pentyl chloride. (Pasalic et al. 2011) However, ethyl and, to a large degree, also propyl halides, with their relatively short alkyl chain, still have the halogen atom rather exposed, pointing almost freely into the gas phase. The behavior of butyl and pentyl halides on the water surface begins to resemble that of alcohols, with the polar region of the CH_2X group interacting with water and the rest of the increasingly nonpolar hydrocarbon chain pointing on average away from water. Consequently, the halogen atom becomes more, albeit not fully, hydrated. The identity of the halogen substituent plays only a minor role in this general trend.

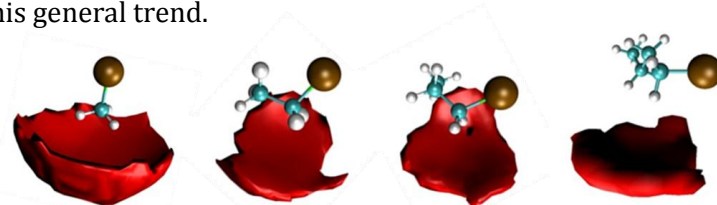


Fig. 2: Partial hydration of methyl through butyl bromide at the air–water interface. Color coding: C (cyan), H (gray), Br (brown). Spatial distributions of oxygen of the nearest water molecules are plotted in red as the density isovalue corresponding to 1.5 times the density of bulk water.

(II) *Nitrate anion at the air-ice interface.* Using several interaction potentials, both simple non-polarizable ones as well as those that explicitly treat the electronic polarization of the molecules, we investigated the preferred location of the nitrate anion within the quasi-liquid layer (QLL) on ice surface 5 degrees (K) below the melting point. With the non-polarizable models, nitrate samples a broad range of configurations within the QLL (full as well as partial solvation), whereas with the polarizable models, nitrate remains within the topmost region of QLL, to a large degree only partially solvated. MD simulations employing non-polarizable and polarizable models represent two limiting cases of the solvation behavior of NO_3^- at the ice-vapor interface. The MD trajectories were analyzed in terms of the preferential orientation of nitrate at the interface and the structure of its hydration shell. As a result, representative configurations of solvated nitrate anion for future quantum chemical modeling of nitrate photolysis on ice were obtained.

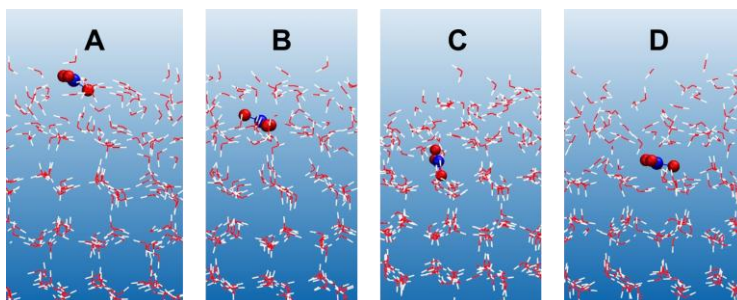


Fig. 3: Snapshots showing the most populated configurations of nitrate anion at the surface of ice. Color coding: O (red), H (gray), N (blue).

(III) *Benzoic acid at the air-water interface with and without palmitic acid surfactant film.* The benzoic acid ($\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$) molecules, distributed throughout the bulk liquid water at the beginning of the simulation, partition to the liquid-vapor interface on the time scale of nanoseconds. While in solution, benzoic acid molecules exhibit propensity to form aggregates via π -stacking of the aromatic rings. At the interface, the molecules tend to form irregular agglomerates, combining both stacking interaction and hydrogen-bonding of the carboxyl groups to the interfacial water molecules. In the aqueous slab coated with the palmitic acid (PA, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOH}$) monolayer, benzoic acid intercalates into the PA film. In contrast to the π -stacking in the aqueous environment, benzoic acid within the monolayer forms dimers via hydrogen bonding of the carboxylic acid groups. The intercalation of benzoic acid into the monolayer causes perturbation to the ordered PA film, at the same time “stiffening” the film through further compression of the PA chains and opening “pores” in the monolayer.

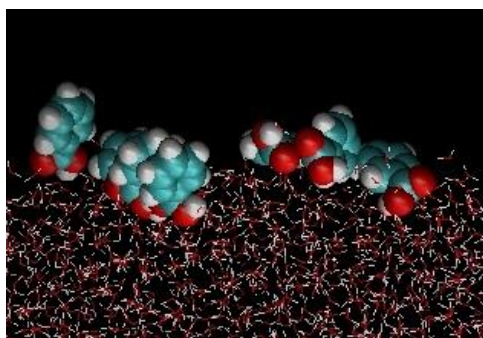


Fig. 4: Snapshot from MD simulation showing benzoic acid aggregates at the water-vapor interface. Color coding: O (red), H (gray), C (cyan).

CONCLUSIONS

The results of the present study, showing interfacial enhancement for a large set of alkyl halides, indicate that partitioning to the interface – in addition to the partitioning between the air and the droplet (bulk liquid) phase – may need to be included in atmospheric models to correctly describe the uptake of gas-phase alkyl halides into aqueous droplets dispersed in air. At the same time, the specific character of the partial hydration of the surface-adsorbed alkyl halides is likely to affect the reactivity of these species when adsorbed on the surface of aqueous or ice particles in the atmosphere. The distinct difference in preferred alignment and solvation structures at the aqueous surface between the short-chain alkyl halides and their longer-chain counterparts is of potential importance particularly for heterogeneous photochemistry of alkyl halides on atmospheric aqueous and/or ice interfaces.

The nitrate study provides a unique level of molecular detail regarding the structural organization and dynamics of nitrate anion at the surface of ice governed by the unique solute-solute and solute-solvent interactions in the pre-melted interfacial layer, and will contribute to enhancing our knowledge of the photochemical processes involving nitrate in snow by providing representative configurations of solvated nitrate anion for future quantum chemical modeling of nitrate photolysis on ice.

The MD simulations of benzoic acid interaction with palmitic acid surfactant film reveal structural changes of the fatty acid monolayer due to partitioning of benzoic acid from the aqueous phase into the monolayer. The intercalation of benzoic acid results in „pores“ being formed in the monolayer. Through these regions without surfactant coverage, evaporation/condensation of water may be facilitated even if the aqueous surface is coated by a surfactant layer.

ACKNOWLEDGEMENTS

The authors wish to acknowledge the support from the Czech Science Foundation via grants P208/10/1724 „Molecular simulation studies of structure and dynamics of ice surfaces in the presence of impurities and atmospheric pollutants“ and 13-06181S „Investigation of lipid Langmuir monolayers interacting with atmospheric oxidants and pollutants by molecular simulations“.

REFERENCES

- Donaldson, D. J.; Vaida, V., "The Influence of Organic Films at the Air-Aqueous Boundary on Atmospheric Processes," *Chem. Rev.* 106, 1445-1461, (2006).
- Habartová, A.; Valsaraj, K. T.; Roeselová, M., "Molecular Dynamics Simulations of Small Halogenated Organics at the Air-Water Interface: Implications in Water Treatment and Atmospheric Chemistry," *J. Phys. Chem. A*, (2013).
- Nissenon, P.; Knox, C. J. H.; Finlayson-Pitts, B. J.; Phillips, L. F.; Dabdub, D., "Enhanced Photolysis in Aerosols: Evidence for Important Surface Effects," *Phys. Chem. Chem. Phys.* 8, 4700-4710, (2006).
- Pasalic, H.; Roeselova, M.; Lischka, H., "Methyl and Pentyl Chloride in a Microhydrated Environment and at the Liquid Water-Vapor Interface: A Theoretical Study," *J. Phys. Chem. B* 115, 1807-1816, (2011).
- Roeselova, M.; Vieceli, J.; Dang, L. X.; Garrett, B. C.; Tobias, D. J., "Hydroxyl Radical at the Air-Water Interface," *J. Am. Chem. Soc.* 126, 16308-16309, (2004).
- Vacha, R.; Slavicek, P.; Mucha, M.; Finlayson-Pitts, B. J.; Jungwirth, P., "Adsorption of Atmospherically Relevant Gases at the Air/Water Interface: Free Energy Profiles of Aqueous Solvation of N₂, O₂, O₃, OH, H₂O, HO₂, and H₂O₂," *J. Phys. Chem. A* 108, 11573-11579, (2004).

AN EXPERIMENTAL ASSESMENT OF CHANGES TO THE SIZE DISTRIBUTION OF AMMONIUM NITRATE UNDER ISOTHERMAL CONDITIONING

Nick TALBOT, Jakub ONDRÁČEK, Vladimír ŽDÍMAL

Ústav chemických procesů AV ČR, v.v.i., Praha, talbot@icpf.cas.cz

Keywords: Ammonium nitrate, Nitric acid, Ammonia, dissociation, Isothermal.

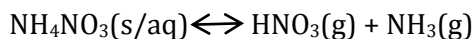
SUMMARY

The volatility of ammonium nitrate was assessed under laboratory conditions in terms of size distribution changes once subjected to isothermal conditioning. Three temperature regimes were chosen to coincide with what is perceived to be representative of normal indoor temperatures, whilst three particle sizes in airtight and accumulation modes were investigated. The size distribution for each regime was then measured before and after transportation through an evaporator and these changes assessed.

Results show that for 50nm ammonium nitrate particles, 70-80% losses were recorded through the evaporation chamber. The least volatile was found to be 200nm particulate at 15°C. Generally, at 25°C the greatest reactions were found as was expected from prior research, however an overall increase in particulate concentration at 100nm for all temperature regimes was surprising. Possible multiple physiochemical transformations during transportation through the evaporator, along with activation of impurities within the water could explain these particle gains. The lack of humidity data, inter- transportation temperature profiling and lateral gas measurements limit the effectiveness of this study.

INTRODUCTION

Secondary inorganic aerosol makes up a sizable fraction of total aerosol loading in the northern hemisphere, with ammonium nitrate (here-forth NH_4NO_3) contributing upto 30% of this (Ansari and Pandis, 1998). NH_4NO_3 is usually found in the accumulation mode of 100-300nm in diameter (Bergin et al., 1997), however they are volatile under normal atmospheric conditions and can deliquesce producing NH_3 and HNO_3 in the following reversible process



The balance of this process is known to be dependent on atmospheric pressure, temperature and relative humidity, factors that often differ from an outdoor to indoor environment. It is this volatility at what is considered normal ambient conditions which makes NH_4NO_3 challenging yet important to understand.

NH_4NO_3 originates from outdoor sources, mixing anthropogenically formed NO and NO_2 , predominantly from combustion sources which then oxidises to form nitric acid, which in the presence of ammonium is neutralised to form ammonium nitrate, (Lightstone *et al*, 2000). NH_4NO_3 is a major constituent of atmospheric aerosol, usually found over continental

landmasses and usually in the fine size range (Bergin et al 1997, lightstone et al, 2000, Nowak *et al*, 2010). Over the past decade there have been many attempts to model NH_4NO_3 over larger continental land masses to help complete emission inventories and to aid understanding of visual and radiative forcing effects (Schaap *et al* 2004, Adams et al., 1999). However awareness of NH_4NO_3 and its gas phase components of nitric acid and ammonia have been largely neglected as a contributing dynamic in indoor air pollution studies.

MEASUREMENTS

Three sizes of ammonium nitrate aerosol were chosen for analysis, 50nm, 100nm, and 200nm. These were then subjected to three temperature profiles 15°C, 20°C, and 25°C as they passed through a 2m evaporator. The reduction of aerosol size is indicative of the rate and degree of dissociation.

The volatility of NH_4NO_3 at 100nm is demonstrated in Figure 1. The dissociation rate is seen to be similar for both 15°C and 20°C where-as for 25°C the rate and extent of the size distribution change is observed to be more significant. Small losses were found between the time the NH_4NO_3 aerosol was created and the first DMA size selector (shown above labeled DFC).

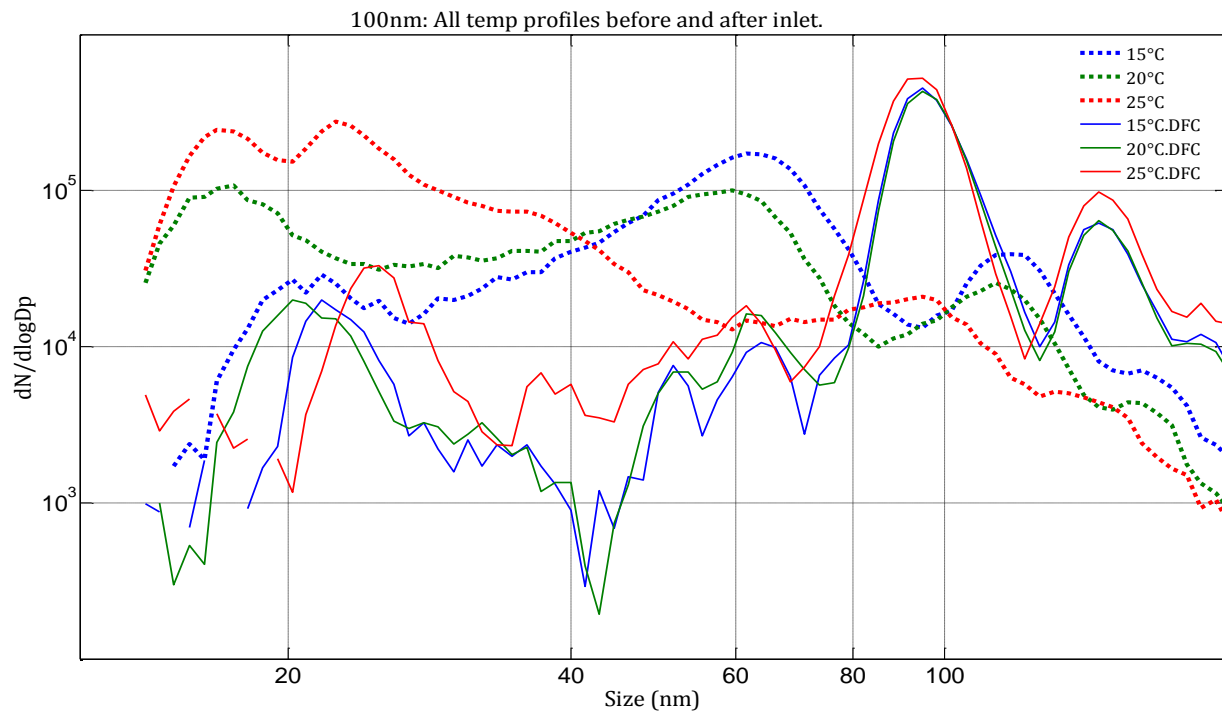


Fig. 1: Log Size distributions for monodisperse ammonium nitrate aerosol of 100nm is shown (hatched line) in relation to the original aerosol size distribution taken directly from the first DMA (DFC). Isothermal temperatures are represented by the red, green and blue lines.

DISCUSSION

The changes in the size regime of NH_4NO_3 are closely aligned to temperature. This is in accordance with prior research (Seinfeld and Pandis 1998, Dassios and Pandis 1999, Lunden et al., 2003). Between 70-80% of 50nm NH_4NO_3 disappeared during transportation through the evaporation chamber. It is probable that due to residence time through the experimental set-up, most of the particles deliquesced into their gaseous precursors. It is theorized by Dassios and Pandis (1999) that NH_4NO_3 particles smaller than 100nm can equilibrate between phases in just a few seconds under “typical” temperatures. This could explain the large losses seen here with transportation rate through the entire sampling set-up estimated to be between 3 and 4 minutes.

NH_4NO_3 volatility is evident once 100nm particles were produced. At 25°C reaction rates were at their greatest with a large transition of size distribution from 93nm measured directly from the first DMA down to 22nm after undergoing transportation through the evaporator.

For 200 nm, the most volatility was again recorded at the highest temperature. The modal peak at 25°C was very similar to that of 20°C however much greater losses occurred at 25°C, whilst at 20°C a net gain in concentration was recorded during transportation through the evaporator. At 15°C the NH_4NO_3 particles contracted by 28nm, thus displaying the least volatility of each size and temperate regime. This indicates that the larger the NH_4NO_3 particle the less prone to volatility it becomes, even at temperatures where deliquescence is expected.

CONCLUSION

Because of its volatility at ambient temperatures NH_4NO_3 is challenging, yet of importance to indoor air research, Particle size changes and transitional changes from solid-liquid-gas phases in a reversible mechanism make NH_4NO_3 and its component species ammonia and nitric acid a dynamic part of overall air mix within the indoor environment, both in terms of particulate residence time in the accumulation mode and the potential material damage caused by nitric acid sorption.

The evident overall reduction in particle sizes demonstrated here indicates either the removal or deliquescence of NH_4NO_3 to its gas phase precursors, a stripping of the nitrate off the particulate, or aqueous phase particulate undergoing evaporation. It is shown here that the smaller the particle and the higher the temperature, the greater the reduction in size and thus indicating increased volatility. However it is wrong to presume that the reaction is greater for the smaller size fractions as it is possible that the larger particles undergo various physiochemical transitions during the transportation through the evaporator.

REFERENCES

- Asif S. Ansari and Spyros N. Pandis, 1998, _Response of Inorganic PM to Precursor Concentrations, *Environmental science and technology*, 18, pp2706–2714.
- Bergin M H, Ogren J A, Schwartz S E, Mcinnis L M, 1997, Evaporation of Ammonium Nitrate Aerosol in a heated Nephelometer: Implications for Field Measurements. 31, 2878-2883.

- Fischer M L, Littlejohn D, Lunden M, and Brown L, 2003, Automated Measurements of Ammonia and Nitric Acid in Indoor and Outdoor Air, *Environment science and technology*, 37, 2114-2119.
- Konstandinos G. Dassios, Spyros N. Pandis, The mass accommodation coefficient of ammonium nitrate aerosol, 1999, *Atmospheric Environment* 33 pp2993–3003
- Lightstone J M, Onasch T B, Imre D, Oatis S, 2000, Deliquescence, Efflorescence and water activity in Ammonium Nitrate and Mixed Ammonium Nitrate/Succinic Acid Microparticles, *Journal of Physical Chemistry*, 104 pp9337-9346.
- Lunden M M, Revzan K L, Fischer M L, Thatcher T L, Littlejohn D, Hering S V, Brown N J, 2003, The transformation of outdoor ammonium nitrate aerosols in the indoor environment, *Atmospheric Environment*, 37, pp5633-5644.
- Seinfeld J H, Pandis S A, *Atmospheric Chemistry and physics: From air pollution to climate change*, 1998, John Wiley and sons, New York.
- Schaap M, van Loon M, ten Brink H M, Dentener F J, Builtes P J H, Secondary inorganic aerosol simulations for Europe with special attention to Nitrate, 2004, , *Atmospheric Chemistry and Physics*, 4, pp857-874.
- Sioutas C, Delfino RJ, Singh M. 2005, Exposure assessment for atmospheric ultrafine particles (UFP) and implications in epidemiological research. *Environ Health Perspect*, 8, pp 947–955.

VLÁKNITÉ MINERÁLNÍ ČÁSTICE AKTINOLITU VE VENKOVNÍM OVZDUŠÍ NA PLZEŇSKU

Miroslav KLÁN¹, David HAVLÍČEK², Jiří PLOCEK³

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

²Katedra anorganické chemie Přírodovědecká fakulta UK v Praze,

³Ústav anorganické chemie AVČR, v.v.i., Husinec-Řež

Klíčová slova: azbest, aktinolit, kamenivo, ovzduší, Plzeň

SUMMARY

Since 2002, there were repeatedly found high levels of respirable asbestos fibres of an amphibolous mineral actinolite in the open air of the town of Pilsen and near surroundings. The discovered values were exceeding 1000 fibres per cubic meter. When seeking their source, we focused on an important source of actinolite near the town of Pilsen. From the present research there is apparent that the actinolite respirable fibres are released into the ambient air mainly by mining, treatment and using of ground stone (building activities, winter sidewalk sprinkling, burying of paving stones, dusty roads etc.) and by natural disintegrating of splitting minerals.

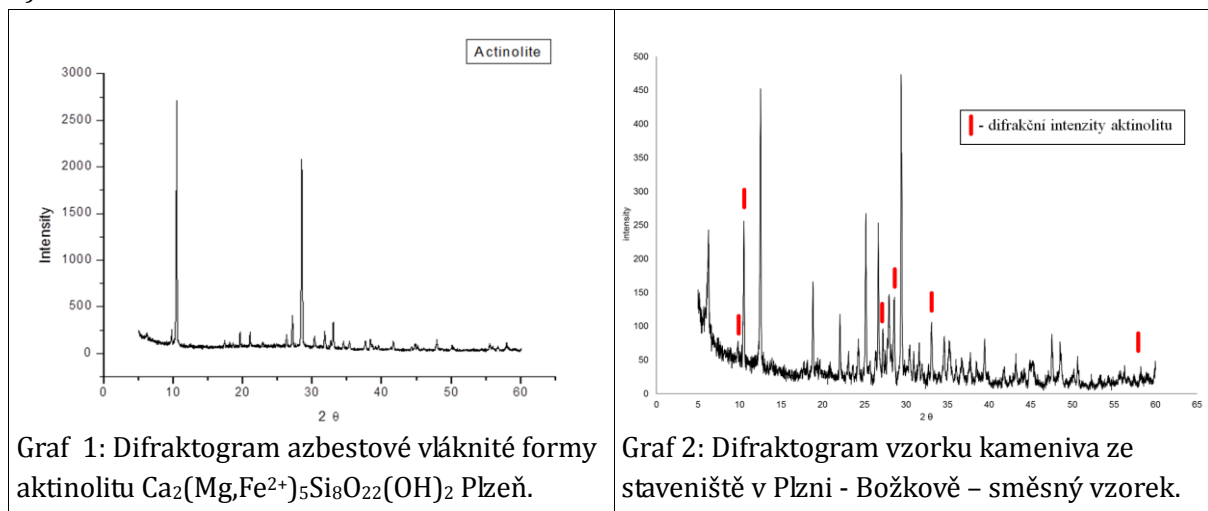
ÚVOD

Na území města Plzně a v blízkém okolí byly od roku 2002 opakovaně zjištěny ve venkovním ovzduší příliš vysoké koncentrace respirabilních azbestových vláken amfibolového minerálu aktinolitu přesahující hodnotu 1000 vláken/m³ (Červenka, 2005). Původ tohoto znečištění ovzduší nebyl znám. K identifikaci vláken aktinolitu došlo zcela náhodně při ověřování, zda se azbestová vlákna nedostala do venkovního ovzduší ze sanačních prací azbestu ve vagónech pražského metra v areálu Škoda Plzeň v hale dopravní techniky. Sanace ve vagónech spočívala v odstraňování azbestového nástřiku ze stěn a stropu ocelové konstrukce vagónu. Nástřik obsahoval ovšem pouze azbestová vlákna chryzotilu. Přítomnost amfibolových azbestových vláken aktinolitu v ovzduší byla potvrzena opakovaným kontrolním měřením v různých termínech. Na všech exponovaných filtrech byla zjištěna přítomnost azbestových vláken aktinolitu (Červenka, 2005). V blízkosti měření probíhala v rámci rozsáhlých stavebních činností manipulace s kamenivem s obsahem jemné frakce.

EXPERIMENT

Pro ověření výskytu azbestového minerálu aktinolitu a stanovení jeho přibližného hmotnostního obsahu v hornině používané na Plzeňsku ke stavebním účelům, jsme provedli srovnávací analýzu vzorků kameniva z dobývacího prostoru kamenolomu na Plzeňsku, kameniva ze staveniště v Božkově, kameniva odebraném při frekventované komunikaci Plzeň – Klatovská (kamenivo z posypů používané k zimní údržbě), Vzorky kameniva jsme analyzovali pomocí rentgenové práškové difrakce. Kromě údajů z databáze (PDF-2, Release 2011) jsme k porovnání odebraných vzorků použili referenční vzorek čistého vláknitého aktinolitu (obr. 3)

z dobývacího prostoru kamenolomu na Plzeňsku. Tento vzorek byl rovněž analyzován na elektronovém mikroskopu (obr. 4). Difrakční RTG záznam (graf 1) byl proveden na difraktometru X'Pert PRO MPD (PANalytical) vybaveném Cu lampou. Měření probíhalo v Bragg-Brentanově uspořádání v rozsahu 5 - 60° 2θ. Difrakční úhel u nejintenzivnější difrakce byl 10.485° 2θ. Tato difrakce je pro aktinolit typická a ukazuje na jeho přítomnost v dalších směsných vzorcích, např. ve vzorku jemné frakce kameniva ze staveniště v Plzni Božkově (graf 2).

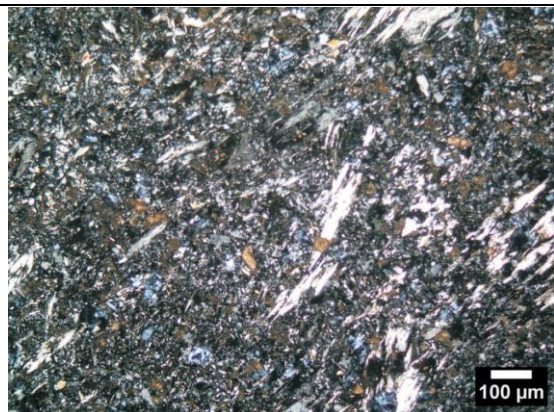


VÝSLEDKY A DISKUSE

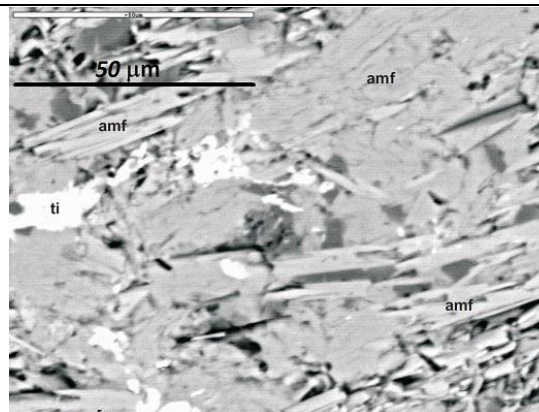
Při zjišťování původu znečištění jsme se zaměřili na významný zdroj aktinolitu v blízkosti města Plzně. Aktinolit $\text{Ca}_2(\text{Mg,Fe}^{2+})_5\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$ spadá do skupiny vápenatých amfibolů zařazených mezi azbestové minerály. Na Plzeňsku se vyskytuje v proterozoických metamorfovaných alterovaných bazaltech (tradičně nazývaných „spility“). Těžba tohoto kameniva na Plzeňsku představuje, v závislosti na poptávce, více jak milion tun kameniva za rok. Významnou část tvoří jemná frakce, používaná často ve směsích.

Pro identifikaci aktinolitu v hornině bylo v Plzni v roce 2009 odebráno několik vzorků určených pro stavební účely, zejména k rekonstrukci zpevněných povrchů. Jednotlivé minerální součástky nejsou okem rozlišitelné (obr. č. 1, 2) (Zachariáš, 2009). Odhad procentuálního zastoupení fází: aktinolit (5-10 obj. %), chlorit (5-10 obj. %), epidot (5-10 obj. %), zbytek tvoří albit, křemen, titanit, případně jemnozrnný chlorit. Původní minerální asociace bazaltu byla kompletně nahrazena novotvořenými fázemi. Průměrná hodnota poměru délka/šířka zrn (částic) aktinolitu je 7.23 ± 2.02 . Aktinolit se v hornině reprezentuje jako jediný minerál s výraznou vláknitou stavbou danou štěpností minerálu (Zachariáš, 2009). Azbestový minerál aktinolit se ve spilitech na Plzeňsku vyskytuje ve dvou různých formách. A to jako makroskopické azbestové agregáty (obr. 3, 4) v trhlinách, nebo mikroskopicky v kompaktní neporušené hornině (obr. 1, 2). První forma se pouhým okem zpravidla lehce pozná. Druhá forma není běžně rozpoznána a vyžaduje bližší zkoumání na elektronovém mikroskopu nebo RTG difrakci. Azbestová vlákna druhé jmenované formy (obr. 5) často vznikají teprve mechanickým namáháním horniny uvolněním z azbestového minerálu nevláknité formy. Distribuce azbestových vláken aktinolitu a jejich početní koncentrace v ovzduší na Plzeňsku není doposud dostatečně objasněna a popsána. Z dosavadních jednorázových měření na Plzeňsku vyplývá, že početní koncentrace kritických azbestových vláken ve venkovním ovzduší se podle míry prašnosti a blízkosti zdroje často pohybuje nad hranicí 1000 vláken/ m^3 .

Stanovení hmotnostního podílu aktinolitu ve vzorcích bylo provedeno metodou RIR porovnáním změřených intenzit difrakcí s přiřazenými referenčními konstantami (Davis, 1988) ve vzorku s mullitem. Ve vzorcích, zejména v zelených břidlicích (obr. č. 7), bylo zjištěno více jak 10 procent aktinolitu. Ojedinele kolem 23 procent aktinolitu. Naopak v tmavých břidlicích (obr. č. 8) aktinolit identifikován nebyl (Chlupáčová, 2012). Ve vzorku kameniva ze staveniště v Plzni Božkově bylo stanoveno 4,2 procent aktinolitu. Ve vzorku z Klatovské ul. 14,7 procent aktinolitu (Chlupáčová, 2012).



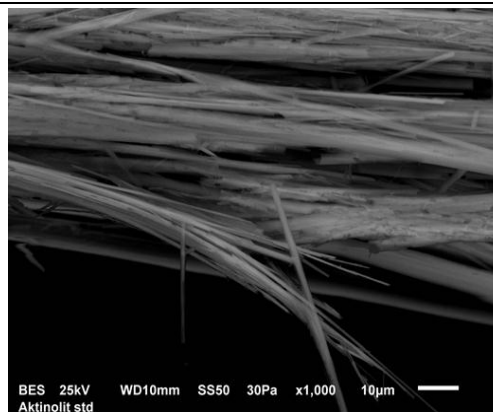
Obr.1: Metabazalt z lomu na Plzeňsku ve fotografii z optického mikroskopu ve zkřížených nikolech (polarizované světlo). Zrno aktinolitu představuje světlá barva, patrná je jeho vláknitá stavba. Základní hmota je značně jemnozrná.



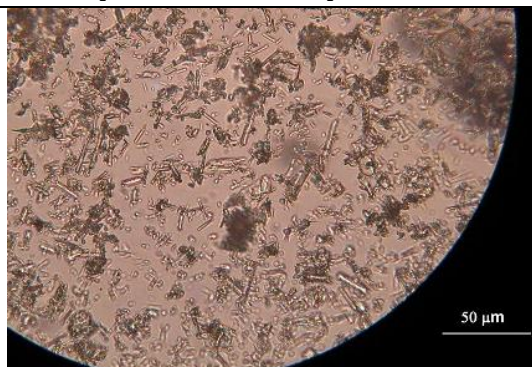
Obr. 2: Metabazalt z lomu na Plzeňsku ve zpětně rozptýlených elektronech (BSE). Zrna s výraznou stébelnatou stavbou na snímku je aktinolit (amf). Bílá zrna odpovídají titanitu (ti), tmavě šedá křemeni a albitu. Střední odstín šedi je chlorit.



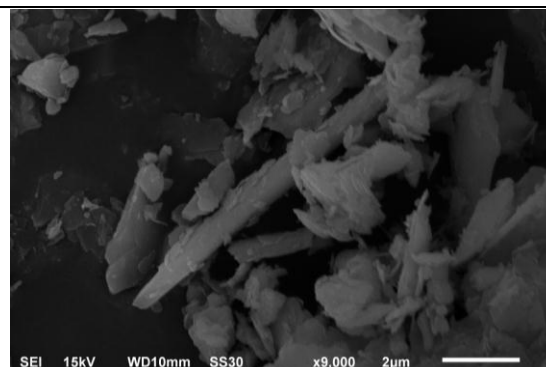
sObr. 3: Makroskopická vlákna aktinolitu z Plzně v optickém mikroskopu.



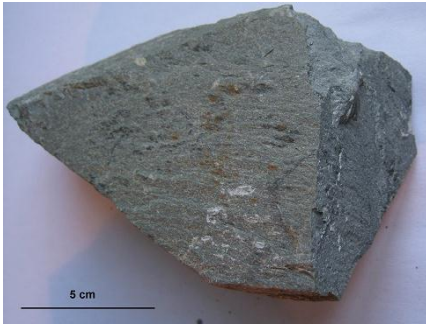
Obr. 4: Totožná vlákna aktinolitu z Plzně viz obr. 3 v elektronovém mikroskopu.



Obr. 5: Vlákna aktinolitu – štěpné fragmenty v optickém mikroskopu, Plzeň.



Obr. 6: Vlákno aktinolitu (uprostřed) zachycené na filtru v Plzni, el. mikroskop.



Obr. 7: Vzorek kameniva s hmotnostním obsahem aktinolitu více jak 10 %, Plzeň



Obr. 8: Vzorek kameniva bez obsahu aktinolitu, Plzeň

ZÁVĚR

Z dosavadního výzkumu je patrné, že respirabilní vlákna aktinolitu se do venkovního ovzduší uvolňují zejména zpracováním a používáním drceného kameniva (stavební činnost, zimní posypy, zásyp dlažebních kostek, prašné cesty apod.) a přirozeným zvětráváním spilitových hornin. Jemná frakce tvoří významnou složku při zpracování a používání kameniva. Aktinolit je v hornině vázán většinou pevně, přičemž se do ovzduší uvolňují štěpné fragmenty. Nebo vzácněji v čisté volné vláknité formě (vyrostlé v dutinách či trhlinách). Nejčastěji se aktinolit rozpadá v poměru 1/7- 1/8. Ve venkovním ovzduší se často vyskytují vlákna dlouhá 7 – 14 mikrometrů tenká cca 1 – 2 mikrometry. Vlákna kratší jak 5 mikrometrů se v současné době v souladu s normou nezapočítávají a nepovažují se za kritická. Jejich zdravotní závadnost není ovšem zcela vyloučena. V současné době je zdroj kontaminace volného ovzduší azbestovými vlákny aktinolitu jednoznačně prokázán a oficiálně potvrzen. Pro přesnější definování početní a velikostní distribuce azbestových vláken v ovzduší města Plzně probíhá na jihozápadním okraji města v Plzni - Liticích kontinuální odběr a vyhodnocení aerosolu pomocí kaskádního impaktoru s rotujícím substrátem - DRUM. Kontinuální odběr a výsledky analýz představují cenný materiál pro další výzkum a mohou být vhodným podkladem pro odpovědné rozhodovací procesy veřejné a státní správy.

PODĚKOVÁNÍ

Autoři práce děkují všem spolupracovníkům, kteří se podíleli na objasnění a prokázání zdroje významného znečištění venkovního ovzduší respirabilními azbestovými vlákny aktinolitu na Plzeňsku.

LITERATURA

- „The Powder Diffraction File“ (PDF-2, Release 2011), International Centre for Diffraction Data, Pennsylvania, USA, (2011).
- Červenka V., Zpráva o kontaminaci venkovního ovzduší amfibolovým azbestem z neznámého zdroje, Foster Bohemia spol. s r.o., závěrečná zpráva, Praha, (2005).
- Davis B.L., Reference Intensity Method of Quantitative X-Ray Diffraction Analysis, South Dakota School of Mines and Technology, Rapid City, South Dakota, USA, (1988).
- Chlupáčová M., Stanovení aktinolitu v Plzeňské kotlině metodou práškové rentgenové difrakce, bakalářská práce, PŘF UK, Praha, (2012).
- Zachariáš J., Mineralogická charakteristika vzorků kameniva, Ústav geochemie, mineralogie a nerostných zdrojů, studie, PŘF UK, Praha, (2009).

IDENTIFIKACE ZDROJŮ JEMNÉ (PM_{0.15-1.15}) A HRUBÉ (PM_{1.15-10}) AEROSOLOVÉ FRAKCE V MĚSTSKÉM PROSTŘEDÍ V ZIMNÍM OBDOBÍ

Petra POKORNÁ¹, Jan HOVORKA¹, Philip K. HOPKE²

¹Ústav pro životní prostředí, Přírodovědecká fakulta UK v Praze,
petra.karkulin@post.cz

² Center for Air Resources Engineering and Science and Department of Chemical Engineering,
Clarkson University, Potsdam, USA

Klíčová slova: data s vysokým časovým rozlišením, PM_{0.15-1.15}, PM_{1.15-10}, 3DRUM, PMF

SUMMARY

In winter 2010 sampling campaign was conducted in center of Prague. Datamatrix of 60 minute integrates of PM_{0.15-1.15} and PM_{1.15-10} mass concentrations, derived from correspond size distributions recorded by an APS (3321, TSI) and a SMPS (3963, TSI), and elemental composition for 27 elements sampled by 3DRUM and analyzed by SXRF, were evaluated by positive matrix factorization (PMF) to resolve the possible sources of fine and coarse aerosol fraction in this area. PMF was optimized for five factors for both fractions. They were: for fine fraction - combustion of fossil fuels and biomass, two traffic factors (exhaust and non-exhaust emissions), factor with high S and factor with high Cl and metals; for coarse fraction - re-suspended mineral and road dust, factor with high Zn and Pb, combustion of fossil fuels and biomass. The conditional probability function (CPF) was then used to identify the local sources and HYSPLIT long distance transport.

ÚVOD

Receptorové modelování je jedním z nejběžnějších nástrojů k identifikaci a kvantifikaci zdrojů emisí přispívajících k úrovni znečištění ovzduší (Querol et al., 2007; Viana et al., 2008; Belis et al., 2013). Modelování zdrojů atmosférického aerosolu metodou Positive Matrix Factorization (PMF) umožňuje odhadnout počet a složení zdrojů, stejně jako jejich podíl na receptoru (Paatero, 1997). Příspěvek se zabývá odhadem zdrojů jemné a hrubé frakce aerosolu metodou PMF aplikovanou na data hmotnostních koncentrací a elementárního složení PM_{0.15-1.15} a PM_{1.15-10} s vysokým časovým rozlišením získaných v průběhu zimní kampaně v centru Prahy.

MĚŘENÍ

Měření byla prováděna na střeše Ústavu pro životního prostředí PŘF UK na Praze 2 v období 4. – 17.03. 2010. Koncentrace 27 prvků byly stanovené metodou SXRF spektrometrie (ALS Berkeley) v aerosolu velikostní frakce A (1.15 – 10 µm), B (1.15 – 0.34 µm) a C (0.34 – 0.15 µm) odebírané s integrační dobou 60 minut 3 DRUM impaktorem (Davis Rotating Unit for Monitoring, California University - Davis). Hmotnostní koncentrace PM_{0.15-1.15} (suma B a C frakce) a PM_{1.15-10} s integrační dobou 60 minut byly spočítány z příslušných velikostních

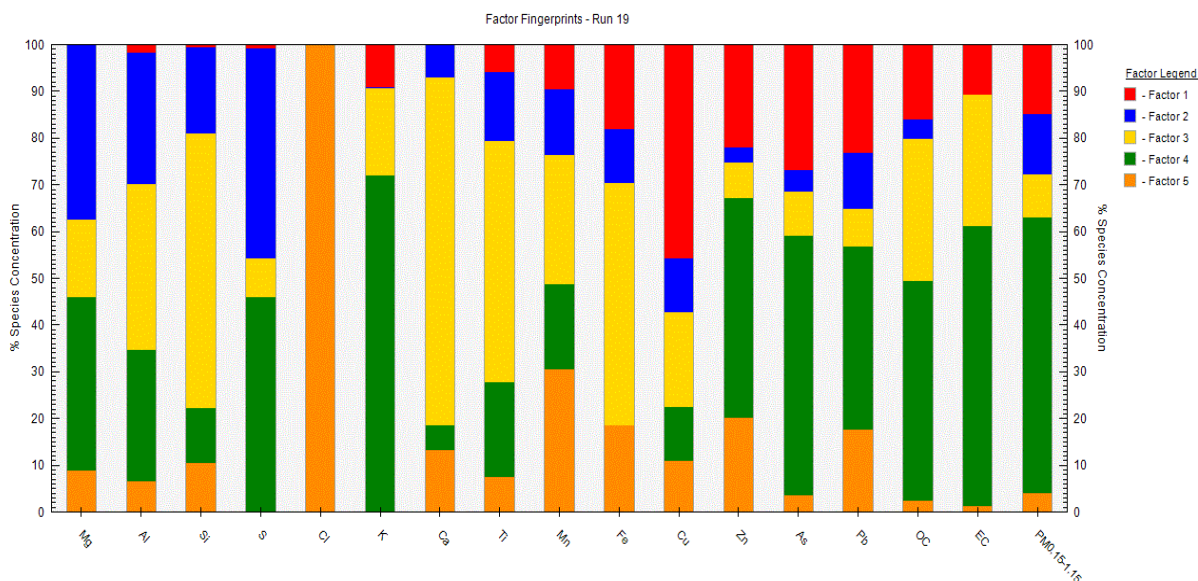
distribucí stanovených APS (APS-3321, TSI) a SMPS (3963, TSI) s integrační dobou 5 minut. Současně byla zaznamenávána 5 minutová meteorologická data (rychlost a směr větru, teplota, relativní vlhkost a globální radiace). Matice elementárního složení a hmotnostní koncentrace $PM_{0.15-1.15}$ a $PM_{1.15-10}$ aerosolové frakce byly analyzovány receptorovým modelem EPA PMF 4.2.0.0 a část výstupů z modelu spolu s hodnotami směru a rychlosti větru byly použity k určení polohy lokálních zdrojů metodou PCF (Conditional Probability Function). Pro identifikaci dálkového přenosu byl použit model zpětných trajektorií vzdušných mas HYSPLIT.

VÝSLEDKY

Dle meteorologických podmínek a hmotnostní koncentrace PM_{10} je možné odběrovou kampaň rozdělit na dvě období. První od 4. do 12.3. 2010 s převládajícím východním prouděním s průměrnou rychlostí větru 1.0 m.s^{-1} , teplotou $-2.9 \text{ }^\circ\text{C}$ a hmotnostní koncentrací $PM_{10} 31.8 \mu\text{g.m}^{-3}$. Druhé období od 13. do 17.3. 2010 s převládajícím východním prouděním, průměrnou rychlostí větru 2.1 m.s^{-1} , teplotou $2.7 \text{ }^\circ\text{C}$ a hmotnostní koncentrací $PM_{10} 15.3 \mu\text{g.m}^{-3}$. Po dobu měření byly zaznamenány dvě výraznější srážkové epizody, dne 6.3. 2010 a 15. – 16.3. 2010. Podíl jemné frakce aerosolu na PM_{10} tvořil v průměru 78.9 % (medián hmotnostní koncentrace $16.6 \mu\text{g.m}^{-3}$) a hrubé frakce 21.1 % (medián hmotnostní koncentrace $4.2 \mu\text{g.m}^{-3}$).

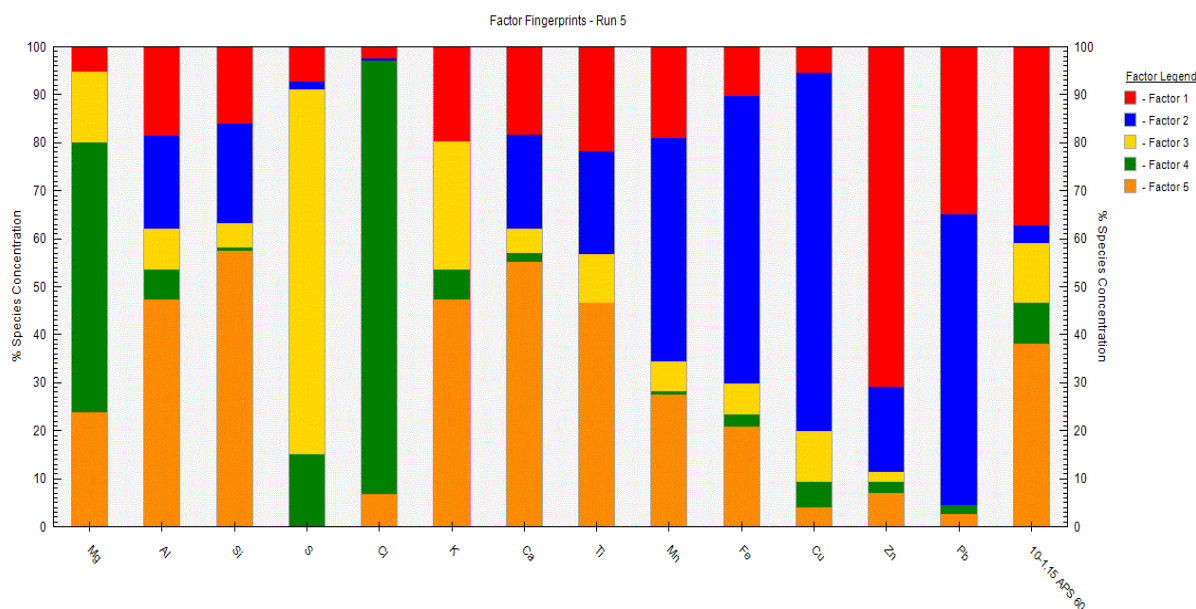
Pomocí PMF bylo získáno pro obě aerosolové frakce 5 faktorů: *jemná frakce* – faktor spalování fosilních paliv a biomasy, dva faktory související s dopravou, faktor s vysokým obsahem S a faktor s vysokým obsahem Cl a kovů; *hrubá frakce* – faktor s vysokým obsahem prvků zemské kůry, faktor s vysokým obsahem Zn a Pb, faktor spalování fosilních paliv a biomasy, mořský aerosol a faktor dopravní.

Spalování fosilních paliv a biomasy, faktor s vysokým obsahem S, K, As, OC a EC, přispívalo největší měrou k celkové koncentraci $PM_{0.15-1.15}$ (59.0 %). Faktor s vysokým obsahem kovů především Cu byl stanoven jako emise vznikající abrazí brzdových destiček automobilů (14.9 %). Faktor s vysokým obsahem S tvořil 12.9 %. Re-suspendovaný silniční prach a půda přispívaly 9.2 % a faktor s Cl a kovů 4 % (Obr. 1).



Obr. 1: Procentuální zastoupení jednotlivých prvků u 5 faktorů a podíl jednotlivých faktorů na $PM_{0.15-1.15}$ získaných PMF.

Re-suspendovaný silniční prach a půda tvořily největší podíl 38.0 % na celkové koncentraci PM_{1.15-10} následovány faktorem s vysokým obsahem Zn a Pb s příspěvkem 37.2 %. Faktor spalování fosilních paliv a biomasy byl stanoven na základě vysokého podílu S a K (12.5 %). Chemický profil s vysokým obsahem Cl a Mg byl určen jako mořský aerosol (8.6 %). Faktor s vysokým obsahem kovů především Cu, určený jako abraze brzdových destiček automobilů, tvořil 3.6 % (Obr. 2).



Obr. 2: Procentuální zastoupení jednotlivých prvků u 5 faktorů a podíl jednotlivých faktorů na PM_{1.15-10} získaných PMF.

Jak je patrné z korelační matice příspěvků faktorů jemné a hrubé frakce k příslušné hmotnostní koncentraci PM, není shoda faktorů v některých případech zcela jednoznačná (Tab. 1). Jedná se především o faktory F1 (A) ve srovnání s F4 (B+C) a F5 (B+C); a F3 (A) ve srovnání s F2 (B+C) a F4 (B+C). Naopak dobře koreluje faktor re-suspenze F5 (A) s F3 (B+C) a faktor s vysokým obsahem Cu F2 (A), a to jak se stejně určeným faktorem F1 (B+C), tak i s re-suspenzí F3 (B+C). Mořský aerosol F4 (A) se zcela neshoduje s F 5 (B+C) s vysokým obsahem Cl a kovů.

	F1 Cu (B+C)	F2 S (B+C)	F3 Re-suspenze (B+C)	F4 Spalování (B+C)	F5 Cl+kovy (B+C)
F1 Zn a Pb (A)	0.13121	0.01244	0.15937	0.67085	0.77501
F2 Cu (A)	0.53893	-0.05965	0.48831	0.20167	0.28687
F3 Spalování (A)	0.09527	0.78331	-0.06544	0.44156	0.01482
F 4 Mořský a. (A)	-0.14850	-0.24213	0.06991	-0.38342	-0.03719
F5 Re-suspenze (A)	0.35766	-0.22894	0.68045	0.10258	0.22357

Tab. 1: Korelační matice příspěvků faktorů jemné a hrubé frakce k příslušné hmotnostní koncentraci PM získaných PMF.

Na základě modelových výstupů s vysokým časovým rozlišením a pomocí metody PCF byl identifikován zdroj doprava (abraze a re-suspenze). Model HYPLIT potvrdil dálkový přenos vzdušných mas z oblasti Severního moře a Biskajského zálivu, tedy zdroj mořského aerosolu. Identifikace zbylých zdrojů bude vyžadovat detailnější analýzu.

ZÁVĚRY

Na základě receptorového modelování bylo určeno pět faktorů jemné a hrubé frakce. Poloha a identifikace zdrojů obou frakcí byla následně stanovena pomocí metody PCF a modelu HYSPLIT. Užití dat s vysokou integrační dobou v PMF umožnilo postihnout časovou variability zdrojů přispívajících k hmotnostní koncentraci $PM_{0.15-1.15}$ a $PM_{1.15-10}$, což usnadnilo jejich následnou identifikaci.

PODĚKOVÁNÍ

Práce vznikla v rámci projektu VaV SP/1a3/149/08 MŽP „Stanovení koncentrací atmosférického aerosolu s vysokým časovým rozlišením za účelem odhadu jeho zdrojů a toxicity“.

LITERATURA

- Belis, C.A., Karagulian, F., Larsen, B.R., Hopke, P.K., 2013. Critical review and meta-analysis of ambient particulate matter source apportionment using receptor models in Europe. *Atmospheric Environment*, 69, 94-108.
- Paatero, P. Least squares formulation of robust nonnegative factor analysis, *Chemometrics and Intelligent Laboratory System* 37, 23 – 35 (1997).
- Querol, X., Viana, M., Alastuey, A., Amato, F., Moreno, T., Castillo, S., Pey, J., Rosa, J., Sánchez de la Campa, A., Artínano, B., Salvador, P., García Dos Santos, s., Fernández-Patier, R., Moreno-Grau, S., Negral, L., Minguillón, M.C., Monfort, Gil, J.I., Inza, A., Ortega, L.A., Santamaría, J.M., Zabalza, J., 2007. Source origin of trace elements in PM from regional background, urban and industrial sites of Spain. *Atmospheric Environment* 41, 7219-7231.
- Viana M., Kuhlbusch, T.A.J., Querol, X., Alastuey, A., Harrison, R.M., Hopke, P.K., Winiwarter, W., Vallius, M., Szidat, S., Prévôt, A.S.H., Hueglin, C., Bloemen, H., Wählin, P., Vecchi, R., Miranda, A.I., Kasper-Giebl, A., Maenhaut, W., Hitzberger, R., 2008. Source apportionment of particulate matter in Europe: A review of methods and results. *Journal of Aerosol Science* 39, 827-849.

CHARACTERIZATION OF FINE PARTICLES BY AEROSOL MASS SPECTROMETER AT THE PRAGUE SUBURBAN SITE DURING SUMMER AND WINTER SEASON

Petr VODIČKA, Otakar MAKEŠ, Jaroslav SCHWARZ

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

Keywords: Atmospheric aerosols, Chemical composition, Prague, AMS, PM1

INTRODUCTION

The increasing interest in the role of aerosols in the atmosphere leads to a growing need to their measurements in the environment. For this reasons, the detailed studies of aerosols were also included into the existing European project ACTRIS (www.actris.net). One of the ACTRIS part is the coordinated long-term measurement of aerosol chemistry both with Aerosol Chemical Speciation Monitors (ACSM) (Ng et al., 2011) and by other types of Aerosol Mass Spectrometers (AMS) (Canagaratna et al., 2007). The measurement network includes many background stations (including urban background sites) all over Europe (<http://www.psi.ch/acsm-stations/acsm-and-emep-stations>). One of the participating stations was also an urban background site in Prague. This paper presents preliminary results characterizing the fine aerosol at this site during two intensive (summer and winter) measurement campaigns.

EXPERIMENTAL SETUP

Two measurements campaigns were carried out at the Prague suburban site (50°7'36.473" N, 14°23'5.513" E, 277m ASL) for ca 6-weeks in summer (20.6.-31.7.2012) and winter (8.1.-19.2.2013). The site is located on the edge of the plateau above Prague (ca 1.2 million population) and it is officially classified as an urban background station.

The main instrument, measuring during the above mentioned campaigns, was the Compact Time-of-Flight Aerosol Mass Spectrometer (C-ToF-AMS; Drewnick et al., 2005). This instrument measures the size and the composition of submicron aerosol particles in a real time and is able to produce complete mass spectral data for single particles. But the C-ToF-AMS can detect only non-refractory (NR) materials, that is, species that evaporate sufficiently fast at the AMS vaporizer temperature (ca 600 °C) and high vacuum conditions (ca 10⁻⁵ Pa) (Canagaratna et al., 2007). The main NR species that are successfully analyzed are organic aerosols together with major inorganic species like NH₄NO₃, (NH₄)₂SO₄, and NH₄Cl. The main refractory materials that are not detected by the AMS are dust, soot (elemental carbon), fly ash, metal oxides, and sea salt.

The sampled aerosol was dried by a Nafion dryer before analysis by AMS with a 1-min time resolution. Additional instruments were running continuously in parallel with the AMS to obtain both data for collocation comparisons and informations about refractory parts of measured aerosol. A scanning mobility particle sizer (SMPS) provided information about particle number size distributions in the size range from 10 to 510 nm. A semi-online EC/OC analyzer (from Sunset Laboratory) was used to measure an organic and elemental carbon (OC and EC) in 2-hour time resolution and PM1 filter samples were collected on quartz fiber filters with a 24-hour time resolution in order to determine water soluble ions by ion chromatography.

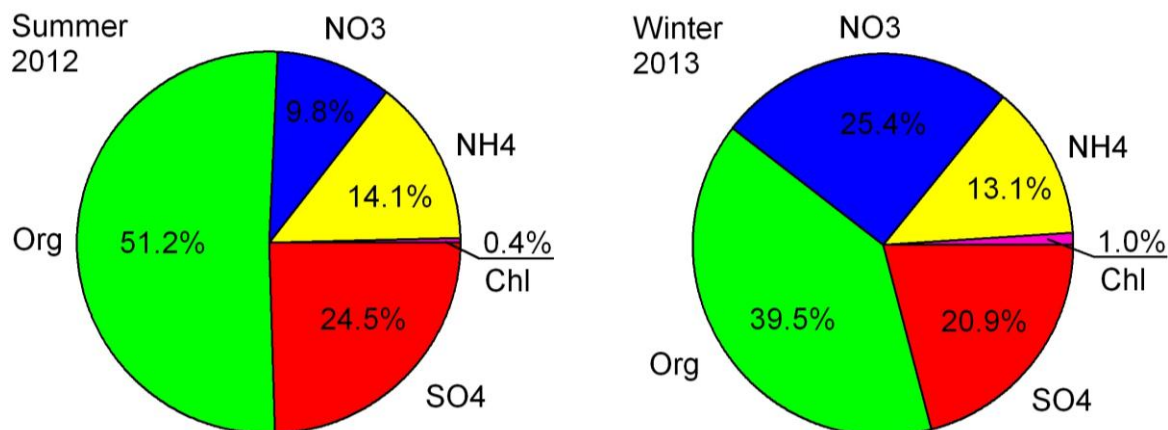


Fig. 1: An average relative composition of non-refractory aerosol measured by AMS during summer (20.6.-31.7.2012) and winter (8.1.-19.2.2013) campaigns at a Prague suburban site.

RESULTS AND PRELIMINARY CONCLUSIONS

Figure 1 shows an average relative composition of NR fine aerosol at a Prague suburban site. The major part is formed by organic aerosol in both seasons. Its contribution is more than 50% in summer and its main source is probably secondary organic aerosol. More than 2-times higher contribution of nitrates in winter compared to summer is caused mainly by thermal instability of ammonium nitrate in summer. Higher amount of non-sea salt chloride in winter may refer to a higher biomass combustion in this season. The relative share of ammonia and sulfates remains roughly the same during both seasons.

The ability of the AMS to quantify aerosol mass accurately depends on different factors. In addition to the right assignment of mass fragments for each chemical species it is necessary to correctly identify such parameters like the ionization efficiency (IE) and particle collection efficiency (CE) (e.g. Canagaratna et al., 2007). IE was determined by calibration with NH_4NO_3 particles (BFSP mode; e.g. Drewnick et al., 2005), which was properly performed at weekly intervals. The values of CE were assessed by intercomparison with collocated aerosol instruments (EC/OC, SMPS and ion chromatography). Details from these comparisons as well as a detailed study of individual fragments will be presented during the lecture.

ACKNOWLEDGEMENT

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

REFERENCES

- Canagaratna et al. Chemical and Microphysical Characterization of Ambient Aerosols with the Aerodyne Aerosol Mass Spectrometer, *Mass Spectrometry Reviews*, 26, 185– 222, (2007).
- Drewnick et al. A new Time-of-Flight Aerosol Mass Spectrometer (ToF-AMS) – Instrument Description and First Field Deployment, *Aerosol Science and Technology*, 39:637–658, (2005).
- Ng et al. An Aerosol Chemical Speciation Monitor (ACSM) for Routine Monitoring of the Composition and Mass Concentrations of Ambient Aerosol. *Aerosol Science and Technology*, 45(7), 780-794, 2011. DOI: 10.1080/02786826.2011.560211

ORGANICKÉ SLOUČENINY V PM1 AEROSOLU V MLADÉ BOLESLAVI V ZIMNÍM OBDOBÍ

Kamil KŘŮMAL, Pavel MIKUŠKA, Zbyněk VEČEŘA

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

Klíčová slova: atmosférický aerosol, PM1, organické markery

SUMMARY

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

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

ÚVOD

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

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

EXPERIMENTY

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

Filtry byly rozstříhány na 2 části. První část byla použita pro společnou extrakci anhydridů monosacharidů, pryskyřičných kyselin, monosacharidů, disacharidů a alditolů

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

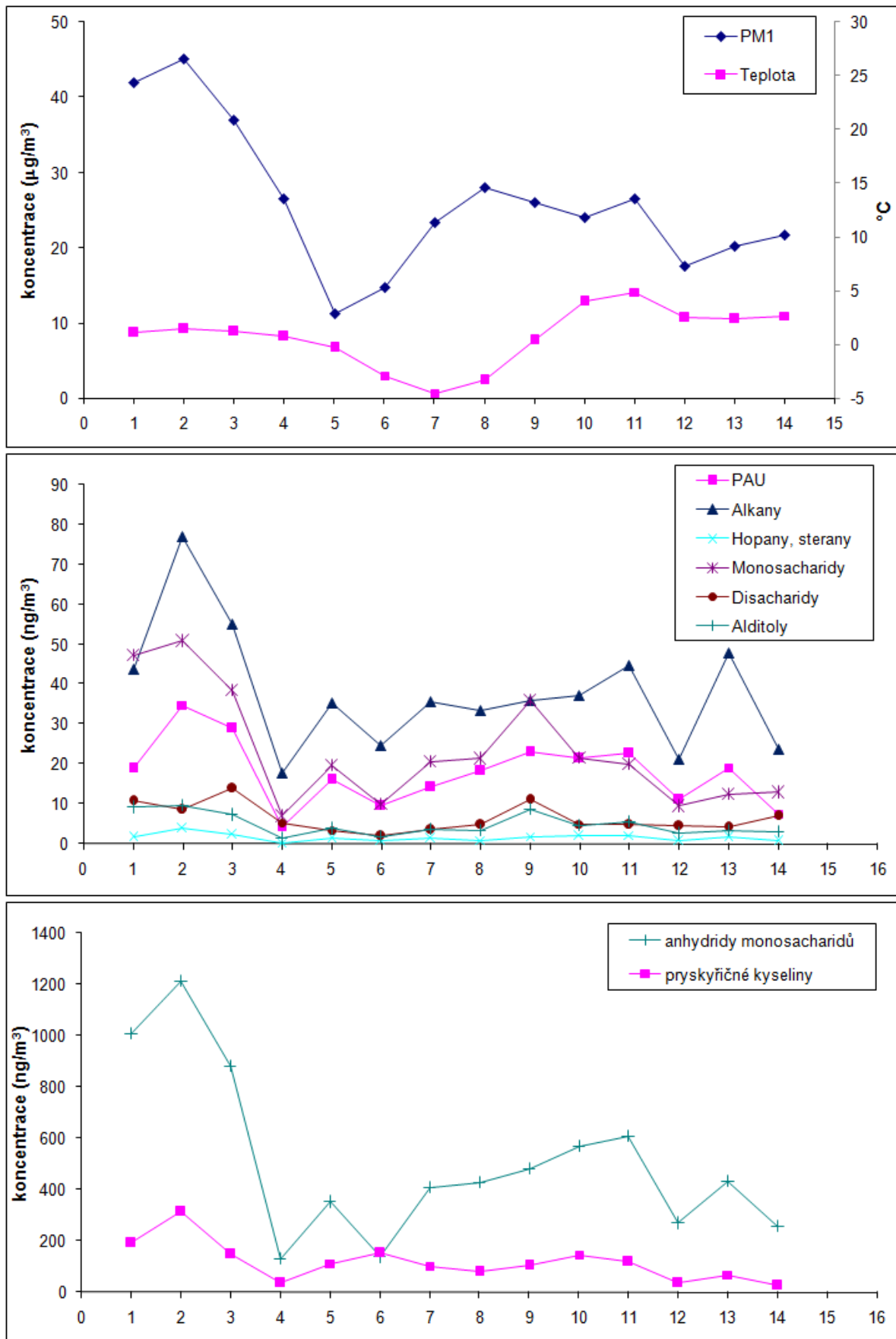
VÝSLEDKY A DISKUSE

Byly analyzovány:

- anhydridy monosacharidů: levoglukosan, mannosan a galaktosan
- pryskyřičné kyseliny: kyselina abietová a dehydroabietová
- monosacharidy: xyloza, fruktosa, galaktosa a glukosa
- disacharidy: sacharosa a trehalosa
- alditoly: arabitól, manitol, sorbitól a inositol
- alkany: C8 – C40
- hopany a sterany: 17 α (H),21 β (H)-hopan, 22R-17 α (H),21 β (H)-homohopan, 22S-17 α (H),21 β (H)-homohopan, 17 α (H),21 β (H)-norhopan a $\alpha\alpha\alpha$ (20R)-cholestan
- polyaromatické uhlovodíky: fluoren, fenanthren, anthracen, reten, fluoranthen, pyren, benzo[a]anthracen, chrysen, benzo[b]fluoranthen, benzo[k]fluoranthen, benzo[e]pyren, benzo[a]pyren, perylen, picen, indeno[1,2,3-c,d]pyren, dibenzo[a,h]anthracen a benzo[g,h,i]perylene

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

Součet průměrných hmotnostních koncentrací sloučenin a markerů během jednotlivých dní znázorňuje Obr. 1. Z obrázku je patrné, že průběh součtu průměrných hmotnostních koncentrací analyzovaných organických sloučenin a PM1 vzájemně koreluje. Detailní výsledky koncentrací jednotlivých skupin organických sloučenin budou prezentovány.



Obr. 1: Suma hmotnostních koncentrací analyzovaných organických sloučenin během jednotlivých dní (15. 2. – 28. 2.) v aerosolové frakci PM1 v Mladé Boleslavi.

ZÁVĚR

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

PODĚKOVÁNÍ

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

LITERATURA

- Brunekreef B., Holgate S. T., Air pollution and health, *Lancet*, 360, 1233-1242, (2002).
- Křůmal K., Mikuška P., Vojtěšek M., Večeřa Z., Seasonal variations of monosaccharide anhydrides in PM₁ and PM_{2.5} aerosol in urban areas, *Atmospheric Environment*, 44, 5148-5155, (2010).
- Křůmal K., Mikuška P., Večeřa Z., Využití organických markerů pro identifikaci zdrojů atmosférických aerosolů, *Chemické Listy*, 106, 95-103, (2012).
- Křůmal K., Mikuška P., Večeřa Z., Polycyclic aromatic hydrocarbons and hopanes in PM₁ aerosols in urban areas, *Atmospheric Environment*, 67, 27-37, (2013).

TRENDY SUSPENSOVANÝCH ČÁSTIC V OVZDUŠÍ V ČESKÉ REPUBLICE

Adéla HOLUBOVÁ ŠMEJKALOVÁ¹, Milan VÁŇA^{1,2}

¹ Český hydrometeorologický ústav, Observatoř Košetice

² Centrum výzkumu globální změny AV ČR

Klíčová slova: jemné částice, dlouhodobé trendy, Česká republika

SUMMARY

The aim of this study is the assessment of 1996–2012 PM data from the Czech air quality monitoring network. Gradual decline in emissions of PM after 1989 in the Czech Republic was caused by general decrease of industrial production and reduction in electricity generation in conventional thermal power stations. In the beginning of new millennium the decreasing trend was interrupted and the emissions slightly increased. Decreasing trend of PM₁₀ concentration was registered in the period 1996–1999 at all types of stations (traffic, urban, suburban, rural and regional), but this trend was temporarily stopped in the beginning of this century and the concentrations slightly increased and the differences between types of stations became smaller. This tendency was registered to 2006 (with the highest values in 2003). After 2007 the mean annual concentrations dropped to the level of 2000. The most serious situation is in the Moravian-Silesian region. This is caused by the fact that in this area, in addition to transport and local sources, significant contribution is made by further emission sources (metallurgy, fuel processing). Regional transfer from Poland (heavily industrialized Katowice region) is also very significant. In 2005 measurements of fine fraction PM_{2,5} began. The results show significant contribution of fine fractions to air pollution situation in the Czech Republic. The period 2005–2007 is characterized by downward tendency of mean annual PM_{2,5} concentrations, no trend after 2007 was found. The regional increment to PM_{2,5} pollution is approximately 15 µg.m⁻³. The ratio between PM_{2,5} and PM₁₀ shows certain seasonal course that is connected with the seasonal character of several emission sources.

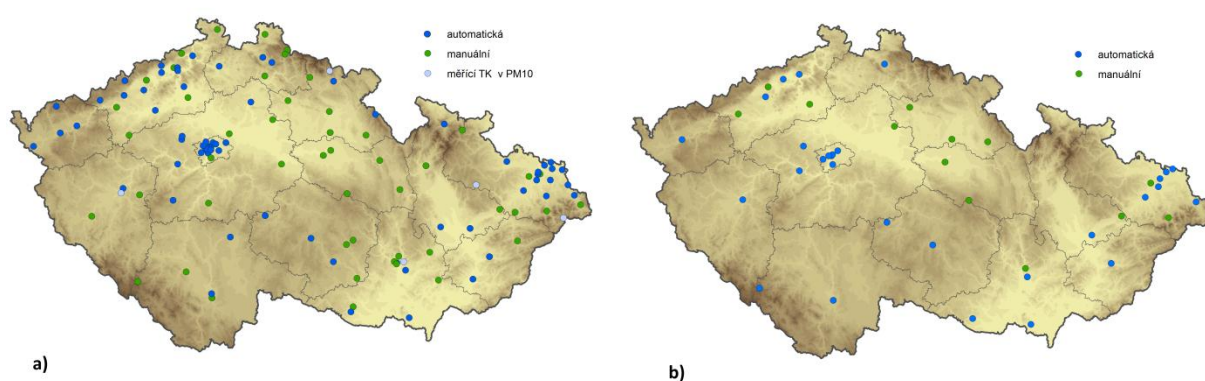
ÚVOD

Vliv pevných částic v ovzduší na lidské zdraví je považován za nejdůležitější environmentální problém posledního desetiletí. Aerosoly rovněž ovlivňují radiační bilanci planety a jsou tak jedním z faktorů přispívajících ke změně klimatu. Předběžné hodnocení WMO-EMEP indikovalo významnou závislost mezi koncentracemi frakce PM₁₀ a škodami na zdraví populace. Současné výzkumy pak ukazují, že ještě větší zdravotní rizika jsou spojena s koncentracemi frakce PM_{2,5} (úmrť na kardiovaskulární a respirační choroby). Částice obsažené ve vzduchu lze rozdělit na primární a sekundární. Primární částice jsou emitovány přímo do atmosféry z přírodních či antropogenních zdrojů. Sekundární částice jsou pak převážně antropogenního původu a vznikají oxidací a následnými reakcemi plynných sloučenin v atmosféře. Stejně jako v celé Evropě i v České republice tvoří většinu emise z antropogenních zdrojů. Mezi hlavní antropogenní zdroje lze řadit dopravu, elektrárny, spalovací zdroje, fugitivní

emise z průmyslu, báňskou činností a stavebnictvím. Cílem předkládané studie je hodnocení dlouhodobých trendů hrubé (PM_{10}) a jemné ($PM_{2.5}$) frakce na stanicích SIS (Státní imisní síť) provozované Českým hydrometeorologickým ústavem – ČHMÚ (1) na jednotlivých typech stanic dle klasifikace vycházející z Rozhodnutí Rady 97/101/EC o výměně informací (2).

MONITOROVACÍ SÍŤ A METODY MĚŘENÍ

Státní imisní síť v České republice, provozována Českým hydrometeorologickým ústavem, je průběžně aktualizována podle požadavků směrnic EU a legislativy ČR (zákon č. 86/2002). V roce 1996 bylo zahájeno monitorování frakce PM_{10} . Stav monitorovací sítě pro PM_{10} je uveden na Obr.1a. V roce 2005 bylo, v souladu s doporučeními EU, vyplývajícími ze směrnice 1999/30/EC, zahájeno monitorování jemné frakce $PM_{2.5}$ (Obr. 1b).



Obr. 1: Monitorovací sítě SIS ČHMÚ - stav k roku 2011.

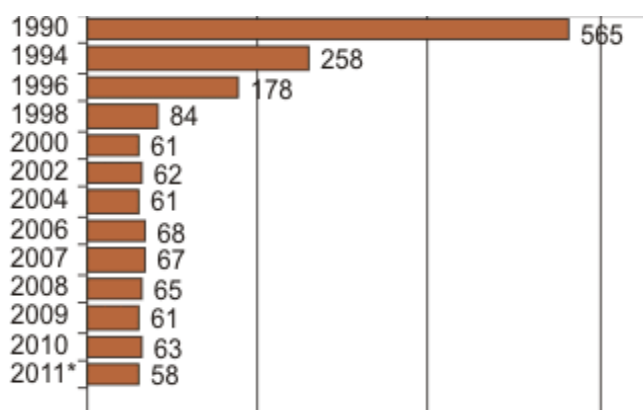
V síti IM (imisní monitoring) jsou používány dva způsoby zjišťování obsahu prachu v ovzduší – automatickým a manuálním způsobem. Principem automatického měření je absorpce beta záření v hlavici prošlých prachových částicích naprášených na filtrační pásce (filtru). Zeslabení signálu beta záření je úměrné množství zachyceného prachu, tedy i jeho koncentraci ve vzduchu. Toto měření je tzv. on-line, hodnoty jsou pořizovány automaticky, přenášeny telekomunikačními sítěmi do centra v Praze-Libuši, tak že je možná okamžitá interpretace.

Principem měření přístrojů MIM (manuální imisní monitoring) je manuální vážení prachu zachyceného na filtru za 24 hodin. Laboratoře poboček ČHMÚ, kde je vážení realizováno, disponují speciálními váhami s přesností 10^{-6} g. Váhovny jsou klimatizované na teplotu 20 ± 1 °C a vlhkost 50 ± 5 % RH, v souladu s normou ČSN EN 12341. Tyto parametry jsou automaticky zaznamenávány a archivovány. Pro zajištění kvality vážení jsou vedeny regulační diagramy a používány certifikované etalony. Výsledky jsou průběžně zasílány do Informačního systému kvality ovzduší (ISKO) ČHMÚ, kde jsou přepočtená na standardní teplotu a tlak 20 °C a 101,325 kPa.

Emise pevných částic

Pevné částice byly spolu s oxidem siřičitým nejzávažnějším problémem znečištění ovzduší v posledních dekádách minulého století. Postupný pokles v následujících letech byl způsoben snížením výroby elektrické energie v klasických tepelných elektrárnách a nárůstem výroby elektřiny v jaderných elektrárnách, později také snížením množství spalovaných

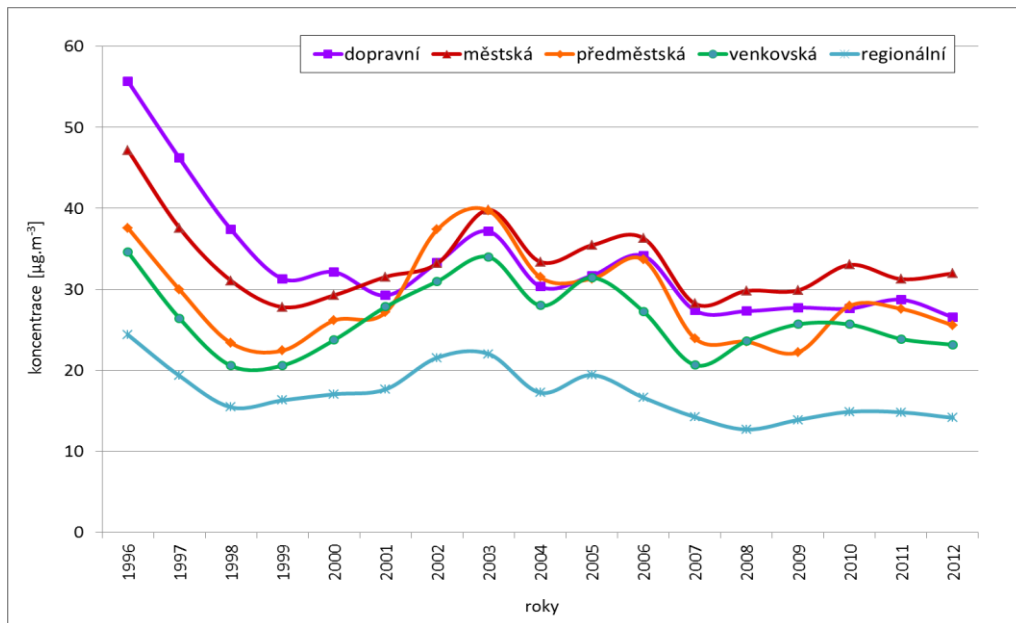
těžkých topných olejů a nárůstem množství spotřeby zemního plynu. V letech 1991 až 1993 se na snížení emisí projevil také pokles průmyslové výroby. Všechny tyto vlivy se pak se promítly do celkového snížení emise tuhých znečišťujících látek v období 1980–2004 o 88 %. Zdánlivý nárůst emisí po roce 2001 je způsoben doplněním emisní inventury o nespalovací emise z dopravy. Ty jsou závislé na intenzitě dopravy, a proto stále mírně narůstají, zatímco výrobní emise klesají (Obr. 2). Podíl jemnějších frakcí prachových částic v celkovém množství prachu je stanoven výpočtem, při kterém je brán v úvahu typ odlučovací techniky a kategorie zdroje. Zastoupení frakce PM₁₀ v TSP je přibližně 63% a PM_{2,5} 47%.



Obr. 2: Trend emisí TSP v České republice 1990–2011 (1).

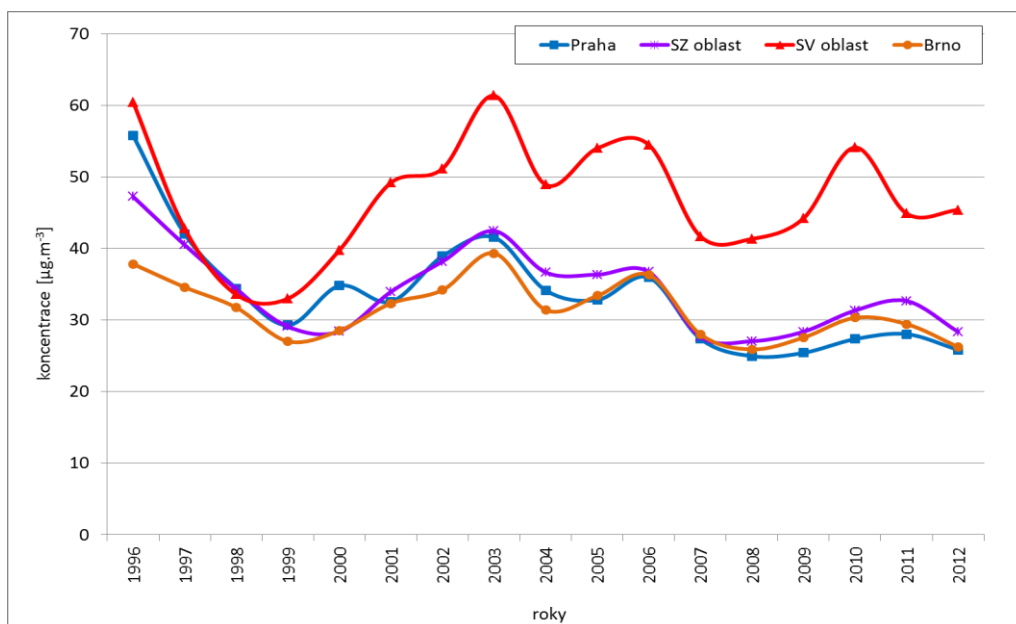
Trendy koncentrací PM v České republice

V období 1996–2000 byl registrován pokles koncentrací PM₁₀ na všech typech stanic (Obr. 3). Tento trend byl ale dočasně zastaven na začátku nového tisíciletí, koncentrace mírně stoupaly a rozdíly mezi jednotlivými typy stanic se snižovaly. Tato tendence kulminovala v roce 2003, ale až do roku 2006 jsme byly registrovány vyšší roční průměrné hodnoty než v roce 1998 (4). Nárůst koncentrací PM₁₀ v období 2000–2006 na venkovských stanicích v blízkosti malých sídel byl způsoben především změnami v chování obyvatel menších měst a vesnic při topení. Ceny zemního plynu kontinuálně rostly a lidé se postupně vraceli k tradičním palivům jako dřevo či uhlí (3). Po roce 2007 průměrné roční koncentrace PM₁₀ na všech typech stanic poklesly a vrátily se na úroveň přelomu tisíciletí.



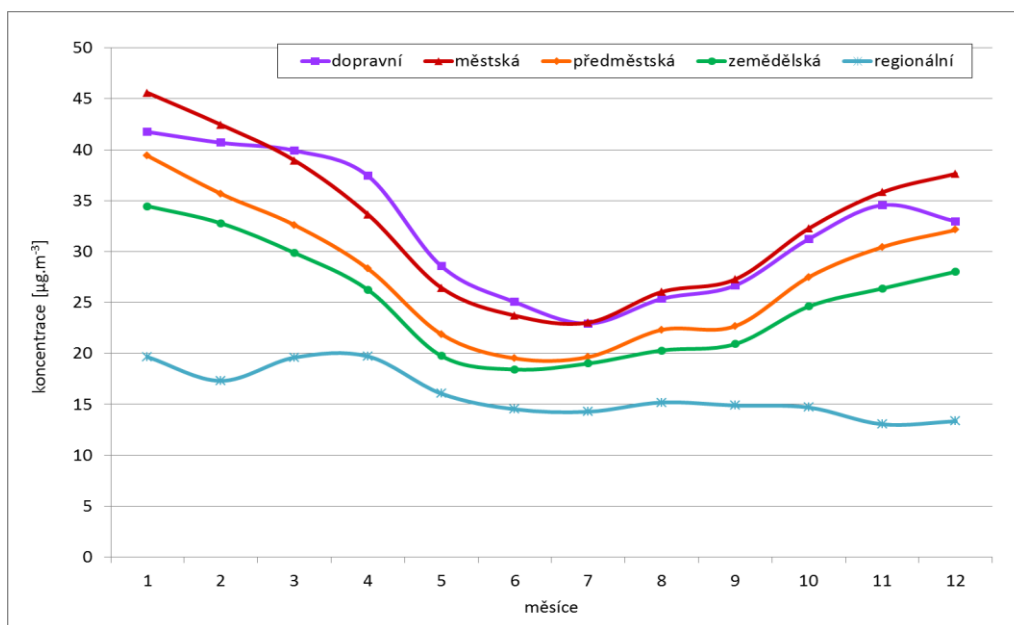
Obr 3: Trend průměrných koncentrací PM₁₀ na různých typech stanic (1996–2012).

Nejvíce zatíženou oblastí suspendovanými částicemi je ostravsko-karvinská aglomerace. K emisím z dopravy a lokálním zdrojům, které jsou hlavními emisními zdroji suspendovaných částic i v ostatních regionech, zde přistupují i další významné zdroje jako hutní průmysl a průmysl paliv. K zatížení této oblasti rovněž významnou měrou přispívá regionální přenos ze zdrojů v Polsku, především ze silně industrializované oblasti Katovic. Moravskoslezská oblast na obou stranách česko – polské hranice patří z pohledu suspendovaných částic mezi nejvíce zatížené oblasti v Evropě (5). Z Obr. 4 vyplývá rozdílný trend mezi Moravskoslezskou aglomerací (SV oblast) a dalšími industrializovanými oblastmi České republiky.



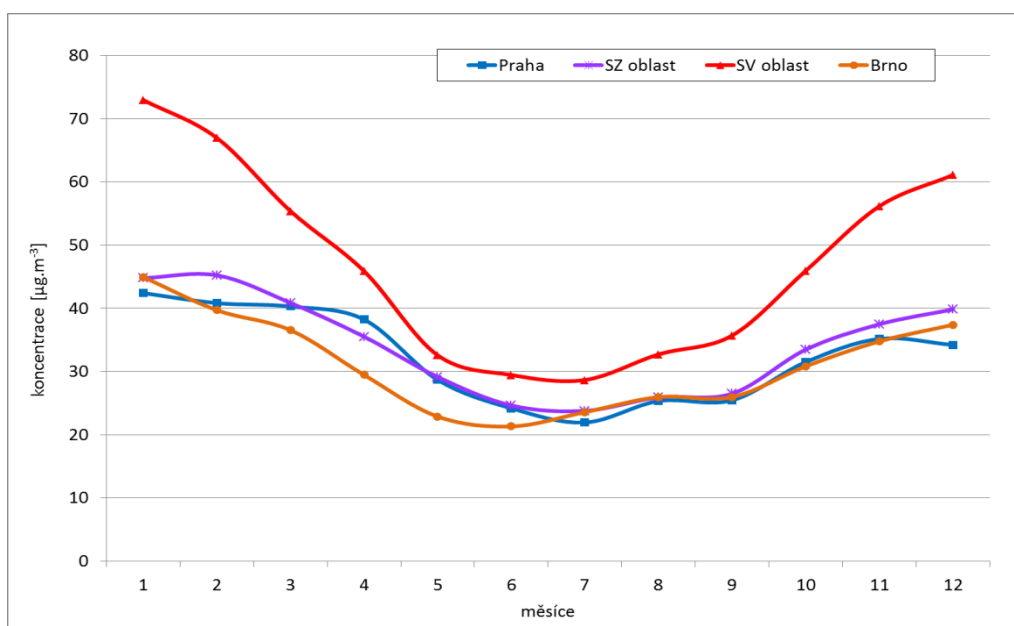
Obr 4: Trend průměrných koncentrací PM₁₀ v aglomeracích (1996–2012).

Koncentrace PM_{10} v zimě jsou v průměru o $20 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ vyšší než v létě. Nejvýraznější sezónní variabilita je na městských stanicích, naopak na regionálních stanicích je roční chod nevýrazný (Obr. 5).



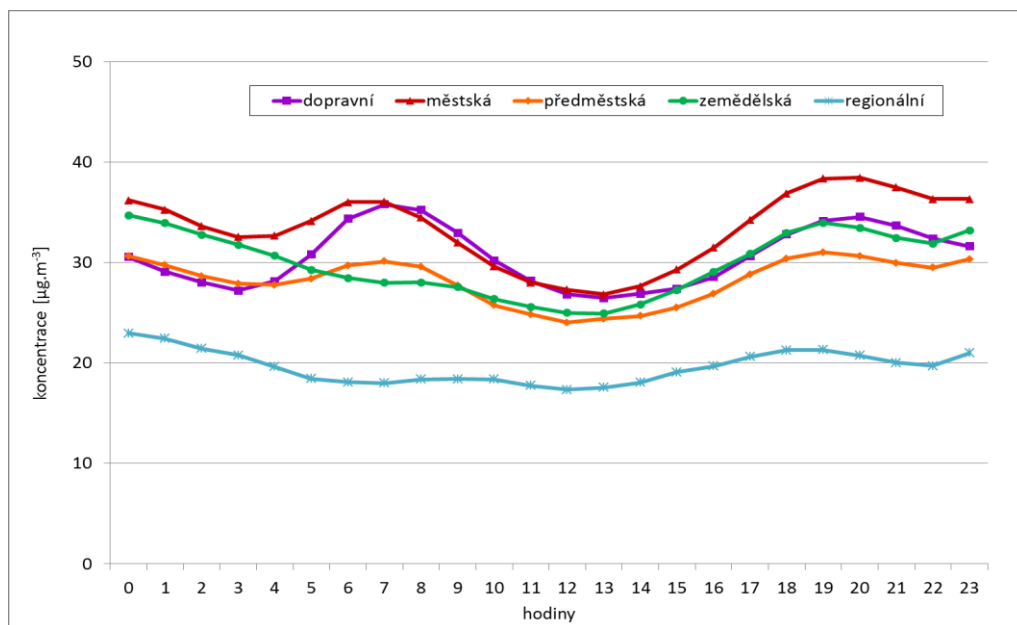
Obr. 5: Průměrný roční chod koncentrací PM_{10} na různých typech stanic (1996–2012).

Úroveň znečištění ovzduší částicemi frakce PM_{10} v hlavních aglomeracích je srovnatelná v teplé části roku, naopak v zimním období je zřetelný rozdíl mezi moravsko-slezskou aglomerací (SV oblast), kde jsou v chladném období často překračovány kritické hodnoty, a ostatními aglomeracemi (Obr. 6).

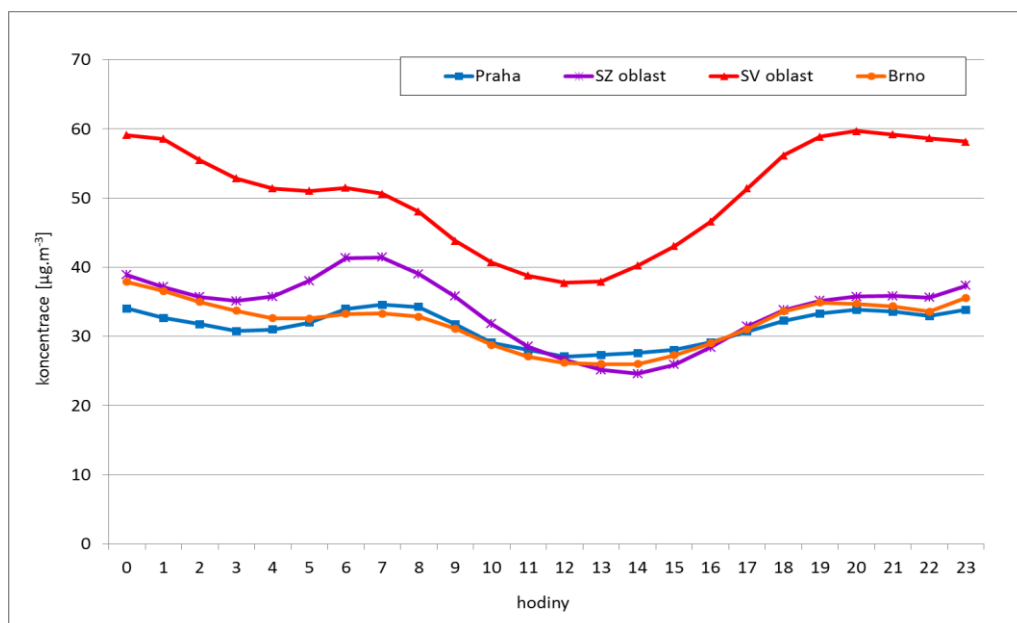


Obr. 6: Průměrný roční chod koncentrací PM_{10} v aglomeracích (1996–2012).

Koncentrace PM_{10} na městských stanicích vykazují zřetelný denní chod s maximálními hodnotami v dopravních špičkách ráno a večer. Denní variabilita je kromě denního chodu emisí (doprava, lokální topeniště) určována i rozptylovými podmínkami. Situace na předměstských stanicích je podobná městským podmínkám s tím, že denní chod zde není tak výrazný. Pouze minimální denní rozdíly jsou na regionální úrovni (Obr. 7). Obr. 8 jasně ukazuje výrazný rozdíl koncentrací PM_{10} v ranních a večerních špičkách mezi ostravsko-karvinskou oblastí a ostatními aglomeracemi.



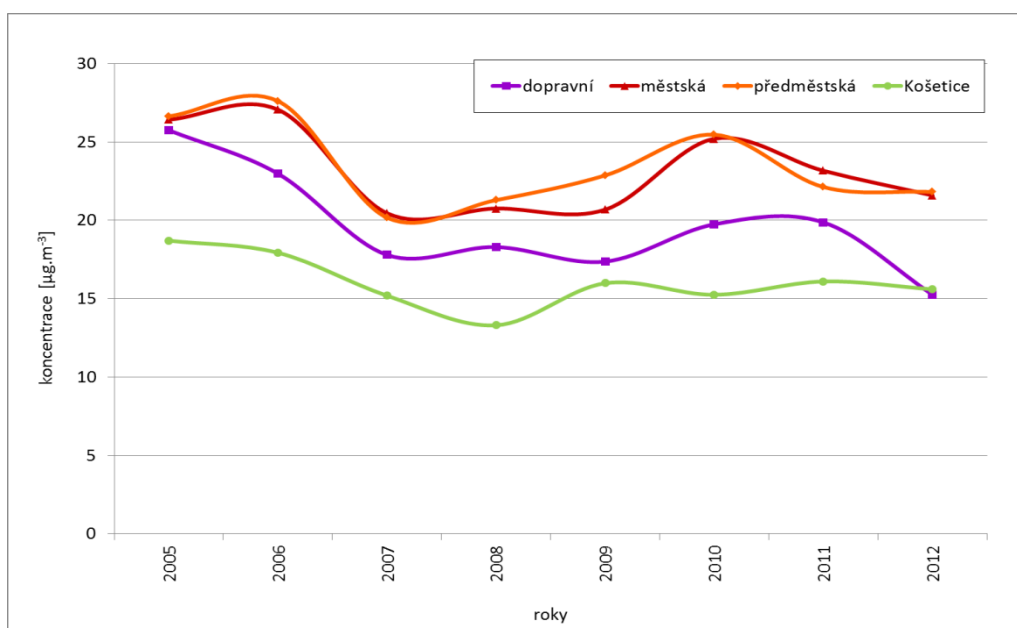
Obr. 7: Průměrný denní chod koncentrací PM_{10} na různých typech stanic (1996–2012).



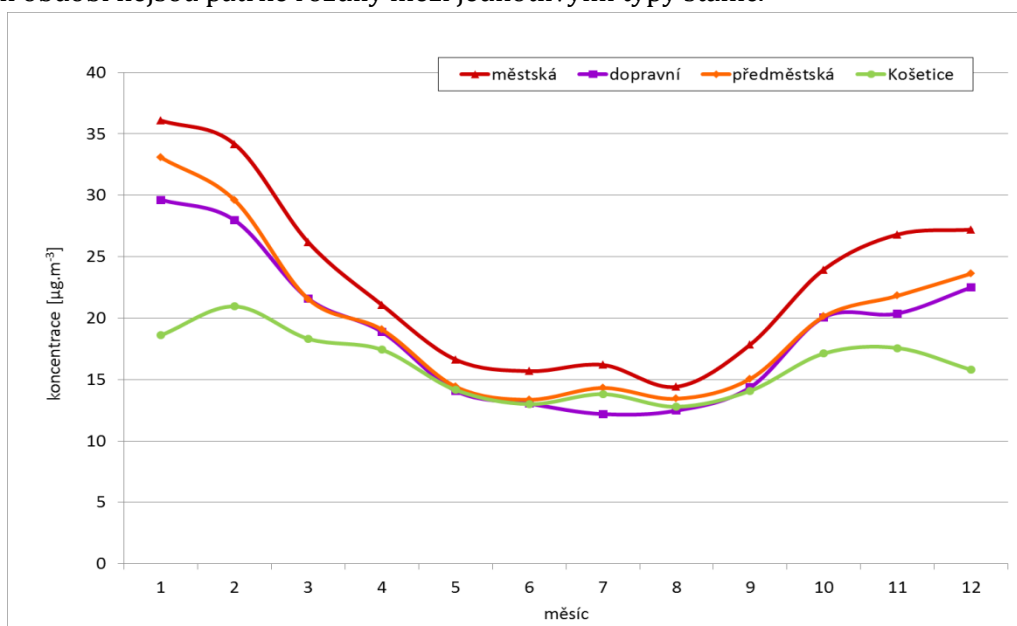
Obr. 8: Průměrný denní chod koncentrací PM_{10} (1996–2012) v aglomeracích ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$).

V roce 2005 byl v souladu s doporučeními direktivy EU 1999/30 zahájen monitoring frakce $PM_{2,5}$. Převládajícím zdrojem emisí frakce $PM_{2,5}$ jsou spalovací procesy, produkující jak primární částice, které vznikají kondenzací horkých plynů a par, tak sekundární částice,

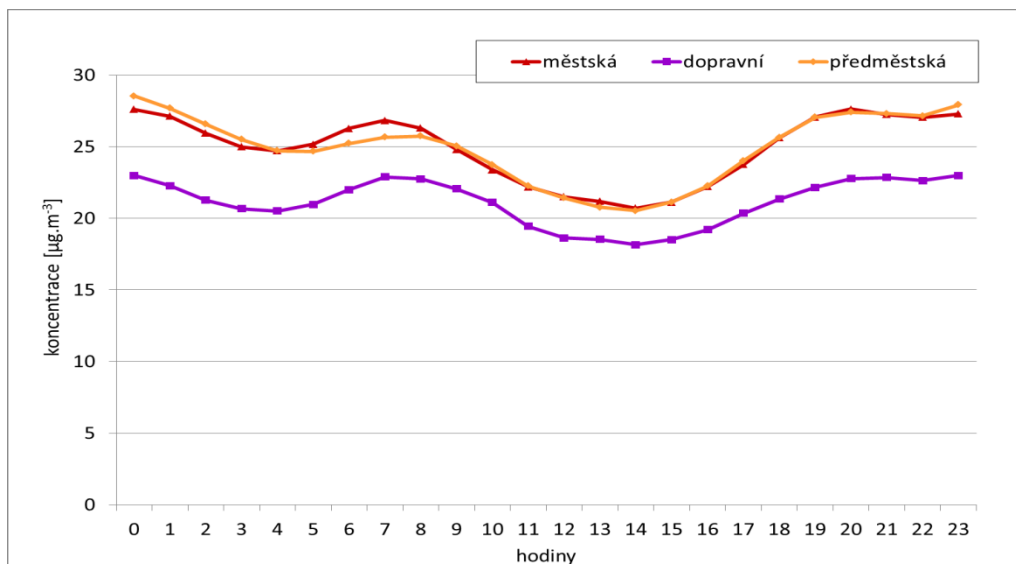
vznikající v důsledku chemických reakcí mezi plynnými složkami a kondenzací horkých plynů a par. Trendy průměrných ročních koncentrací na jednotlivých typech stanic jsou prezentovány na Obr. 9. Je z něj patrný pokles koncentrací do roku 2007 na všech typech stanic. V dalších letech až do konce sledovaného období se roční průměry pohybovaly mezi 15–20 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ na dopravních stanicích, na městských a předměstských stanicích mezi 20–25 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ bez zřetelného trendu. Koncentrace na pozadové stanici byly v průměru o 5 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ nižší než na příměstských stanicích a trend zde byl po celé období 2005–2012 nejméně výrazný. Regionální inkrement znečištění jemnou frakcí $\text{PM}_{2,5}$ byl po celé sledované období přibližně 15 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$.



Obr. 9: Trend průměrných koncentrací $\text{PM}_{2,5}$ na různých typech stanic (2005–2012).
Roční chod na různých typech stanic je ještě výraznější než v případě PM_{10} (Obr. 10) s tím, že v letním období nejsou patrné rozdíly mezi jednotlivými typy stanic.

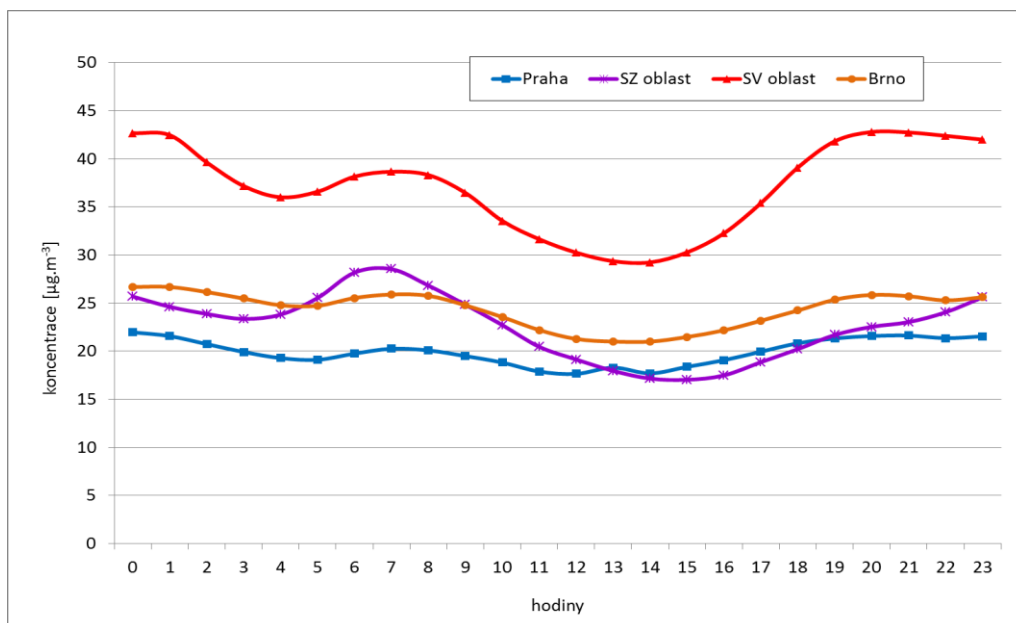


Obr. 10: Průměrný roční chod koncentrací $\text{PM}_{2,5}$ na různých typech stanic (2005–2012).

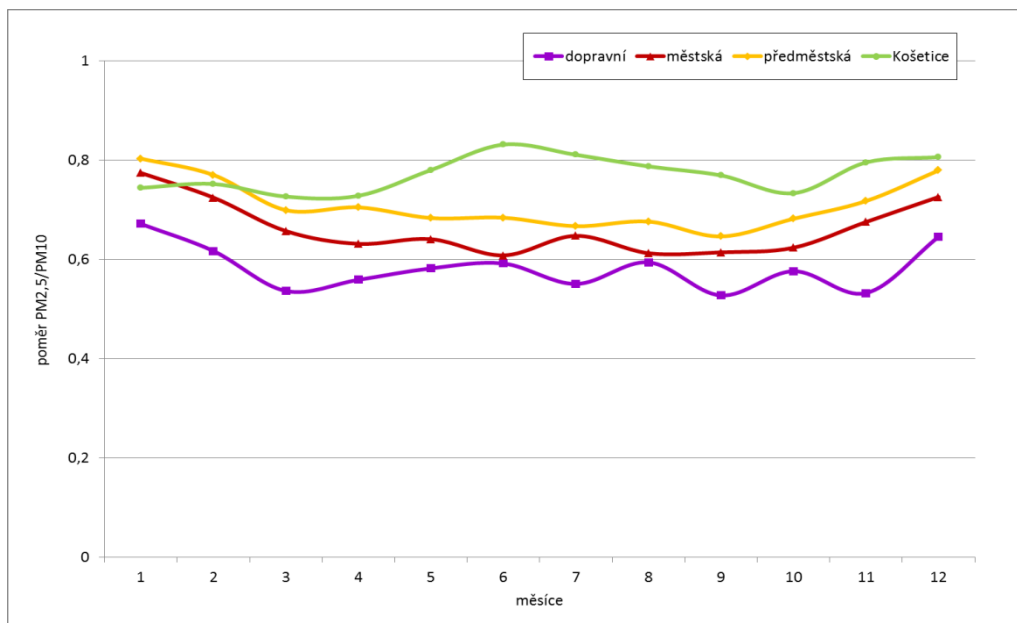


Obr. 11: Průměrný denní chod koncentrací PM_{2,5} na různých typech stanic (2005–2012).

Denní variabilita koncentrací PM_{2,5} vykazuje stejné rysy jako v případě PM₁₀ (Obr. 11). Rozdíly mezi situací v ostravsko-karvinském regionu a dalšími aglomeracemi jsou v tomto případě ještě vyšší (Obr. 12).



Obr. 12: Průměrný denní chod koncentrací PM_{2,5} v aglomeracích (2005–2012).



Obr.13: Průměrný roční chod podílu PM_{2,5} na PM₁₀ na různých typech stanic (2005–2012).

Podíl frakce PM_{2,5} na PM₁₀ (Obr. 13) vykazuje roční chod s maximy v zimních měsících, výjimku tvoří stanice Košetice, která zde reprezentuje pozad'ový typ stanic. V tomto případě průměrná hodnota podílu frakcí PM_{2,5} a PM₁₀ dosahuje maxim v červnu a červenci, vysoké hodnoty jsou registrovány také v listopadu a prosinci.

ZÁVĚR

Ve sledovaném období byl registrován pokles koncentrací PM₁₀ na všech typech stanic. Tento trend byl ale dočasně zastaven na začátku nového tisíciletí, koncentrace mírně stouply a rozdíly mezi jednotlivými typy stanic se snižovaly. Tato tendence kulminovala v roce 2003, ale až do roku 2006 jsme byly registrovány vyšší roční průměrné hodnoty než v roce 1998. Po roce 2007 průměrné roční koncentrace PM₁₀ na všech typech stanic poklesly a vrátily se na úroveň přelomu tisíciletí.

Nejvýznamnější situace způsobená suspendovanými částicemi je v Moravskoslezském regionu kde k emisím z dopravy a lokálním zdrojům, které jsou hlavními emisními zdroji suspendovaných částic i v ostatních regionech, přistupují i další významné zdroje jako hutní průmysl a průmysl paliv. Významným faktorem je zde regionální transport znečištění ze zdrojů v Polsku, především ze silně industrializované oblasti Katovic.

Úroveň znečištění ovzduší částicemi frakce PM₁₀ v hlavních aglomeracích je srovnatelná v teplé části roku, naopak v zimním období je zřetelný rozdíl mezi moravsko-slezskou aglomerací, kde jsou v chladném období často překračovány kritické hodnoty, a ostatními aglomeracemi.

Koncentrace PM₁₀ na městských stanicích vykazují zřetelný denní chod s maximálními hodnotami v dopravních špičkách ráno a večer. Denní variabilita je kromě denního chodu emisí (doprava, lokální topeniště) určována i rozptylovými podmínkami. Situace na předměstských stanicích je podobná městským podmínkám s tím, že denní chod zde není tak výrazný. Pouze minimální denní rozdíly jsou registrovány na regionální úrovni.

Monitoring frakce jemné $PM_{2,5}$ byl zahájen v roce 2005 v souladu s doporučeními direktivy EU 1999/30. Sestupná tendence průměrných ročních koncentrací charakterizuje období do roku 2007, poté se úroveň stabilizovala na hodnotách mezi 15–20 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ na dopravních stanicích, na městských a předměstských stanicích mezi 20–25 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ bez zřetelného trendu. Regionální inkrement znečištění jemnou frakcí $PM_{2,5}$ byl po celé sledované období přibližně 15 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$.

Roční chod na různých typech stanic je ještě výraznější než v případě PM_{10} s tím, že v letním období nejsou patrné rozdíly mezi jednotlivými typy stanic.

Poměr frakce $PM_{2,5}$ na PM_{10} vykazuje roční chod s maximy v zimním období, výjimku tvoří stanice reprezentující pozadový typ stanic, kde je roční chod opačného charakteru než u ostatních typů stanic.

LITERATURA

Air Pollution and Atmospheric Deposition in Data in the Czech Republic in 1996-2012 Praha, ČHMÚ 1997-2013

Council Decision 97/101/EC. 1997. Official Journal of the European Communities, No. L 35/14. EC

Braniš, M., Domasová, M., Řezáčová, P.: 2005. Particulate air pollution in small settlements. In: Acid Rain 2005. Conference abstracts, p. 731, ISBN 80–86690–25–3

Váňa, M., Pekárek, J., Čech, J., Macoun, J., Ostatnická, j., Horálek, J., Rychlík, S., Hnilicová, H. 2008. Trendy suspendovaných částic v ovzduší v České republice. Ochrana ovzduší, 21 (40), č. 1., s. 26-32.

Váňa, M., et al. 2004. EMEP Assessment Report – Czech Republic. In: EMEP Assessment Part II – National Contributions. Norwegian Meteorological Institute, Oslo 2004, p. 39–48. ISBN 82–7144–032 – 2

SROVNÁNÍ OBSAHU KADMIA A NIKLU NA ZÁKLADĚ FRAKČNÍ FYZIKÁLNĚ – CHEMICKÉ ANALÝZY SVÁŘEČSKÝCH DÝMŮ V PRACOVNÍM OVZDUŠÍ

Vladimír MIČKA¹, Zdeňka KALIČÁKOVÁ², Karel LACH¹, Jan ŠTĚPNIČKA³, Zdeněk OPATRNÝ⁴

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

²Vysoká škola báňská – Technická Univerzita Ostrava

³Ostravská Univerzita

⁴Saft Ferak, a.s., Raškovice

Klíčová slova: Kadmium, nikl, svářečské dýmy, ultrajemná frakce aerosolu

SUMMARY

This experimental work aims to professional exposure assessment - cadmium and nickel dose estimation by means of determination of chemical composition of welding fumes particles in occupational atmosphere, fractionated into 12 fractions ranging from ~ 2 nm to 35 µm, with respect to different welding methods and materials used. Battery of monitoring and sampling methods utilizing ICP –MS analyses of samples, nephelometry, gravimetry, particle counting based on electrical mobility and SEM – EDAX method has been exploited for workplace monitoring of three welding posts.

ÚVOD

Práce se zabývá srovnáním obsahu toxických kovů v emisích svářečských dýmů v pracovním ovzduší tří vybraných pracovišť. Vzhledem k variabilitě svářečských metod a vstupních materiálů do procesu svařování je produkce nezáměrně emitovaných aerosolů značně rozdílná jak z hlediska velikostní distribuce částic aerosolu, tak jejich chemického složení. Cílem experimentu je odhadnout zdravotní riziko vyplývající z profesionální expozice dýmům na vybraných pracovištích na základě expoziční dávky jednotlivých kovů, získané frakcionací aerosolu do 12 velikostních skupin v rozmezí ~ 2 nm až 35 µm, přičemž zájem je soustředěn zejména na částice ultrajemné frakce dýmů vzhledem k toxicitě (v případě kadmia rovněž karcinogenitě) těchto kovů a uvažované odlišné distribuci kovů v lidském organismu související s velikostí částic pronikajících inhalační cestou do organismu.

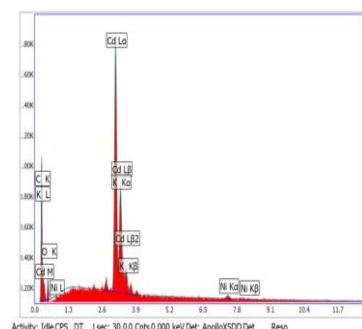
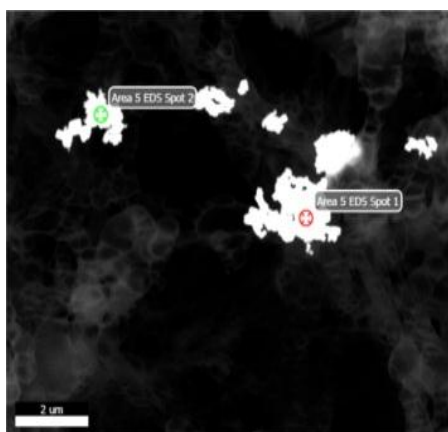
MĚŘENÍ

Měření bylo provedeno na třech vybraných pracovních místech výrobce Ni-Cd akumulátorů, a to při výrobě kladných a záporných desek akumulátorů a v místě svařování ocelových obalů akumulátorů z ušlechtilé oceli. Vzorky ovzduší pro následný odhad expoziční dávky byly odebrány z hlediska prostorového uspořádání standardním způsobem v dýchací zóně sedících pracovníků, zároveň byla monitorována celková koncentrace aerosolu nefelometrem, proveden odběr respirabilní frakce aerosolu pro gravimetrické zhodnocení, odběr vzorku ovzduší pro mikroskopickou analýzu zachycených objektů metodou SEM – EDAX a monitoring početní koncentrace částic a velikostní distribuce částic v rozmezí 5 – 500 nm spektrometrem – počítačem částic se sekundovou odezvou. Součástí měření byl monitoring

pozadí výrobních hal, ve kterých měření probíhala, s ohledem na sled dílčích výrobních kroků a možnost ovlivnění výsledků a následně inhalační expozice hrubými prachovými částicemi z přípravných operací výroby.

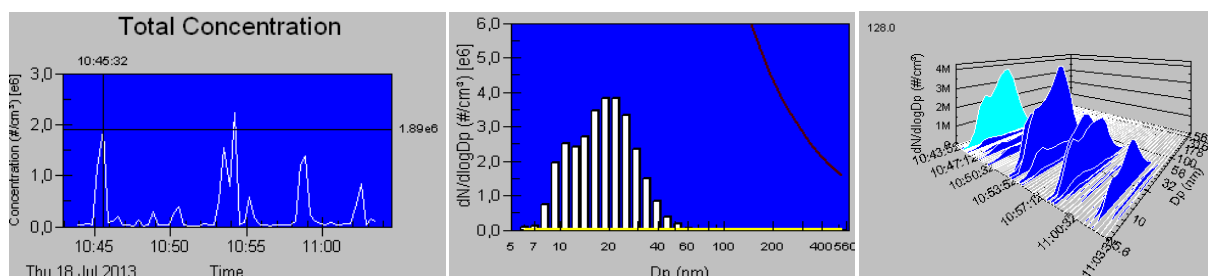
Stage No.	Minimal diameter	Maximal diameter	Substrate
	D_{min} (μm)	D_{max} (μm)	
1	20	35	glass slide
2	8,1	20	glass slide
3	4	8,1	glass slide
4	2	4	glass slide
5	1	2	glass slide
6	0,5	1	glass slide
7	0,25	0,5	glass slide
8	0,06	0,25	FF filter
9	0,015	0,06	nylon net
10	0,005	0,015	nylon net
11	0,0015	0,005	nylon net
12	0,001	0,0015	nylon net

Tab. 1: Přehled velikostních frakcí aerosolu vzorkovaných impaktorem/difúzní celou (NanoID, PMS, UK) a medií použitých pro odběr jednotlivých frakcí



Element	Weight %	Atomic %	Net Int.	Net Int. Error
C K	24.75	62.27	153.95	0.02
O K	10.32	19.49	23.28	0.07
Cd L	62.29	16.75	594.85	0.01
K K	0.52	0.4	9.44	0.49
Ni K	2.13	1.09	11.42	0.34

Obr. 1: Příklad hrubých částic vyskytujících se v pracovním ovzduší haly (SEM-EDAX, zvětšení 20000 x)

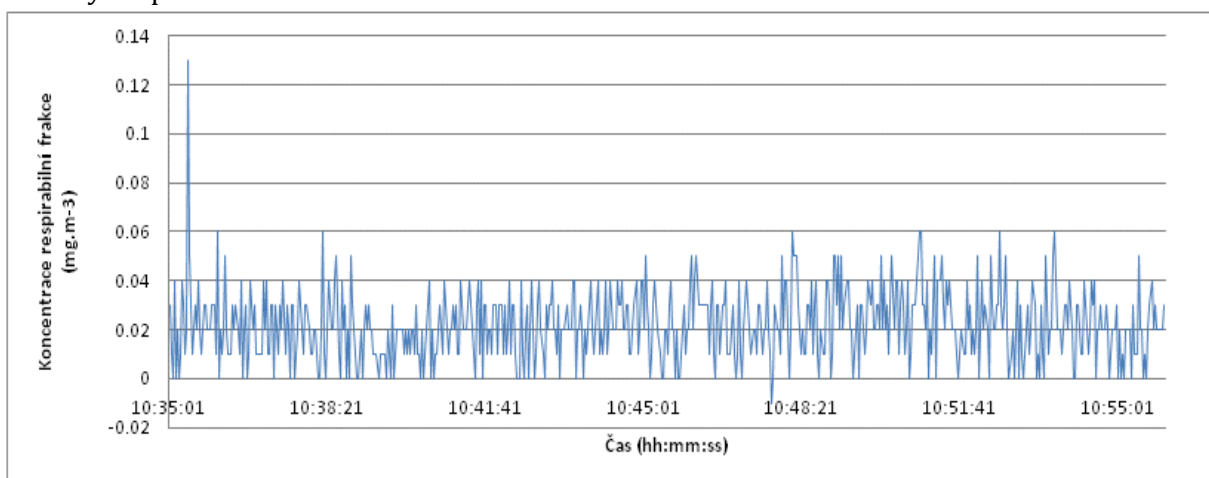


Obr. 2: Příklad průběhu celkové koncentrace aerosolu (5.6 – 560 nm) s typickou početní distribucí (60 sek průměrování) podle velikosti částic na pracovišti svařování oceli (v souhrnných výsledcích jsou průběhy koncentrací dílčích frakcí vyhlazeny a upraveny pomocí modulu ARIMA).

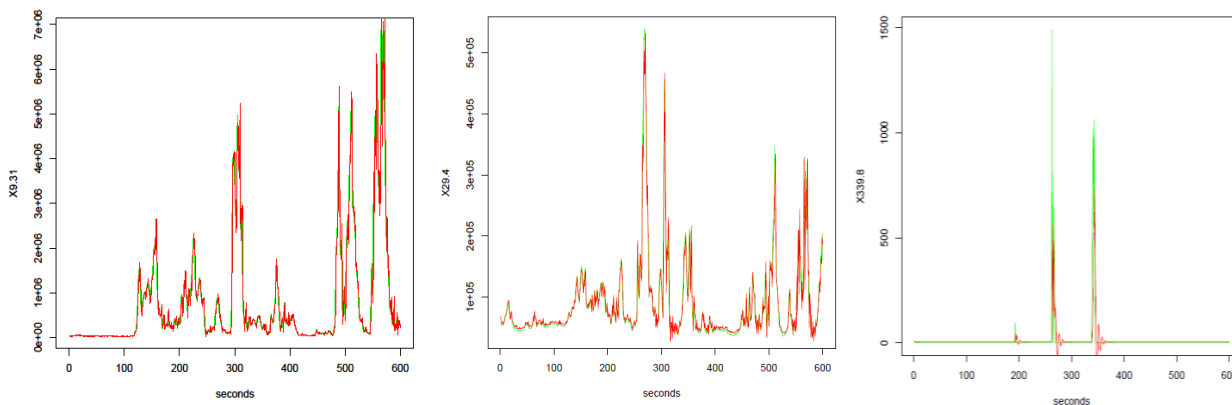
VÝSLEDKY A DISKUZE

Pracovní ovzduší, kde byly v rámci experimentu odebírány vzorky, je provozovatelem dlouhodobě monitorováno s ohledem na požadavky orgánu dozoru veřejného zdraví a platné legislativy. Tato stanovuje limitní hodnoty poletavých aerosolů a kovů, přičemž analýzy na obsah zachyceného vzorku prachu jsou směřovány k inhalabilní (celkové) frakci prachu. Na základě požadavku na postupnou úpravu měřicích postupů a hodnocení naměřených koncentrací kovů soustředěných do respirabilní frakce prachu byl monitoring v rámci měření obdobně zaměřen

na průběh respirabilní frakce prachu předřazením cyklonového odlučovače vzorkovací hlavici nefelometru a gravimetrická vyšetření byla také provedena na vzorcích respirabilní frakce prachu. Průběh optického měření je na příkladu dokumentován na obr. 3, u měření se potvrdil předpoklad velmi nízkých koncentrací částic poletavého aerosolu zastoupených v respirabilní frakci oscilujících kolem nuly, což ve svém důsledku vede k obtížné kalibraci nefelometru gravimetrickým měřením a v podstatě tuto metodu pro další hodnocení vylučuje. Hodnoty koncentrací inhalabilní frakce a respirabilní frakce z vážkových měření jsou rovněž velmi nízké (provozovatel pracovišť uplatňuje jako preventivní opatření intenzivní větrání a odsávání emisí jednotlivých výrobních operací), rozsah naměřených hodnot je v rozmezí 0,18 – 0,27 mg.m⁻³ s nejistotou přidruženou výsledku ± 20%. Obsah jednotlivých prvků (Cd, Ni) ve vzorcích poletavého prachu se v poslední dekádě pohybuje na úrovni 0,0000x až 0,0x mg.m⁻³ ± 20 %, tzn. v širokém rozpětí od hodnot o 3 řády nižších, než jsou stanovené přípustné expoziční limity a nejvyšší přípustné koncentrace, do koncentrací na úrovni limitních hodnot. Frakcionace aerosolu s přesným stanovením kovů metodou ICP – MS ve 12 velikostních frakcích aerosolu (uvedených v tab. 1) odebraných samplerem NanoID je podkladem pro zpřesnění odhadu majoritního podílu kovů v jednotlivých frakcích pro následný výpočet expoziční dávky (ICRP, 1994). Prozatím nevyřešenou otázkou zatím zůstává kvantifikace chemického složení hmoty tvořící převážnou část celkového prachu, při uvážení obsahu kovů a známém složení chemikálií vstupujících do výroby. Vzhledem k vstřebávání a metabolismu obou kovů je dominantním předmětem zájmu ultrajemná frakce aerosolu velikosti částic do 100 nm a stanovení hmotnostní koncentrace Cd a Ni ve čtyřech dílčích frakcích do 60 nm. Dále pak frakce velikosti částic 0,5 – 1 µm a frakce velikosti 2 – 4 a 4 – 8 µm, kde při udávané relativně nízké teplotě v místě svaru cca 1500°C při odporovém svařování a bodování lze očekávat rovněž výrazné zastoupení emisí částic kondenzovaných z par odpařeného kovu a podílu pevných částic vzniklých ochlazením kapek roztaveného kovu emitovaných od místa svaru. Podrobné srovnání složení frakcí vzorků ovzduší jednotlivých svařovacích technologií je předmětem sdělení na konferenci. Jak vyplývá z upravených výsledků měření počtu a distribuce částic spektrometrem elektrické mobility částic (FMPS 3091, TSI), lze očekávat majoritní zastoupení (vyjádřené počtem) částic v oblasti 10 až 30 nm, na obr. 4 je příklad změn průběhu celkové početní koncentrace částic v rozsahu 5,6 do 560 nm, upraveno pomocí modulu ARIMA s ohledem na výskyt autokorelace časových řad měřených spektrometrem FMPS.



Obr. 3: Průběh koncentrace respirabilní frakce aerosolu, vzorek 25.7. 2013, svařování desek Cd (-), (nefelometr Microdust I.S., Casella)



Obr. 4: Průběh koncentrace vybraných frakcí (středů velikostních tříd 9, 29, 340nm), upraveno s použitím autoregrese a plovoucích průměrů (ARIMA) u časových řad početních koncentrací, kde se testováním potvrdila autokorelace), původní průběh hrubých dat červeně, vyhlazený průběh zeleně

ZÁVĚRY

Byly provedeny odběry vzorků ovzduší s následnou analýzou kovů, jako podklad pro odhad rizika svářečských dýmů v pracovním ovzduší u vybraných svařovacích technologií. Vzorkování bylo doplněno monitoringem vybraných frakcí poletavého aerosolu s využitím metod založených na gravimetrii, rozptylu světla a elektrické mobility částic aerosolu pro kvantifikaci parametrů aerosolu v čase, a dále metody SEM-EDAX pro zobrazení částic a stanovení chemického složení vzorkovaného materiálu před vlastní analýzou metodou ICP-MS.

PODĚKOVÁNÍ

Řešitel projektu č. 023/2101/SVO233321/158 děkuje za finanční podporu projektu poskytnutou grantem Vysoké školy báňské – Technické Univerzity, a dále docentu Karlu Kloudovi a profesorovi Pavlu Danihelkovi za cenné rady při řešení.

LITERATURA

- Bencko, V., Cikrt, M., Lener, J.: Toxické kovy v životním a pracovním prostředí člověka, Grada Publishing, Praha, 288 stran, 1995, 2. Vydání,
- Nordberg GF, Nogawa K, Nordberg M, Friberg L. Cadmium. In: Nordberg GF, Fowler BF, Nordberg M, Friberg L, editors. Chapter 23 in Handbook of the Toxicology of Metals. 3rd edition. Amsterdam, The Netherlands: Elsevier; 2007. pp. 445–486,
- Review Metal impurities in food and drugs. Abernethy DR, Destefano AJ, Cecil TL, Zaidi K, Williams RL, USP Metal Impurities Advisory Panel. Pharm Res. 2010 May; 27(5):750-5,
- N. T. Jenkins, T. W. Eagar: Chemical Analysis of Welding Fume Particles, Welding Research, SUPPLEMENT TO THE WELDING JOURNAL, JUNE 2005

MERANIE A HODNOTENIE FRAKCIE PM₁₀ VO VNÚTORNOM A PRACOVNOM PROSTREDÍ

Janka KOLENOVÁ

Regionálny úrad verejného zdravotníctva Bratislava, hlavné mesto, so sídlom v Bratislave
e-mail: ba.hl82@uvzs.sk

Kľúčové slová: prašnosť, prachové častice PM₁₀, vnútorné prostredie

SUMMARY

This work summarizes some cases of measure and evaluation of fraction PM₁₀ in indoor environment and workplace. Dust was analyzed by laser analyzer Grimm. Sampling was done by filter PTFE with flow rate 1,2 l.min⁻¹. To evaluate was selected mode for environment.

ÚVOD

Prašnosť predstavuje významné riziko kvality vnútorného ovzdušia. Sú to drobné častice pevných materiálov rozptýlené v ovzduší alebo usadené na predmetoch, pričom za škodlivý sa považuje každý prach, ktorého koncentrácia v dýchacej zóne prekročí adaptačné možnosti organizmu (Ágová, 1993). Vznikajú pri vŕtaní, mletí, opracovaní rôznych pevných materiálov, pri spaľovaní v energetike, vykurovaní v domácnostiach a z dopravy – tá spôsobuje aj vírenie už usadených častíc na zemskom povrchu do ovzdušia – sekundárna prašnosť. V tejto práci je zhrnutých niekoľko prípadov merania a hodnotenia frakcie PM₁₀ vo vnútornom a pracovnom prostredí.

MERANIE

Na objektivizáciu prašnosti vo vnútornom a pracovnom prostredí bol použitý laserový prachomer a analyzátor častíc od fy Grimm typ 1.108, ktorý automaticky registruje zmeny početnosti prachových častíc i rozdelenie prachu do jednotlivých frakcií. Odber bol realizovaný na filter PTFE prietokovou rýchlosťou 1,2 l.min⁻¹. K vyhodnoteniu bol zvolený mód pre životné prostredie, ktorý rozdeľuje vzorku do 4 hmotnostných kanálov podľa veľkosti častíc – TSP, PM₁₀, PM_{2,5} a PM₁. Meranie bolo zaznamenané do pamäte prístroja a vyhodnotené pomocou zabudovaného softwaru. Na hodnotenie výsledkov meraní sme použili Vyhlášku MZ SR č. 259/2008 Z.z.

VÝSLEDKY

A. Požiadavka na meranie prašnosti – frakcie PM₁₀ v divadle bola na základe sťažností pracovníkov na nevhodné pracovné podmienky pri výkone povolania. Meranie sa vykonalo na javiskách: opernej scény, činohry, štúdia počas predstavenia a na skúšobnom javisku počas skúšky. Výsledky sú uvedené v tab.1

V[L]	odberové miesto	TSP [$\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$]	PM 10 [$\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$]	C_m [$\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$]
251	operná scéna - počas predstavenia	198,8	61,6	22,9
243,6	činohra - počas predstavenia	191,2	98,2	36,8
151,2	operná scéna - počas predstavenia	464,2	208,2	52
285,6	javisko štúdia - počas predstavenia	140,5	65,9	24,7
82,8	skúšobné javisko opery počas skúšky	138,0	138,0	51,8

Tab.1: Namerané výsledky frakcie prašnosti PM_{10} - divadlo

C_m = celozmenová koncentrácia vo vzťahu na 8 hodinový referenčný interval

B. Na základe objednávky spoločnosti obchodných reťazcov sa uskutočnilo meranie prašnosti ako dopad prašnosti a výfukových splodín na objekte školy, nakoľko parkovisko tejto spoločnosti je umiestnené asi 2 m od fasády školy. Merania sa uskutočnili na troch odberových miestach

- pri fasáde školy naproti parkovisku,
- na prízemí ZŠ v triede č. 8 - okná situované na parkovisko
- na prvom poschodí SŠ v triede č. 18 – okná situované na parkovisko.

Počas merania boli otvorené všetky okná v obidvoch miestnostiach. Merania sa vykonali v časovom rozmedzí od 7.30 do 13.30 h. Počas tejto doby bol maximálny počet áut na parkovisku 25.

odberové miesto	TSP $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	PM_{10} $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$
Odb.m.č.1 - pred fasádou školy (pozadie) – o 7.30 h	39,3	18,8
Odb.m.č.2- prízemie trieda č. VIII – 8.30 h	66,8	21,9
Odb.m.č.3 – poschodie trieda č. 18 – 9.30 h	45,3	19,2
Odb.m.č.1 - pred fasádou školy (pozadie) – o 10.30 h	68,3	24,7
Odb.m.č.2- prízemie trieda č. VIII – 11.30 h	55,7	19,0
Odb.m.č.3 – poschodie trieda č. 18 – 12.30 h	40,8	14,6

Tab.2: Namerané výsledky frakcie prašnosti PM_{10} – škola

Namerané výsledky frakcie PM_{10} sú v súlade s NPH pre vnútorné ovzdušie.

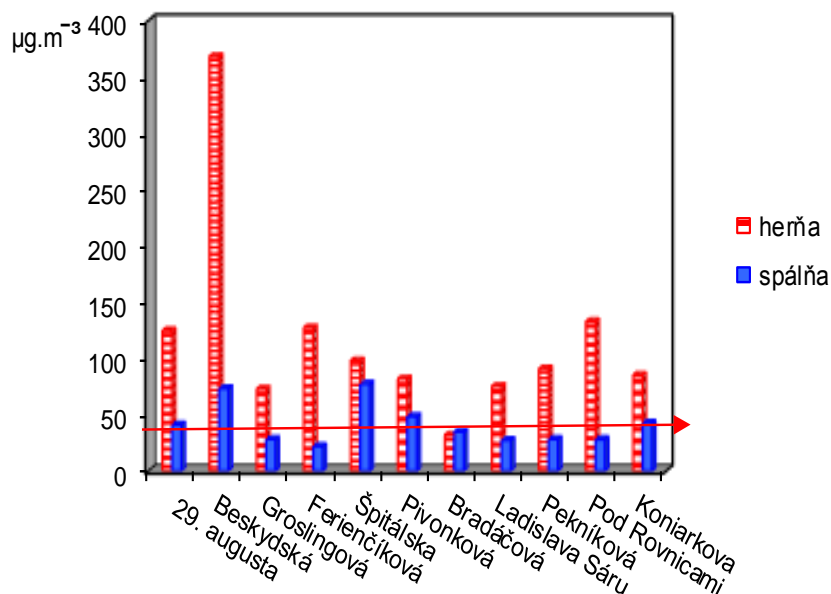
Namerané výsledky (uvedené v tab.2) sa porovnávali so súčasne meraným pozadím. Koncentrácia PM₁₀ meraná pred fasádou budovy (pozadie) v druhej vzorke stúpila 1,3 krát (z 18,8 na 24,7 µg.m⁻³). Koncentrácie PM₁₀ v miestnosti na prízemí ZŠ boli v oboch meraniach približne na rovnakej koncentračnej úrovni (19,0 až 21,9 µg.m⁻³), v porovnaní s pozadím boli mierne znížené. Koncentrácie PM₁₀ v miestnosti na poschodí (Stredná škola) boli v porovnaní s pozadím nižšie (14,6 – 19,2 µg.m⁻³).

C. V rámci projektu „Meranie a hodnotenie expozície detí vystavených škodlivinám vo vnútornom ovzduší materských škôl“ sa uskutočnilo aj meranie frakcie PM₁₀. (Kolenová, 2013). Výber materských škôl na objektivizáciu škodlivín zabezpečil odbor hygieny detí a mládeže (HDM) na našom úrade. Jednu skupinu tvorili MŠ umiestnené v horšom prostredí - v blízkosti rušných komunikácií alebo križovatiek. Budovy boli postavené v 60 – rokoch. Druhú skupinu tvorili materské školy umiestnené na sídliskách, mimo rušných komunikácií s dostatkom zelene. Tieto materské školy boli postavené v rokoch 1972 – 2010. Išlo o 2 až 5 triedne materské školy s počtom detí od 38 do 122. Meranie sa uskutočnilo vo vybranej triede v herni a v spálni.

Namerané výsledky frakcie prašnosti PM₁₀ sú uvedené v Tabuľke č. 3 a v grafickom prevedení v Grafe č. 1. Frakcie prašnosti PM₁₀ v herniach nie sú v súlade s limitnou hodnotou (LH) pre vnútorné ovzdušie (jedna vyhovujúca) a frakcie PM₁₀ v spálňach sú v súlade s LH pre vnútorné ovzdušie v spálňach (2 nevyhoveli).

škôlka	prašnosť [µg.m ⁻³]	
	herňa	spálňa
29. augusta	124,6	41,1
Beskydská	368	73,4
Gröslingová	72,7	28,2
Ferienčíková	127,1	21,9
Špitálska	97,9	77,3
Pivonková	81,7	48,4
Bradáčová	32,1	34,7
Ladislava Sáru	75,2	27,5
Pekníková	90,7	28,3
Pod Rovnicami	132,7	28,1
Koniarkova	85,1	42,8

Tab č. 3: Prašnosť vo vnútornom prostredí – materské školy



Graf č. 1: Prašnosť – frakcia PM₁₀

D. Meranie prašnosti sa vykonalo na základe objednávky firmy v objekte s'ážovateľa asi 3 m od objektu šrotovne. Šrotovňa je v činnosti od 7.00 do 15.00 h. Pracovná činnosť šrotovanie, miešanie krmných zmesí a vrecovanie sa vykonáva striedavo nakoľko prácu vykonávajú iba 2 pracovníci. Pracovná činnosť pri obsluhu šrotovníka je asi 4 h. Počas merania bol šrotovací stroj v činnosti. Vetrание šrotovne je zabezpečené 2 ventilátormi, ktoré sú umiestnené v stene objektu zo strany s'ážovateľa.

odberové miesto	TSP	PM 10
odber v objekte s'ážovateľa	33,7 µg.m ⁻³	8,4 µg.m ⁻³
odber v objekte s'ážovateľa (počas merania šrotovník v činnosti)	75,8 µg.m ⁻³	13,0 µg.m ⁻³

Tab č. 4: Prašnosť v objekte šrotovne

ZÁVER

Na základe výsledkov našich meraní boli navrhnuté preventívne opatrenia na zlepšenie vnútorného prostredia. V MŠ napríklad: preferovať lokality s minimálnymi zdrojmi znečisťovania, pri výbere interiérových materiálov zväžiť výber podlahových krytín, zabezpečiť vhodný režim upratovania a primeraný režim vetrania počas celého dňa. Niektoré požiadavky zo strany s'ážovateľa sa ukázali ako neopodstatnené.

LITERATÚRA

Ágová, L. a kol.: Hygiena, Osveta (1993)

Vyhláška MZ SR č. 259/2008 Z. z. o podrobnostiach o požiadavkách na vnútorné prostredie budov a o minimálnych požiadavkách na byty nižšieho štandardu a na ubytovacie zariadenia. Príloha č. 4 „Limitné hodnoty zdraviu škodlivých faktorov vo vnútornom ovzduší“

Kolenová, J., Kováčsová, S., Rigotti, G., Kmeťo, P.: Meranie a hodnotenie expozície detí vystavených škodlivinám vo vnútornom ovzduší materských škôl. Záverečná správa projektu. (2013).

KVALITA OVZDUŠÍ V RŮZNÝCH TYPECH ARCHIVŮ

Ludmila MAŠKOVÁ^{1,2}, Jiří SMOLÍK¹, Jakub ONDRÁČEK¹

¹Ústav chemických procesů AV ČR, v.v.i., Praha, maskova@icpf.cas.cz

²Univerzita Karlova v Praze, Přírodovědecké fakulta, Praha

Klíčová slova: vnitřní prostředí, distribuce početní koncentrace, plynné polutanty

SUMMARY

Particulate matter (PM) and gaseous pollutants in libraries and archives can be harmful for materials stored there. The study includes indoor/outdoor monitoring of air quality in 4 archives, which representing different outdoor environments: Zlatá Koruna (rural), Třeboň (small city), Teplice (industrial area), and Prague (large city with traffic). The aim of this study is to investigate concentrations and sources of airborne PM and gaseous pollutants in the indoor environment of the archives, and to establish the relationship between the indoor and outdoor environment. The results indicated outdoor air as the most probable source of particles in the indoor environment of naturally ventilated archives at Zlatá Koruna, Třeboň and Teplice. The concentrations in the indoor environment in Prague are relatively constant and low, because the archive is equipped with a sophisticated filtration system.

ÚVOD

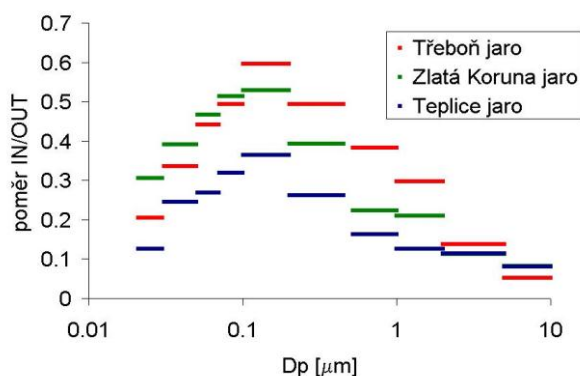
Znečištění vnitřního ovzduší výstavních sálů představuje závažné riziko pro zde uložené předměty. Částice primárně znečišťují povrchy předmětů, ale hrubší částice bývají abrasivní a při manipulaci mohou napomáhat mechanickým poškozením. Jemné částice pak mohou být acidické nebo alkalické povahy a bývají též hygroskopické. Vzhledem ke své velikosti mohou pronikat mezi stránky knih, kde jsou dále deponovány a vedle chemické degradace mohou způsobovat také navlhání při změnách relativní vlhkosti (Hatchfield, 2005).

MĚŘENÍ

Tento projekt zahrnuje monitoring kvality ovzduší ve vnitřním a vnějším prostředí ve čtyřech vybraných lokalitách, kterými jsou depozitář Jihočeské knihovny na Zlaté Koruně, Statní oblastní archiv Třeboň, knihovna v Regionálním muzeu v Teplicích a Národní archiv v Praze. Tyto lokality reprezentují jednotlivá venkovní prostředí: malá obec, malé město s turistickou sezonou, průmyslová oblast a velké město s dopravním zatížením. Ve všech lokalitách probíhají vždy čtyři intenzivní měřicí kampaně v různých ročních obdobích, v průběhu kterých jsou sledovány distribuce početní a hmotnostní koncentrace částic ve vnitřním a vnějším prostředí a jejich chemické složení. Zároveň zde probíhá dlouhodobé měření koncentrací plyných polutantů (NO₂, SO₂, O₃, NH₃, HNO₃, kyseliny mravenčí a octová) a celkové korozivní prostředí. Archiv v Třeboni nemá žádným topným ani ventilačním systémem a okna jsou pouze jednoduchá. Depozitáře na Zlaté Koruně a v Teplicích jsou vybaveny topením a dvojitými okny. Archiv Praze je vybaven filtračním systémem s uzavřeným okruhem cirkulace a je snaha o jeho hermetické uzavření vůči okolnímu prostředí. Z tohoto důvodu zde bylo možné sledovat pouze vnitřní koncentrace částic.

VÝSLEDKY

Výsledky ukázaly ve všech sledovaných lokalitách absenci významnějšího vnitřního zdroje částic. V Třeboni, Teplicích a na Zlaté Koruně byly koncentrace ve vnitřním prostředí určovány především penetrací částic z vnějšího ovzduší a koncentrace ve vnitřním prostředí se pohybovaly řádově okolo 10^3 částic/cm³. Z obrázku 1 je patrné, že nejsnadněji z vnějšího do vnitřního prostředí pronikaly částice o velikosti 0,1-1 μ m. V Třeboni byla penetrace nejvyšší a naopak v Teplicích nejnižší. Tyto výsledky byly potvrzeny i pomocí měření ventilační rychlosti. Ta se ukázala v Třeboni v průměru třikrát vyšší než na Zlaté Koruně a čtyřikrát vyšší než v Teplicích. Vnitřní koncentrace částic v Praze byly poměrně konstantní a představovaly řádově 10^2 částic/cm³. Byly tedy nejnižší ze všech sledovaných lokalit, a to i přes silné znečištění venkovního prostředí.



Obr. 1: Poměr průměrných vnitřních a vnějších početních koncentrací částic v závislosti na velikosti částice v Třeboni, Teplicích a na Zlaté Koruně v průběhu jarní kampaně.

ZÁVĚRY

Výsledky ukázaly, že v archivech s přirozenou ventilací vzduchu, kterých je v České republice převážná většina, má velký vliv na znečištění vnitřního prostředí úroveň kvality vnějšího ovzduší. I zde je však patrné, že alespoň dobře těsnící dvojitá okna a topný systém má významný vliv na znečištění vnitřního prostředí částicemi. Avšak nízká ventilace vnitřního prostředí způsobuje navýšení koncentrací polutantů emitovaných ve vnitřním prostředí. V knihovnách jsou typickým příkladem plynné kyseliny mravenčí a octová, produkované rozkladem celulózy, jejichž koncentrace byly v archivu Teplicích průměrně téměř desetkrát vyšší než v Třeboni. Nejlepším způsobem uložení archiválií se dle předpokladu jeví deponitář se sofistikovaným filtračním systémem, jaký má archiv v Praze. Takové opatření si však vyžaduje značné finanční prostředky a i zde není zcela vyřešen problém s produkcí vnitřních polutantů.

PODĚKOVÁNÍ

Tento projekt je podporován grantem Ministerstva kultury DF11P01OVV020.

LITERATURA

Hatchfield P. B., Pollutants in the Museum Environment, Practical Strategies for Problem Solving in Design Exhibition and Storage. Archetype Publications, London, (2005).

ZASTÚPENIE VYBRANÝCH KOVOV V RÔZNYCH FRAKCIÁCH PM

Dušan JANDAČKA, Daniela ĎURČANSKÁ

Žilinská univerzita v Žiline, Stavebná fakulta, Katedra cestného stavitel'stva,
Univerzitná 8215/1, 010 26 Žilina, Slovakia
e-mail: dusan.jandacka@fstav.uniza.sk, daniela.durcanska@fstav.uniza.sk

Kľúčové slová: pevné častice, PM, ťažké kovy, korelácia.

SUMMARY

The dust in the vicinity of roads is a major problem in air pollution. There is a problem especially in cities with a dense network of urban roads and heavy traffic's intensity. The mass of particulates in the atmosphere include particulate matter of different origins, different sizes, with different chemical composition. Characteristics of particulate predetermine their residence time in the air, their long-range capability and especially their harmfulness to the environment and human health. Chemical composition of solid particles is a determining factor in the harm to the human body. Based on the chemical composition it is possible to estimate the primary source of particulate matter. The subject of monitoring by law in Slovakia are the following elements: As, Cd, Hg, Pb and Ni. Particulate matter, however, bind a wide variety of chemical compounds and elements. These can help us to determinate their origin. Departure of Highway Engineering of the Faculty of Civil Engineering by the University of Žilina has taken a part in an project, that aims the monitoring of formation of dust particles from road transport depending on road surface and traffic intensity. During the project the monitoring was focused to measurement various fractions of particulate matter and 17 heavy metals.

ÚVOD

Ťažké kovy patria medzi základné skupiny kontaminujúcich látok, ktoré sa sledujú v rôznych zložkách životného prostredia. Ide o pomerne rozsiahlu skupinu kontaminantov, ktoré sa vyznačujú variabilnými zdrojmi svojho pôvodu a v mnohých prípadoch aj rôznymi názormi odbornej verejnosti na ich pôsobenie na zdravotný stav obyvateľstva.

Predmetom monitoringu podľa zákona [Zákon č. 137/2010 Z. z.] sú prvky: As, Cd, Hg, Pb a Ni. Tieto sa všeobecne považujú za najškodlivejšie pre ľudí a zvieratá. Ich limity stanovuje vyhláška [Vyhláška č. 360/2010 Z. z.]. Nebezpečné môžu byť aj niektoré ďalšie prvky, ktoré sú v malom množstve v pôdach a rastlinách potrebné, keď sa však nahromadia vo veľkom množstve, môžu pôsobiť ešte toxickéjšie než skôr uvedené prvky. Takto sa môžu prejaviť: Cr, Co, Sn, Sb, Cu, Ni, Ag, Au, Zn, Mo, V, Mn, Fe a ďalšie [Ďurža, 2003].

Tieto prvky sa viažu na jemné častice aerosólov. Ťažké kovy sa dostávajú do životného prostredia cestou prírodných a antropogénnych procesov. Prírodné zdroje zahrňujú in situ zvetrávacie procesy a atmosférickú depozíciu kovov, oceanické procesy a vulkanické erupcie. Antropogénne zdroje zahrňujú spaľovanie fosílnych palív na výrobu elektrickej energie, ťažbu

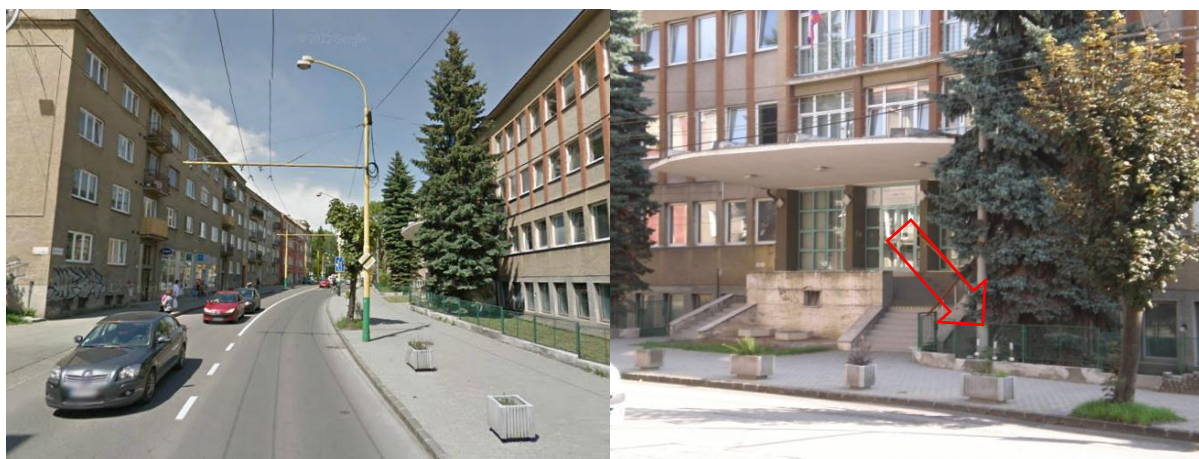
a spracovanie rúd, priemyselné procesy, poľnohospodárske aktivity a neustále sa zvyšujúcu prevádzku motorových vozidiel.

Obsahy a zastúpenie vybraných ťažkých kovov v jednotlivých frakciách pevných častíc môžu byť rozdielne. Súvisí to predovšetkým s pôvodom vzniku pevných častíc, pričom z rôznych zdrojov týchto častíc môžu byť produkované rôzne veľkosti častíc. Každý z týchto možných zdrojov je producentom niektorých, pre neho majoritných chemických prvkov – kovov, ktoré môže obsahovať. Príslušné chemické látky (prvky – kovy) predstavujú markery daného zdroja a súvisia spolu.

Pohľad na rozbor zastúpenia vybraných ťažkých kovov v jednotlivých frakciách PM nám môže priblížiť profil skladby chemického zloženia vyšetrovaných frakcií PM s možnosťou približného určenia ich pôvodu.

MERANIE

Merania pevných častíc boli uskutočňované v rokoch 2010 až 2013 pri mestskej komunikácii v Žiline, ktorá je jednou z hlavných mestských radiál, pravidelne 4-krát do roka (Obr. 1). Cieľom bolo dlhodobé sledovanie pomerného zastúpenia tuhých častíc v ovzduší a ich správanie sa vzhľadom na okolité podmienky. V druhej fáze projektu sa realizoval chemický rozbor tuhých častíc a určenie ich možného zdroja.



Obr. 1: Meracie stanovište, ulica V. Spanyola (RUVZ – Regionálny ústav verejného zdravotníctva)

Pre zisťovanie množstva pevných častíc v ovzduší bola používaná referenčná metóda podľa [STN EN 12341] a [STN EN 14907]. Na meranie boli používané nízko objemové prietokové vzorkovače LECKEL LVS3 v počte 3 kusy (Obr. 1.). Súbežne boli merané tri frakcie tuhých častíc PM_{10} , $PM_{2,5}$ a $PM_{1,0}$. Boli zachytávané na nitrocelulóзовé filtre priemeru 47 mm a gravimetricky vyhodnocované.

Monitorovanie ovzdušia pozdĺž cestnej komunikácie prebiehalo v týždenných meracích cykloch.

Chemické analýzy na zistenie obsahu vybraných ťažkých kovov boli vykonané na frakciách pevných častíc PM_{10} , $PM_{2,5}$, PM_1 . Zisťovaná bola prítomnosť nasledovných 15 ťažkých kovov: Na, Mg, Al, V, Fe, Mn, Ni, Cu, Zn, As, Mo, Sb, Cd, Ba, Pb.

Na identifikáciu alebo stanovenie prítomnej chemickej formy sledovaného prvku vo vzorke tuhých častíc boli využité spektroskopické metódy. Rozbory filtrov a stanovenie kovov vo frakciách PM sa realizovali podľa normy [STN EN 14902].

Pred stanovením anorganických škodlivín boli exponované filtre rozložené zmesou kyselín (HNO₃ a HF) a oxidačných činidiel s následným stanovením metódou hmotnostnej spektrometrie s indukčne viazanou plazmou ICP MS (Perkin-Elmer ELAN 6000 -USA) v spolupráci s Prírodovedeckou fakultou Univerzity Komenského v Bratislave [Bujdoš a kol., 2012].

VÝSLEDKY

K analýze previazanosti vybraných ťažkých kovov s jednotlivými frakciami PM a vzájomnej previazanosti, boli použité vstupné matice príslušné k daným frakciám PM pozostávajúce zo 16 premenných a 54 prípadov (meraní). Dáta predstavovali koncentrácie ťažkých kovov v ng/m³ v príslušnej frakcii PM a koncentrácie PM v µg/m³ (Tab. 1).

Na	Mg	Al	V	Fe	Mn	Ni	Cu	Zn	As	Mo	Sb	Cd	Ba	Pb	PM ₁
107,94	536,94	32,39	0,06	96,29	7,41	0,30	18,40	142,14	0,92	0,27	1,55	0,71	2,30	16,46	43,34
61,07	423,21	22,44	0,06	54,33	3,88	0,06	16,42	85,72	0,32	0,20	1,01	0,23	1,65	5,07	23,58
68,53	498,62	29,86	0,06	51,53	3,12	0,54	16,22	85,58	0,16	0,16	0,77	0,19	2,13	3,58	25,49
68,62	435,91	34,55	0,06	98,44	7,56	0,95	19,57	169,58	7,23	0,32	2,01	0,83	7,35	16,28	47,64
69,07	545,69	34,57	0,39	75,41	3,24	0,47	13,42	148,25	6,88	0,26	1,71	0,62	3,15	11,63	42,15
⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮
22,15	8,74	6,41	0,10	66,94	2,90	0,06	5,55	30,68	0,46	0,24	0,60	0,23	0,65	10,89	13,35
13,94	5,04	6,27	0,20	29,44	2,19	0,06	3,99	10,90	0,75	0,11	0,92	0,10	0,45	5,54	14,78
19,05	4,28	6,98	0,06	30,43	2,46	0,06	1,53	9,21	0,18	0,07	0,77	0,04	0,38	2,08	9,75

Tab. 1: Ukážka časti dátovej matice pre korelačnú analýzu – koncentrácie kovov (ng/m³) vo frakcii PM₁ a koncentrácia (µg/m³) PM₁ za 24 hod. (54 24-hodinových odberových meraní za obdobie 2010 – 2013)

Vyhodnotenie chemických analýz sa realizovalo jednak z pohľadu obsahu vybraných kovov v jednotlivých frakciách PM, s cieľom zistiť zastúpenie týchto kovov v separovaných frakciách PM. Na druhej strane sa realizovala analýza korelácií medzi jednotlivými premennými (vybranými kovmi obsiahnutými v danej vybranej frakcii PM) a separovanou frakciou PM. Korelácia bola vyhodnocovaná aj pre jednotlivé kovy navzájom. Korelačné koeficienty sú počítané podľa nasledovného vzťahu [PYTELA, 2003]:

$$r_{ij} = \frac{\sum_{k=1}^n (x_{ik} - \bar{x}_i)(x_{jk} - \bar{x}_j)}{\sqrt{[\sum_{k=1}^n (x_{ik} - \bar{x}_i)^2][\sum_{k=1}^n (x_{jk} - \bar{x}_j)^2]}} \quad (1)$$

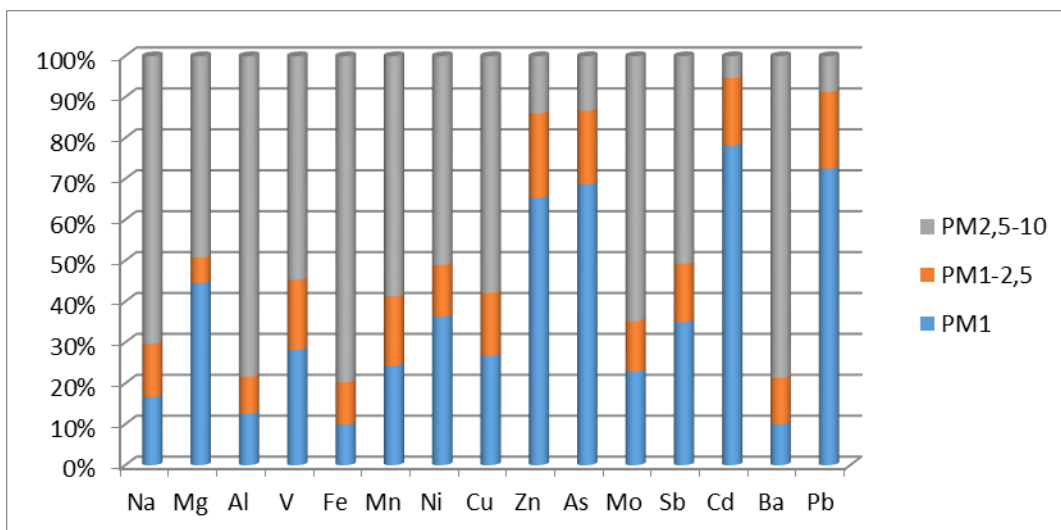
kde:

r_{ij} – korelačný koeficient medzi i -tou a j -tou premennou

x_{ik} – k -ta hodnota i -tej premennej x_i

x_{jk} – k -ta hodnota j -tej premennej x_j

Z pohľadu zastúpenia jednotlivých ťažkých kovov vo frakciách PM vyplynuli niektoré predbežné závery (Obr.2). Vychádzalo sa z priemerných koncentrácií kovov zo všetkých nameraných údajov.

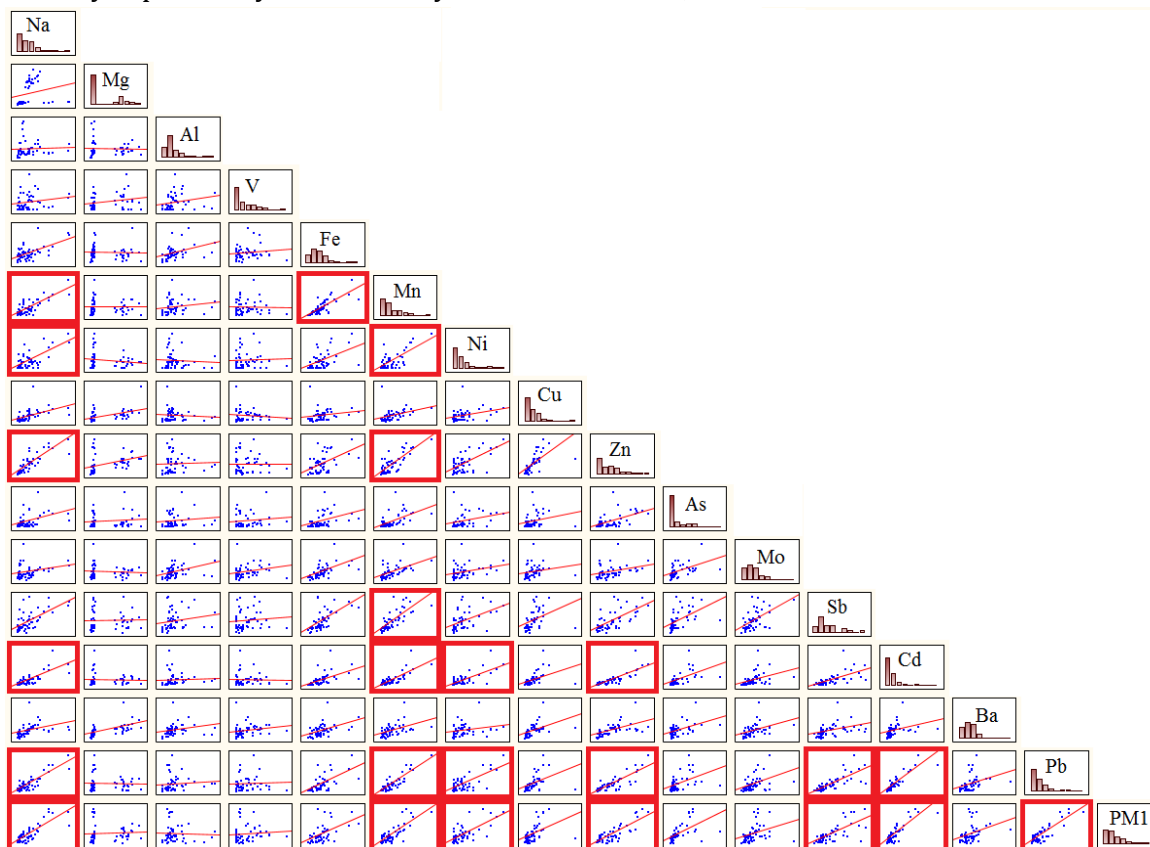


Obr. 2: Zastúpenie vybraných kovov v jednotlivých zvolených frakciách PM

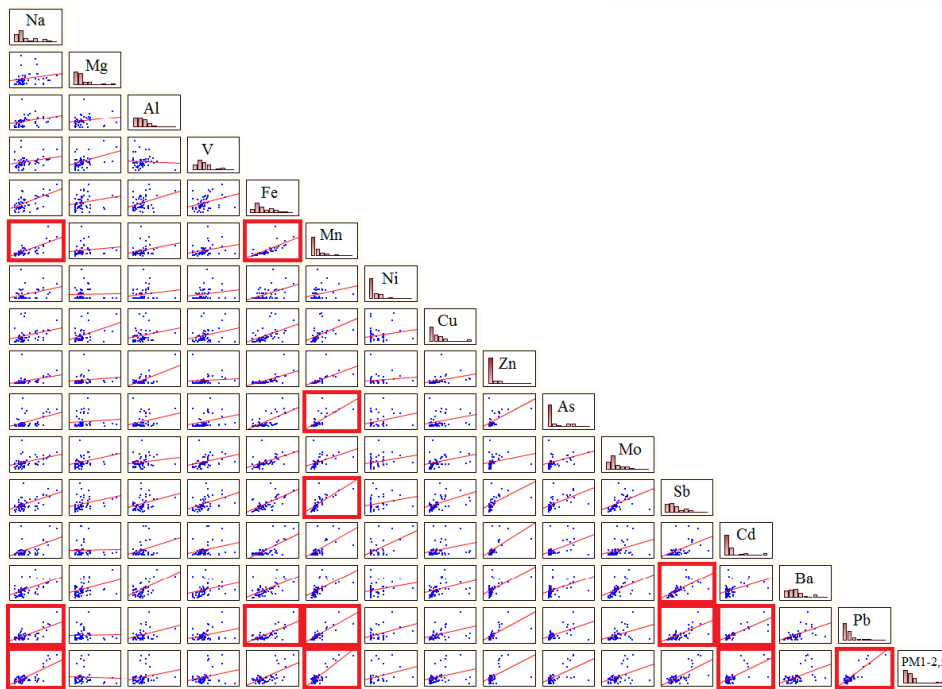
Pokiaľ by sme vychádzali z predpokladu rozdelenia PM na hrubú frakciu PM_{2,5-10} a jemnú frakciu PM_{2,5}, možno k nim priradiť jednotlivé ťažké kovy z pohľadu ich zastúpenia v týchto frakciách (zoskupeniach).

V hrubej frakcii sa nachádzajú predovšetkým kovy (>60%): Na, Al, Fe, Mn, Cu, Mo, Ba, v jemnej frakcii sú to kovy (>60%): Zn, As, Cd, Pb. Kovy, ktoré predstavujú približne rovnaké zastúpenie v oboch frakciách sú: Mg, V, Ni, Sb.

Korelácia vybraných ťažkých kovov s jednotlivými frakciami PM (PM₁, PM_{1-2,5}, PM_{2,5-10}) je znázornená na nasledujúcich obrázkoch (Obr. 3, Obr. 4, Obr. 5). Zvýraznené sú korelácie jednotlivých premenných s korelačným koeficientom $\geq 0,7$.



Obr. 3. Korelačná matica kovov a PM₁



Obr. 4. Korelačná matica kovov a $PM_{1-2,5}$



Obr. 5. Korelačná matica kovov a $PM_{2,5-10}$

Z vyšetovania korelácií medzi jednotlivými premennými vyplynulo vytvorenie dvoch skupín, ktoré charakterizujú konkrétne premenné – kovy. Skupiny kovov prislúchajú k separovaným frakciám $PM - PM_1$ a $PM_{1-2,5}$ ako jemná frakcia a $PM_{2,5-10}$ ako hrubá frakcia. S PM_1 korelujú kovy: Na, Mn, Ni, Zn, Sb, Cd, Pb, s $PM_{1-2,5}$ korelujú kovy: Na, Mn, Cd, Pb a s $PM_{2,5-10}$ sú to kovy: Mg, Al, V, Fe, Mn, Ni, Mo, Sb, Ba, Pb. Čo sa týka previazanosti štruktúry rozdelenia kovov podľa ich zastúpenia v jednotlivých frakciách PM a štruktúry rozdelenia podľa korelácií s jednotlivými frakciami, nebola nájdená 100% zhoda, čo však nenaznačuje nič neobvyklé. Niektoré prvky prevládali v jednotlivých frakciách zhodne, ako pri zastúpení prvku vo frakcii, tak aj pri korelácií tohto prvku s danou frakciou.

ZÁVER

Skúmaním teórie skladby vybraných separovaných frakcií PM vzhľadom na zastúpenie ťažkých kovov a korelácií týchto kovov s nimi na danom meracom stanovišti sa dospelo k niektorým záverom. Hrubá frakcia $PM_{2,5-10}$ obsahuje predovšetkým kovy Na, Al, Fe, Mn, Cu, Mo, Ba a jemná frakcia $PM_{2,5}$ kovy Zn, As, Cd, Pb. Najväčšie korelácie s frakciou $PM_{2,5-10}$ dosahovali prvky Mg, Al, V, Fe, Mn, Ni, Mo, Sb, Ba, Pb a s frakciami PM_1 a $PM_{1-2,5}$ prvky Na, Mn, Ni, Zn, Sb, Cd, Pb. Zhoda zo strany obsahu prvku v danej frakcii a korelácie daného prvku s vyšetrovanou frakciou bola pre $PM_{2,5-10}$ v prvkoch Ba, Mo, Al, Cu, Fe a pre $PM_{2,5}$ (PM_1 a $PM_{1-2,5}$) v prvkoch Pb, Cd, Zn.

Korelácia prvkov - kovov navzájom mala tiež určité pravidlá, a to taktiež vzhľadom na príslušnú skúmanú frakciu PM. Pre jemnú frakciu bola príznačná vzájomná korelácia hlavne prvkov Pb, Cd, Zn a pre hrubú frakciu to boli prvky Ba, Mo, V, Mg, Al, Ni ktoré boli previazané s najväčším počtom prvkov korelujúcich s danou frakciou PM. Z tohto pohľadu by sa dalo hovoriť o dvoch možných zdrojoch produkcie PM vzhľadom na veľkosť aerosólu. Pre jemnú frakciu $PM_{2,5}$ ako možný zdroj by sa dalo predpokladať spaľovanie a pre hrubú frakciu $PM_{2,5-10}$ by sa dal predpokladať ako možný zdroj obrusy a resuspenzia pouličného prachu.

POĎAKOVANIE



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

LITERATÚRA

- BUJDOŠ, M., HAGAROVÁ, I., MATÚŠ, P., ČANECKÁ, L., KUBOVÁ, J.: Optimization of determination of platinum group elements in airborne particulate matter by inductively coupled plasma mass spectrometry. ACTA CHIMICA SLOVENICA. Volume 59, Issue 1. Pp. 124. - 128.. 2012. ISSN 1318-0207.
- ĎURŽA, O.: Využitie pôdnej magnetometrie v environmentálnej geochémii ťažkých kovov. Acta Geologica Universitatis Comenianae, Nr. 58, 2003, pp. 29 - 55.
- PYTELA, O.: Chemometrie pro organické chemiky. Univerzita Pardubice. Pardubcie. 2003. St. 62 - 67. ISBN 80-7194-539-0.
- STN EN 12341: Ochrana ovzdušia. Určenie frakcie PM_{10} poletujúcich častíc. Referenčná metóda a skúšobné postupy v teréne na dôkaz referenčnej rovnocennosti meracích metód.
- STN EN 14907: Ochrana ovzdušia. Vonkajšie ovzdušie. Štandardná gravimetrická metóda merania na zisťovanie hmotnostnej frakcie $PM_{2,5}$ suspendovaných častíc.
- STN EN 14902: Ochrana ovzdušia. Vonkajšie ovzdušie. Štandardná metóda na stanovenie Pb, Cd, As a Ni vo frakcii PM_{10} suspendovaných častíc.
- Vyhláška č. 360/2010 Ministerstva pôdohospodárstva, životného prostredia a regionálneho rozvoja SR o kvalite ovzdušia
- Zákon NR SR č. 137/2010 o ovzduší

REAL-WORLD PARTICLE EMISSIONS FROM A SMALL MOTORCYCLE ENGINE: PRELIMINARY EXPERIENCES

Michal VOJTÍŠEK^{1,2}, Michael FENKL¹, Martin PECHOUT¹

¹ Faculty of Mechanical Engineering, Technical University of Liberec, Liberec, CZ

² Josef Bozek Center for Vehicles and Sustainable Mobility, Faculty of Mechanical Engineering,
Czech Technical University of Prague, Prague, CZ
michal.vojtisek@fscvut.cz

Keywords: internal combustion engine, emissions, combustion generated nanoparticles, small engine, motorcycle, real-world emissions, particle emissions

SUMMARY

While particle emissions from small gasoline engines used in scooters and garden equipment are becoming an emerging air quality issue, virtually no data exists on their emissions under real-world operation. In this work, a small scooter has been fitted with an on-board emissions monitoring system and operated along hilly rural and urban test routes. The emissions of gaseous pollutants, total particle length and indicative particle mass emissions were measured online by a miniature portable, on-board emissions monitoring system mounted on the luggage rack. Insights and preliminary data are reported.

INTRODUCTION

Internal combustion engines are one of the principal sources of harmful particles in urban areas. While automobile and heavy vehicle engines have been subjected to a considerable scrutiny and their emissions have been substantially reduced, many technological advances cannot be easily implemented on low-cost, lightweight small engines in scooters, small motorcycles, yard equipment, and similar applications. Replacement of two-cycle engines with four-cycle ones, and introduction of oxidation catalysts on some models has brought improvements in particle emissions, which, however, still remain a concern. Experience with field measurements of cars, trucks, buses, locomotives, and various mobile equipment has shown that the emissions in everyday operation can differ from emissions measured in a laboratory. Often, the emissions tend to be higher during real-world operation than in a laboratory, due to higher degree of optimization for conditions experienced during well understood laboratory operating conditions. For this reason, on-board monitoring systems are employed to measure real-world emissions as a complement to laboratory testing, or where laboratory testing is not possible for technological or economical reasons. Small engine emissions have been, to date, virtually entirely measured in a laboratory, using engine and chassis dynamometers, with observations that operating conditions can have an influence on emissions [1,2]. This work represents the first attempt to use a compact portable, on-board emissions monitoring system to measure emissions from a small motorcycle during actual on-road operation.

EXPERIMENTAL

The experiments were performed on a Coliber Fartt RHON LH50QT-6 scooter, model year 2009, empty weight 81 kg, with a single cylinder, four cycle, 0.049-liter, carbureted, forced air cooled engine (139QMB, Qingqi Group Ningbo Rhon Motorcycle Co., Ltd.) with a rated power of 2.0 kW at 7500 rpm and maximum torque 2.8 Nm at 6000 rpm, coupled with an automatic transmission, with a maximum speed of 45 km/h. This motorcycle has been registered first in the Czech Republic and was purchased used by the second author with approximately seven thousands km accumulated. The scooter was tested as-is, with no adjustments.

For this work, portable, on-board monitoring system developed by the first author was used. This system samples undiluted raw exhaust and uses a non-dispersive infra-red spectrometer to measure the concentrations of hydrocarbons, carbon monoxide and carbon dioxide, an electrochemical cell to measure the concentrations of nitrogen monoxide (which, on engines without an oxidation catalyst, reasonably represents the emissions of nitrogen oxides), a semi-condensing forward scattering integrating nephelometer tuned to provide reading approximately proportional to particle mass concentrations, and two heated ionization chambers which have been shown to correlate to total particle length [3]. The intake air mass flow has been estimated from engine rpm measured by an optical tachometer, intake air temperature, measured intake manifold absolute pressure, engine displacement and compression ratio, and assumed engine volumetric efficiency of 0.9. Exhaust flow has been calculated based on intake air flow and air-fuel ratio derived from exhaust gas composition. Instantaneous position, speed and altitude were obtained from a Global positioning system. The system weighs approximately 14 kg and operates on 9-14 Volts. The monitoring system was strapped to the luggage rack of the scooter. The system was powered by a sealed gel cell lead-acid battery (17 kg), allowing for approximately six hours of autonomy, strapped to the scooter "floor" (footpad). The motorcycle load, comprised of the rider with gear and helmet (95 kg), monitoring system (14 kg) and battery (17 kg), a total of 126 kg, was within the 151 kg maximum load, and was considered not unreasonable for realistic operation. The installation is shown in Fig. 1. It has been found that outside air penetrates well into the muffler, notably at idle, and for this reason, a special sampling adapter was fabricated out of aluminum and inserted between the muffler inlet and the manifold of the exhaust pipe mating the muffler.

The motorcycle was tested eight times on a 1.9 km local loop on principal and local streets of Liberec, and twice on a 14 km winding semi-rural loop ascending from the university campus (440 m above sea level) to Rudolfov (640 m above sea level). The data was

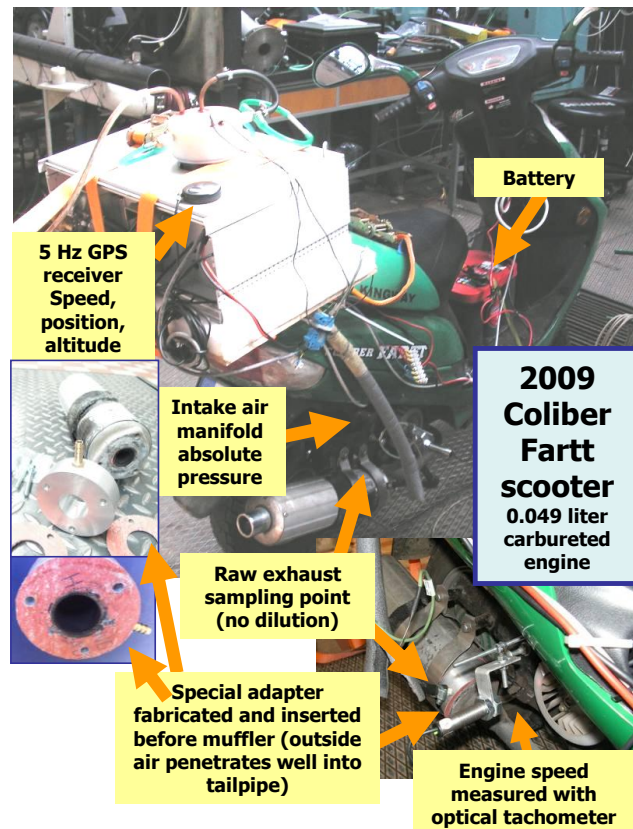


Fig. 1: Monitoring system installation

synchronized by adjusting for delay in the individual analyzers, after which exhaust flow and mass emissions were computed in a spreadsheet program for each second of the trip. GPS data was found to be missing on large part of the uphill trip due to shading of the signal by the terrain (travel in deep hollows). All experiments reported here were run with a warmed-up engine and do not include a cold start. The cold start at 15-25 °C has been unstable and problematic, with engine failing to start or stalling shortly after the start on some attempts, and exhibiting unsteady run following a cold start during some other attempts. Exceptionally high concentrations of particulate matter were recorded during and following some cold starts.

RESULTS AND DISCUSSION

Table1: Summary results

Route	HC [g/km]	CO [g/km]	NO _x [g/km]	PM laser [mg/km]	PM ion1 [km/km]	PM ion2 [km/km]	CO ₂ [g/km]
Urban	2.72	11.2	0.50	3.3	0.41	0.39	53
Rural	1.30	8.4	0.41	2.7	0.32	0.26	39

Summary data for the city and rural hilly runs is given in Table 1. Second-by-second data are plotted in Fig. 2 as a function of engine rpm and intake manifold absolute pressure, which was taken as a surrogate of the engine torque. Each point represents one second of the test, with the area proportional to the value of the displayed quantity. Examination of the data reveals four major groups of operating conditions: (1) idle at around 2000 rpm, (2) operation at full throttle mostly in the 5000-7000 rpm range, (3) engine braking at 4500-7500 rpm range, and (4) transitions among the above regimes and to/from a standstill. This corresponds to the typical way of operating a scooter with an automatic transmission: The rider typically alternates between zero and full power, using full power at cruise, and addressing any "partial load" needs by short bursts of full power. The decision whether and when to decouple the engine during deceleration is done automatically. The HC, CO and NO concentrations were typical for those of a carbureted automobile gasoline engine without aftertreatment, with absolute values commensurate to the engine power. The indicative total particle mass emissions were highest during transitions, and were also significant during decelerations. The particle length concentration values were more uniformly distributed and have shown a positive correlation to engine rpm and CO and NO concentrations. The total particle length values were correlated to CO ($R^2 = 0.84-0.85$) and NO ($R^2 = 0.87-0.92$) emissions, although large part of this correlation is due to the exhaust flow factor.

Gaseous and particulate exhaust emissions from a scooter have been successfully measured with a highly compact portable on-board emissions monitoring system during real-world operation in Liberec region.

This work represents one of the first insights into the real-world, on-road emissions of scooters and small motorcycles, and should be viewed as work in progress, with data reported being preliminary.

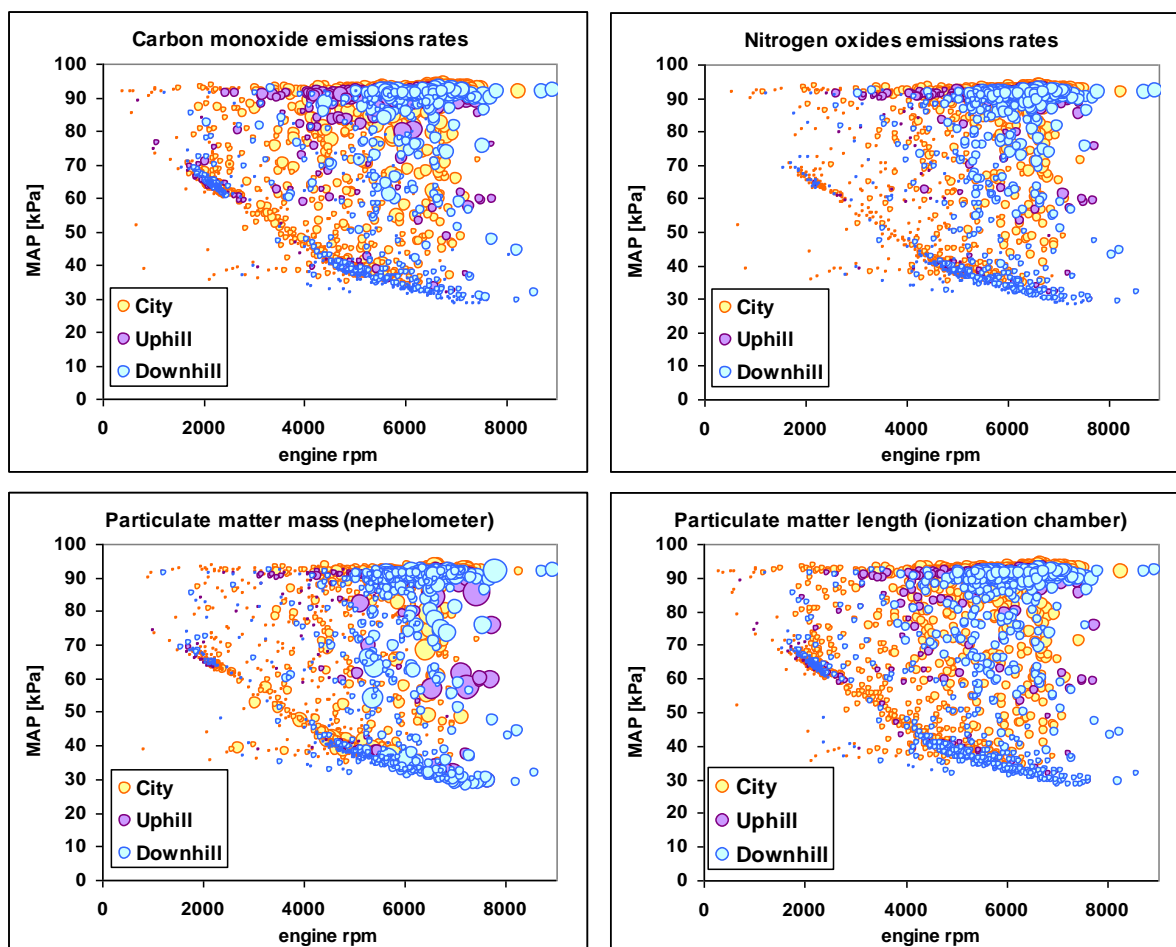


Fig. 2: Instantaneous emission values for each second of the test as a function of engine rpm and intake manifold pressure (a surrogate of engine load).

ACKNOWLEDGMENTS

The measurements took place at TU Liberec within the EU LIFE+ programme, LIFE10 ENV/CZ/651 – MEDETOX, Innovative Methods of Monitoring of Diesel Engine Exhaust Toxicity in Real Urban Traffic. Remaining work done by the first author with support from Czech Technological Agency, TE01020020 (Josef Božek Competence Centre for Automotive Industry) and EU-EBRD, OP VK CZ.1.07/2.3.00/30.0034 (Support of Research Teams at the Czech Technical University in Prague).

REFERENCES

- Prati M.V., Zamboni G., Costagliola M.A., Meccariello G., Carraro C., Capobianco M.: Influence of driving cycles on Euro 3 scooter emissions and fuel consumption. *Energy Conversion and Management*, 52, 3327–3336, (2011).
- Kumar R., Durai B.K., Saleh W., Boswell C.: Comparison and evaluation of emissions for different driving cycles of motorcycles: A note. *Transportation Research Part D*, 16, 61-64, (2011).
- Vojtisek-Lom, M.: Total Diesel Exhaust Particulate Length Measurements Using a Modified Household Smoke Alarm Ionization Chamber. *Journal of the Air and Waste Management Association*, 61, 2011, 126-134, (2011).

ZMĚNY SLOŽENÍ SUBMIKRONOVÝCH ČÁSTIC ATMOSFÉRICKÉHO AEROSOLU BĚHEM NOVOROČNÍCH OSLAV 2013

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

¹Oddělení aerosolových studií, Ústav chemických procesů AV ČR, v.v.i., Praha,
kubelova@icpf.cas.cz

²Ústav pro životní prostředí, Přírodovědecká fakulta, Univerzita Karlova v Praze

Klíčová slova: Atmosférické aerosoly, AMS, PM1

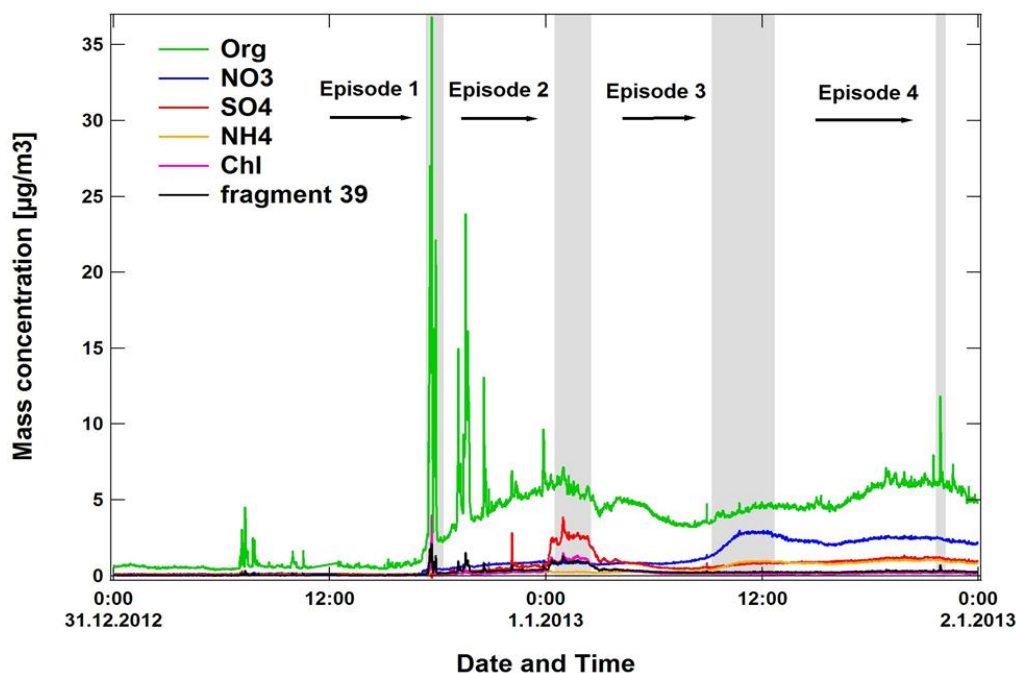
SUMMARY

In this work we investigated rapid changes in chemical composition of PM1 fraction during the celebrations of New Year 2013. The measurements were carried out at the urban background site Prague-Suchdol. The compact Time-of-Flight Aerosol Mass Spectrometer (c-ToF-AMS, Aerodyne), Drewnick *et al.* (2005), was used to analyze highly time-resolved samples of non-refractory aerosol components. We focused on four episodes with significantly elevated total aerosol mass concentration. We assume that the increased concentrations are due to: smoke plume from wood burning in Episode 1, fireworks in Episode 2, arrival of another air mass in Episode 3, and an uncategorized source of poly-aromatic hydrocarbons in Episode 4. The highest attention was given to the time interval between 00:20 and 2:20 a.m. on the New Year (marked in Figure 1 as Episode 2) as the aerosol composition was significantly affected by the occurring annual celebrations. In this period, the most significant increase in mass concentration was observed by sulfate, chlorides, and potassium (involved in the mass spectra for fragment 39). At the same time, nitrate and ammonium were unaffected. Those trends were compared to other measurements with c-ToF-AMS during annual celebrations, Drewnick *et al.* (2006).

ÚVOD

Ohňostroje negativně ovlivňují kvalitu vzduchu a za určitých podmínek vedou ke dlouhodobému zhoršení viditelnosti (Drewnick *et al.*, 2006). Součástí ohňostrojů jsou látky působící jako barviva a oxidační činidla např. KNO_3 , NaNO_3 , NaClO_4 (Wang *et al.*, 2007; Russell, 2000) a také stopové prvky jako např. Sr, Pb, Ba, Mg, Cu a Al (Liu *et al.*, 1997). Uvedené prvky působí negativně na lidské zdraví a životní prostředí (Barman *et al.*, 2008). Z tohoto důvodu je důležité popsat vývoj koncentrace a chemického složení aerosolu v době ohňostroje.

Zatím neexistuje mnoho studií zabývajících se popisem aerosolu během ohňostroje (Drewnick *et al.*, 2005). Novoroční ohňostroj se přitom velmi hodí k otestování přístrojů s vysokým časovým rozlišením, neboť představuje relativně silný zdroj aerosolů s vcelku jasně definovaným časem emise. Během ohňostroje také není přítomno sluneční záření, a tudíž nedochází k fotochemickým reakcím pozměňujícím charakteristiku emitovaného aerosolu (Drewnick *et al.*, 2005).



Obr. 1: Časový průběh hmotnostní koncentrace vybraných složek submikronové frakce aerosolu v období: 31.12.2012 00:00 - 1.1.2013 23:59.

MĚŘENÍ

Měření proběhlo na městské pozadové stanici Praha-Suchdol v období 31.12.2012 00:01 - 1.1.2013 23:59. Měřicí stanice je vzdálena několik kilometrů severozápadním směrem od centra Prahy a nachází se zhruba 200m od zástavby rodinných domů, kde také mohly probíhat novoroční oslavy s použitím ohňostroje. K měření byl použit Aerosolový Hmotnostní Spektrometr c-ToF-AMS (Compact Time-of-Flight Aerosol Mass Spectrometer) od společnosti Aerodyne. Přístroj c-ToF-AMS umožňuje on-line analýzu velikostní distribuce a chemického složení submikronové frakce aerosolu. Uvedené 48hodinové měření bylo provedeno s dvouminutovým časovým rozlišením, vypařování probíhalo při 600°C a ionizace při 70eV. Pro vyhodnocení byla dále využita meteorologická data z přílehlé měřicí stanice Praha-Suchdol.

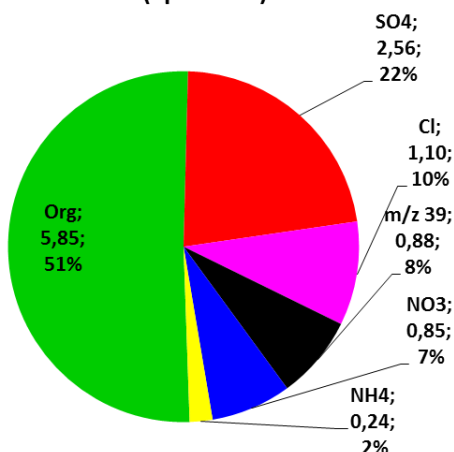
VÝSLEDKY

Z dat získaných během 48hodinového měření byly vybrány 4 epizody vyznačující se zvýšenou hmotnostní koncentrací submikronové frakce atmosférického aerosolu (Obr.1). Na epizody byly při zpracování dat dále aplikovány korekce zohledňující jejich specifické charakteristiky.

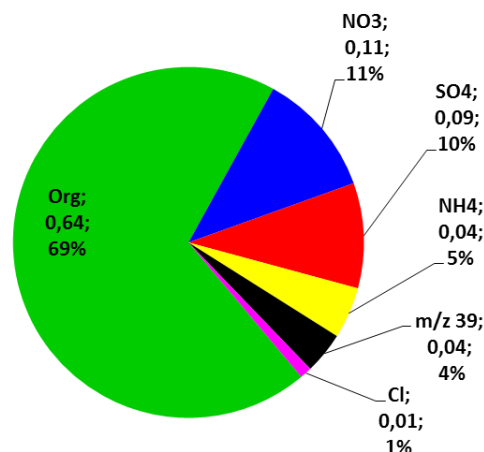
Epizoda 1 se vyznačuje výrazně zvýšenou koncentrací organické složky. Předpokládáme, že zdrojem zvýšené koncentrace je spalování biomasy v okolní zástavbě, čemuž odpovídá i změna složení aerosolu v porovnání se stejným časovým obdobím následujícího dne.

Za příčinu zvýšené koncentrace aerosolu v Epizodě 2 lze pokládat probíhající novoroční oslavy doprovázené ohňostrojem. Ačkoli novoroční oslavy probíhají ve všech osídlených oblastech na území Prahy, dá se centrum města pokládat i za centrum oslav. Převažující jihovýchodní vítr tedy ještě podpořil trend zvýšené koncentrace aerosolu během novoročních oslav.

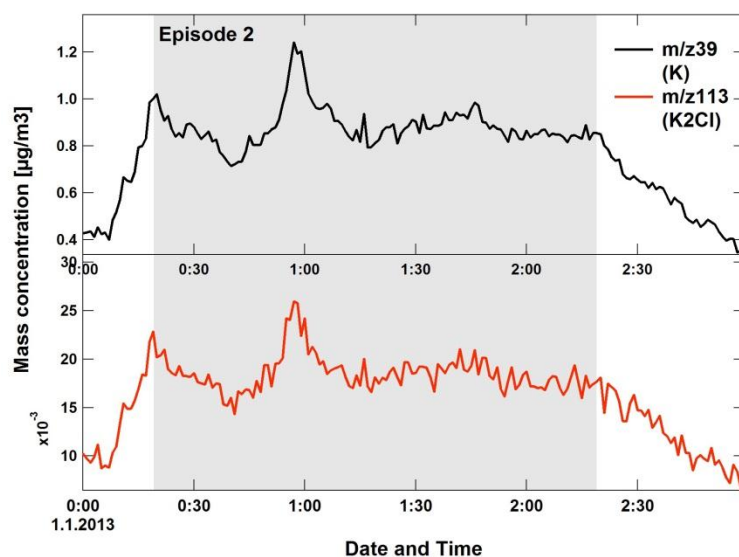
Composition of the sub-micron aerosol during 1.1.2013, 0:20-2:20 (Episode 2)



Composition of the sub-micron aerosol during 31.12.2012, 0:20-2:20



Obr. 2: Porovnání složení aerosolu v Epizodě 2 ((a) 00:20-2:20 1.1.2013) a ve stejném časovém období předchozí den ((b) 00:20-2:20 31.12.2012, neovlivněno ohňostrojem).



Obr. 3: Porovnání časového průběhu m/z 39 (pravděpodobně tvořeného hlavně K) a m/z 113 (pravděpodobně K₂Cl - fragment vzniklý ionizací složek vytvořených v důsledku ohňostroje) během Epizody 2.

Během Epizody 2 došlo k výraznému nárůstu podílu síranů, chloridů a frakce m/z 39 odpovídající pravděpodobně převážně draslíku (Obr. 2).

Ohňostroj lze považovat za dominující zdroj draslíku v Epizodě 2. Jelikož fragmenty 39 a 113 vykazují shodný časový průběh (Obr. 2), dá se předpokládat, že fragment 113 odpovídá iontu K₂Cl⁺ vzniklého ionizací jedné ze složek vzniklých během ohňostroje.

Epizoda 3 je charakteristická výrazně zvýšenou koncentrací dusičnanů (Obr. 1), což přisuzujeme příchodu nové vzduchové hmoty se zvýšeným obsahem dusičnanů.

Epizoda 4 se vyznačuje vysokou koncentrací organické složky. Přestože koncentrace organické složky je zhruba třikrát menší než během Epizody 1 (13 µg/m³ a 38 µg/m³, resp.), koncentrace polyaromatických uhlovodíků dosahuje srovnatelných hodnot (42 ng/m³). Zdroj polyaromatických uhlovodíků se nepodařilo blíže určit.

ZÁVĚRY

Tato práce se zabývala popisem rychlých změn chemického složení a koncentrace submikronové frakce atmosférického aerosolu během novoročních oslav pomocí aerosolového hmotnostního spektrometru c-ToF-AMS. Během 48hodinového měření byly pozorovány 4 epizody vyznačující se zvýšenou hmotnostní koncentrací aerosolu. Předpokládanými příčinami zvýšené koncentrace pro jednotlivé epizody jsou spalování biomasy v okolní zástavbě pro Epizodu 1, novoroční ohňostroj pro Epizodu 2, příchod nové vzduchové hmoty pro Epizodu 3 a neurčený zdroj polyaromatických uhlovodíků pro Epizodu 4. Spektrometr AMS umožnil identifikovat fragmenty pocházející ze složek ohňostroje na základě porovnání časových průběhů s fragmentem 39 a prokázal se tedy jako vhodný i pro detailní popis neobvyklých událostí.

PODĚKOVÁNÍ

Autoři práce děkují za podporu grantu GA ČR P209/11/1342 „Studium fyzikálně chemických vlastností atmosférických aerosolů a jejich původu s velkým časovým rozlišením”

LITERATURA

- Drewnick, F., Hings, S., DeCarlo, P.F., Jayne, J.T., Gonin, M., Fuhrer, K., Weimer, S., Jimenez, J.L., Demerjian, K.L., Borrmann, S., Worsnop, D.R., A new time-of-flight aerosol mass spectrometer (TOF-AMS) - Instrument description and first field deployment, *Aerosol Sci. Technol.*, 39, 637-658, (2005).
- Drewnick, F., Hings, S., Curtius, J., Eerdekens, G., Williams, Measurement of fine particulate and gas-phase species during the New Year's fireworks 2005 in Mainz, Germany, *J. Atmos. Environ.*, 40, 4316-4327, (2006).
- Wang, Y., Zhuang, G., Chang, X., Zhishen, A., The air pollution caused by the burning of fireworks during the lantern festival in Beijing, *Atmos. Environ.*, 41, 417-431, (2007).
- Barman, S., Singh, R., Negi, M., Bhargava, S., Fine particles (PM_{2.5}) in ambient air of Lucknow city due to fireworks on Diwali festival, *J. Environ. Biol.*, 30, 625-632, (2009).
- Liu, D., Rutherford, D., Kinsey, M., Prather, K., Real-time monitoring of pyrotechnically derived aerosol particles in the troposphere, *Anal. Chem.*, 69, 1808-1814, (1997).
- Russell, M., The Chemistry of Fireworks, Cambridge, *The Royal Society of Chemistry*, Cambridge, (2000).

TRENDS OF PM_{2.5} AND CHEMICAL COMPOSITION IN AT A REGIONAL BACKGROUND SITE IN THE WESTERN MEDITERANEAN OVER THE PAST NINE YEARS

Michael CUSACK, Andres ALASTUEY, Noemi PEREZ, Jorge PEY, Xavier QUEROL

Institute of Environmental Assessment and Water Research, IDÆA, CSIC, C/ Jordi Girona, 18-26, 08034, Barcelona, Spain, michael.cusack@idaea.csic.es

Klíčová slova: Atmospheric aerosol, PM_{2.5}, chemical composition, trends: seasonal, annual

INTRODUCTION

The directive 2008/50/EC establishes limit and target values (annual average of 25 $\mu\text{g m}^{-3}$) for ambient air PM_{2.5} in all member states of the European Union (EU). Although the target values for PM_{2.5} did not come into force until 2010 (with limit values being enforced in 2015), levels of PM_{2.5} have been decreasing throughout Europe for a number of years, as outlined in this paper. Thus, it can be reasonably assumed that this Europe-wide reduction is a result of the implementation of emission abatement strategies enforced within the EU and the introduction of the Integrated Pollution Prevention and Control (IPPC) directive. Other factors appear to have had some influence on PM concentrations observed over the past decade. Since mid-2008, Europe and much of the developed world has been in the grips of a severe economic recession which, at the time of writing this article, appears to show no sign of abating. Indeed, this economic crisis has been most severely felt in the peripheral economic states of Europe such as Spain and Portugal, and Europe's fourth largest economy, Italy. Anthropogenic activities have long been associated with air pollution, through fuel oil combustion, industrial activities, traffic emissions and construction, to name a few. The economic recession has severely impacted these activities, and the possible resulting effect is a net reduction in pollution. Furthermore, large scale meteorology can also influence regional ambient concentrations of aerosols, such as the influence of the North Atlantic Oscillation. The PM_{2.5} trends for many stations across Europe, and to a greater extent Spain, are analysed and compared to those of MSY. These trends are analysed for statistical significance, in order to determine if the decreases observed are gradual and uniform. Special focus is then given to the in-depth investigation into the temporal trends observed, not only for PM_{2.5}, but also to the various chemical components of PM_{2.5} at MSY measured between 2002 and 2010.

METHODS

The Montseny station (MSY) is located in the Montseny natural park 40km to the NNE of the Barcelona urban area, and 25 km from the Mediterranean coast. The station is located on the upper walls of a valley extending perpendicularly from the Catalan Pre-Coastal ranges, in a densely forested area known as La Castanya. The station is situated relatively far from urban and industrial zones, but the region is generally densely populated and heavily industrialised, and local anthropogenic emissions can affect this site under specific meteorological conditions. Samples of PM_{2.5} were collected on quartz fibre filters (Schleicher and Schuell, QF20 until 2009, Munktell thereafter) for 24 hour periods roughly once a week until 2007, and consecutively every four days from 2008, with high volume samplers (30 m³/h) DIGITEL-DH80 and MCV-CAV, equipped with a PM_{2.5} cut off inlet (manufactured by DIGITEL). Filters were analysed using

different instrumental techniques to determine concentrations of a range of elements and components.

Data from various regional background stations across Europe were obtained from internet databases or through personal correspondence with the responsible bodies for the station. Temporal trend analysis was performed for all the stations where sufficient data was available by means of the nonparametric Mann-Kendall test for the trend and the nonparametric Sen's method for the magnitude of the trend.

RESULTS

Mean $PM_{2.5}$ levels recorded at MSY (determined gravimetrically) from 2002 to 2010 were $12.6 \mu\text{g m}^{-3}$. $PM_{2.5}$ levels were elevated when compared with Spanish EMEP stations. The average $PM_{2.5}$ concentration for 10 EMEP RB sites across the Iberian Peninsula (IP) for the same time period was $8.6 \mu\text{g m}^{-3}$, and the average value for two other RB stations in the NE IP (namely Els Torms and Cabo de Creus) was $10.5 \mu\text{g m}^{-3}$. Thus, the MSY station registered higher levels of PM compared to average concentrations across Spain (+37%) and those registered from stations in the NE of Spain (+18%). This surplus may be attributed to anthropogenic influences. The greater area surrounding MSY, especially the valleys in the pre-coastal depression, is densely populated and highly industrialised, being a significant source of pollution reaching the MSY site. Comparing these values with other RB sites across Europe, concentrations measured at MSY were considerably higher (+34%) than those in Portugal ($9.4 \mu\text{g m}^{-3}$), Germany ($10 \mu\text{g m}^{-3}$) and Scandinavia ($6.6 \mu\text{g m}^{-3}$). They were slightly lower than levels recorded in Switzerland ($14.5 \mu\text{g m}^{-3}$) and significantly lower than levels recorded in Austria ($19.7 \mu\text{g m}^{-3}$). Ispra recorded the highest levels of all the stations included in this work, with $PM_{2.5}$ of $26.2 \mu\text{g m}^{-3}$. Climate conditions are likely to influence $PM_{2.5}$ levels at each of the RB stations mentioned, whereby differences in precipitation levels and prevailing wind systems could account for the differing concentrations observed, especially for Atlantic and Scandinavian countries. Anthropogenic influences are likely to be most prevalent in Ispra in Northern Italy, as it is subjected to intense episodes of pollution owing to thermal inversions in winter and emissions from nearby heavy industry in the Po valley. High pressure weather systems over Eastern Europe in winter can lead to stagnant conditions across Austria and Switzerland, causing the accumulation of pollutants. Furthermore, the regions can be affected by long range transport of pollution from central and Eastern Europe, and biomass burning emissions in winter.

All the stations chosen for the trend analysis underwent decreases in ambient $PM_{2.5}$ concentrations to varying degrees. MSY recorded a drop of 35 % in ambient $PM_{2.5}$ concentrations over the measurement period of 2002-2010. This trend was followed more or less all across Europe. On average, a reduction of 32% has been observed in $PM_{2.5}$ levels since 2002 throughout Spain, 31% at Illmitz, 36% at Payerne, 34% at Ispra, 35% in Sweden, 32% across Germany, 32% in Finland, 41% in Norway and 38% in Portugal. What was most striking of these statistics were the similarities in reductions shown across Europe, indicating that the forces responsible must be similar across the continent. It can be reasonably assumed that this continuous and, in most cases, gradual reduction is a reflection on the efficacy of pollution abatement strategies employed by member states of the E.U. The E.U. Directive 2008/50/EC specifically controls ambient concentrations of PM_{10} and $PM_{2.5}$ and targets industrial emissions (IPPC Directive, 2008/1/EC), and these measures clearly had a direct effect on pollutant levels in Europe. As mentioned previously, all the stations included underwent a steady and gradual decrease for most of the duration of the study.

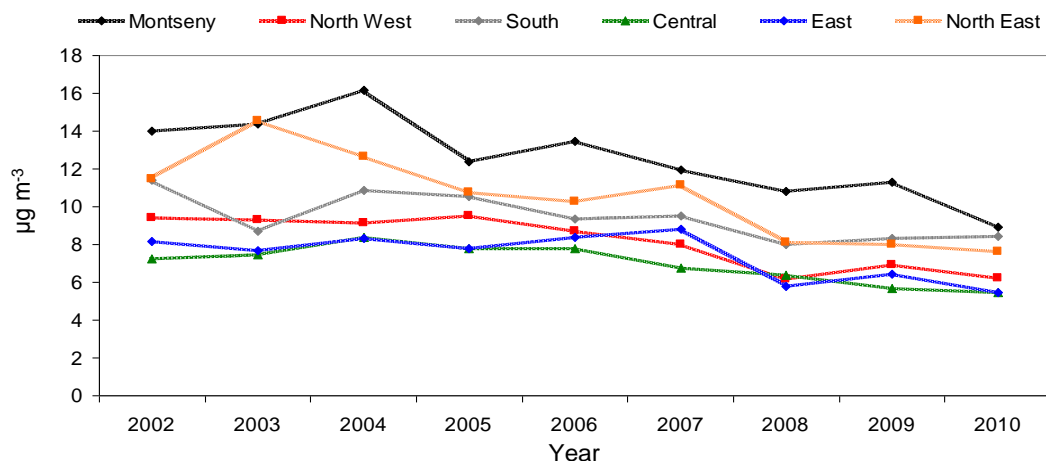


Figure 1. PM_{2.5} concentrations measured at RB sites across Spain from 2002-2010.

As illustrated in Fig. 1, a marked decrease was observed for each area of Spain through the decade, with minimum concentrations occurring from 2008 onwards. Stations are categorised according to their location in Spain and values are mean PM_{2.5} concentrations of the stations for that location for each year: Niembro and O Saviñao are categorised as North; Viznar and Barcarrota are South; Peñausende, Campisábolos and Risco Llano are considered Central; Zarra is East; Cabo de Creus and Els Torms are North East. For many regions levels reached a minimum in 2008, followed by a slight increase in 2009 (for all except central Spain), and a reduction once again in 2010. MSY followed a similar trend to that observed for the other stations in the NE peninsula, albeit with slightly higher levels measured in comparison. The fact that the PM levels here follow a similar trend verifies that the trend is real and observed across the region. In fact, this decreasing trend is observed for many stations across Europe (Fig. 2).

For some stations in Germany, Austria, Switzerland, Finland and Sweden, levels of PM_{2.5} experienced noticeable decreases from 2007 onwards. For example, in Vavihill, Sweden and Waldhof in Germany, a sharp decrease was recorded of 4 µg m⁻³ and 5 µg m⁻³ between 2006 and 2007, respectively (Fig. 2). A similar reduction, although not quite as pronounced, was observed for stations Illmitz, Payerne, Utö, Aspverten, Virolahti, Schwartenberg and Schauinsland. This gradual reduction observed across Europe is possibly a direct result of the implementation of the aforementioned pollution abatement strategies. Indeed, the countries in which these stations are located have to a large extent avoided economic recession compared to the peripheral European states such as Spain, Portugal and Italy. Thus, reductions there have not been quite as pronounced as those recorded for the last two years in the IP and Ispra. However, it should be highlighted that PM levels in many of the stations, especially in Norway (mean PM_{2.5} of 4.3 µg m⁻³) and Finland (6.0 µg m⁻³) for example, were comparatively low even at the beginning of the measurement period. Thus, even though a decreasing trend has been observed in these regions, it cannot be decisively ascertained that the economic recession and pollution abatement strategies have not impacted PM levels here, considering the low initial concentrations.

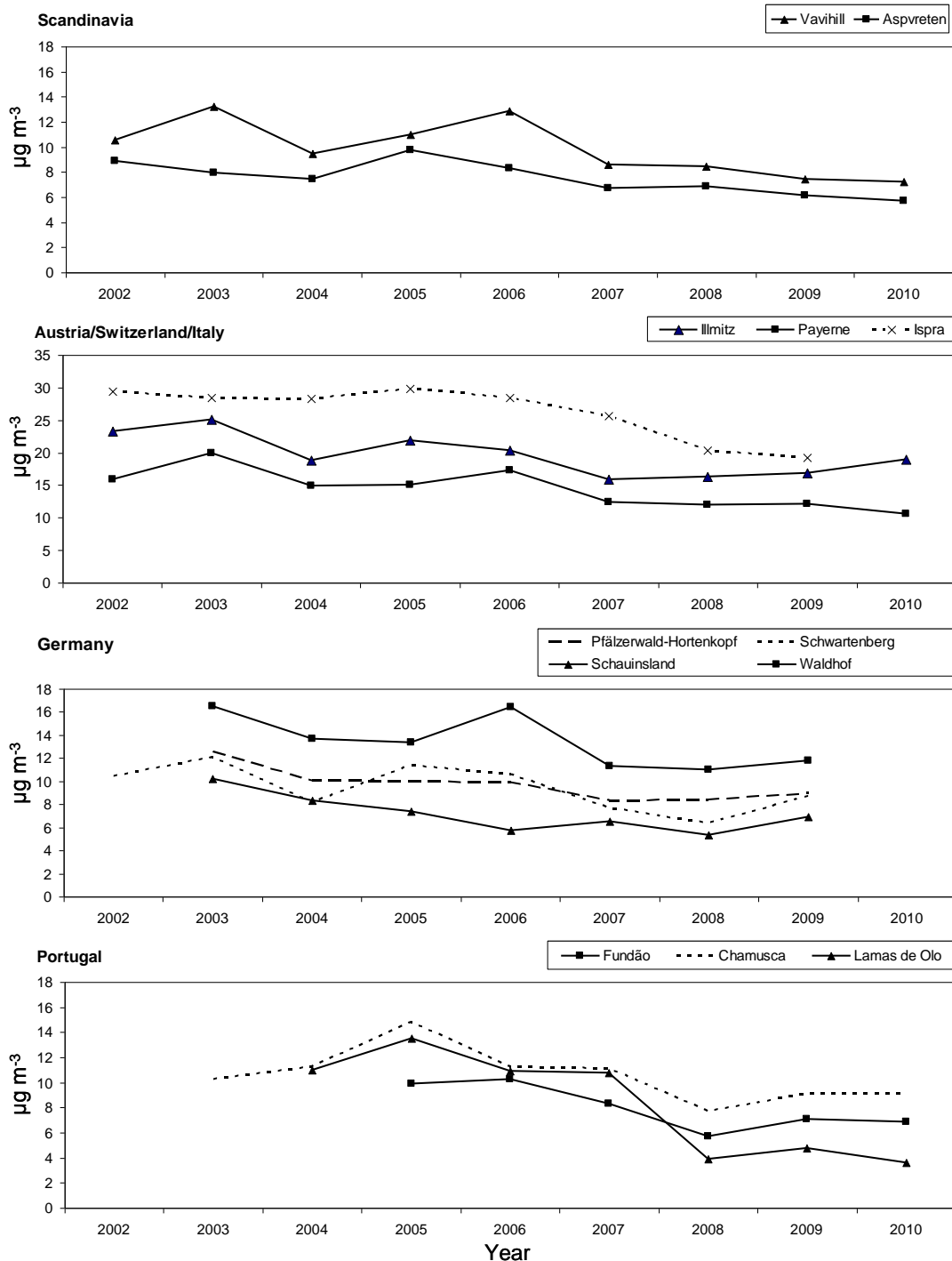


Figure 2. PM_{2.5} levels measured for various RB stations across Europe according to AIRBASE and EMEP data.

The North Atlantic Oscillation (NAO) is a large scale oscillation in atmospheric mass, which is believed to be one of the most influential climate modes especially in winter in the North Atlantic region, influencing temperature, precipitation and wind speed across the European continent. The NAO index (NAOi) is a means of quantifying the fluctuations in the dominant pressure systems (the Azores high pressure system and the Icelandic low) over the Atlantic. When the NAO index is in a positive phase, strong winds, precipitation and mild temperatures from the Atlantic move across Northern Europe, and warm, dry weather is experienced in Southern Europe. However, when the NAO index is negative, the Atlantic weather

fronts are directed toward a more southerly trajectory giving rise to wetter, windier weather across the Iberian Peninsula and colder weather across Northern Europe. During the warm winter of 2007, the NAOi was in a distinctly positive phase, whereas during winter 08/09 and winter 09/10, the NAOi was in a negative phase. These opposing phases of the NAO might have different implications for different areas of Europe. Whereas warmer conditions in winter for Northern Europe might equate to less domestic heating emissions, the same NAO conditions in Spain give rise to more frequent and more intense winter pollution episodes and stagnation of air masses. However, under negative phases of NAO the impact of these pollution episodes is diminished through dispersion and higher precipitation associated with Atlantic weather fronts. Indeed, winter 2010 was notable for two reasons; unusually high precipitation over the IP which coincided with one of the most negative NAOi since measurements began (Vicente-Serrano et al. (2011), and one of the coldest winters in decades across northern Europe. Incidentally, winter 2010 also registered the lowest PM levels recorded at MSY since 2002. Thus, the extreme negative phase of the NAO possibly had two important effects on ambient PM levels that winter at MSY: increased Atlantic advection and precipitation, and possibly less Saharan dust intrusions. As mentioned previously, the occurrence of Saharan dust intrusions over the IP can affect PM levels significantly. A linear relationship was observed between the frequency of NAF episodes (in days) and the corresponding NAO index for the winter months across the Iberian Peninsula (Fig. 3). This indicated that when NAO is more intensely positive, the probability of air masses from North Africa reaching the Iberian Peninsula is much higher. Conversely, when NAO is negative, intense Atlantic Advection directed over the Peninsula can block North African air masses and prevent these air masses moving northward.

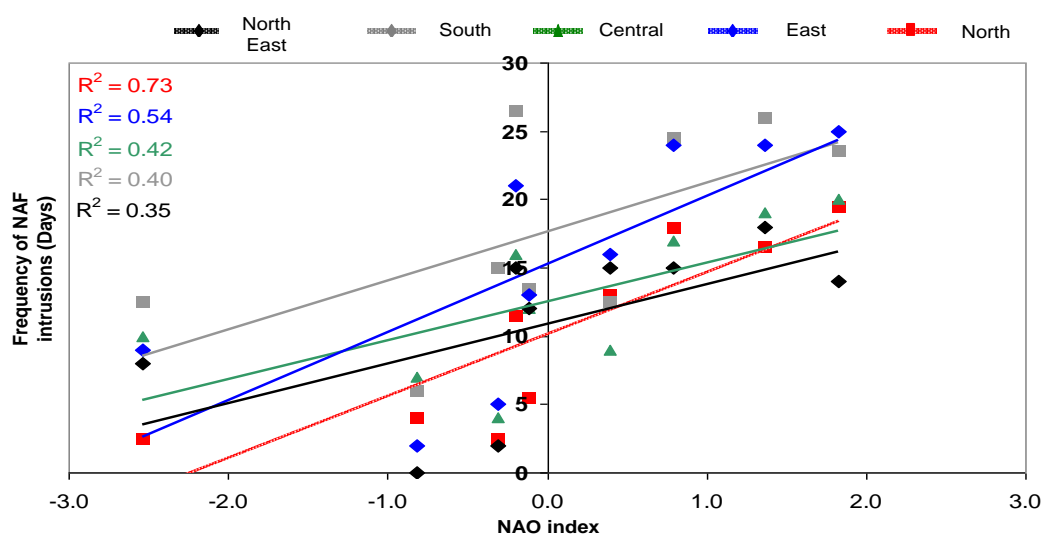


Figure 3. Correlation plot of NAO index and the frequency of Saharan dust intrusions (NAF) in days during winter for 2002-2010 for different regions of Spain.

Finally, one further influential factor may explain the decline in PM_{2.5} concentrations observed. As outlined above, a declining trend was discernible throughout Europe, and variations around this trend are likely a result of meteorology. However, in some cases the annual variation in concentrations appeared to fluctuate less intensely relative to previous years. Furthermore, this appeared to be preceded by a drop in concentrations, specifically between 2007 and 2008. PM_{2.5} levels thereafter fluctuate much less and in most cases do not exceed the linear decreasing trend. What the countries have in common where this occurred, such as in Spain, Portugal and Italy, is the on-going economic crisis. The countries which have

been largely unaffected by the economic recession, such as Germany, Austria, Switzerland, Finland, Sweden and Norway, did not display any discernible larger decrease other than that which was observed for the previous years. For example, PM_{2.5} concentrations at Ispra in the heavily industrialised Po valley in Northern Italy dropped 6 µg m⁻³ between 2007 and 2008, and this decrease was maintained for the year after, removing the likelihood that the decrease was anomalous. An even more dramatic decrease was observed across Portugal, especially for one station (Lamas de Olo). At MSY, reductions in concentrations of typically anthropogenic aerosols sulphate, nitrate and organic carbon accounted for the majority of the reduction observed in PM_{2.5} concentrations.

CONCLUSIONS

The findings in this article provide good evidence that the implementation of pollution abatement strategies in Europe is having a direct effect on the levels of PM_{2.5} and its various components. It is also hypothesised that the current economic climate, in recession since mid 2008 in Spain and many countries in Europe, is also affecting atmospheric pollutants through a reduction in activities associated with a healthy economy (increased road traffic, industrial processes, construction etc.). A reduction in PM_{2.5} concentrations has been observed in Spain and across Europe, and, in most cases, this reduction has been gradual and consistent over time, implying the success of cleaner anthropogenic activities. Additional to this progressive trend, in some cases and especially for RB stations in the IP and Ispra in northern Italy, a marked decrease has been recorded since 2008, coinciding with the beginning of the economic crisis. Finally, large scale meteorology has been shown to be an important influential factor on ambient aerosol concentrations across the Iberian Peninsula, with the North Atlantic Oscillation controlling the frequency of Saharan dust intrusions across the Iberian Peninsula in winter. Specifically at MSY, organic matter and secondary inorganic aerosol accounted for the majority of the reduction observed.

ACKNOWLEDGEMENTS

This study was supported by the Ministry of Economy and Competitiveness of Spain and FEDER funds under the project CARIATI (CGL2008-06294/CLI) and by the project VAMOS (CGL2010-19464/CLI). The Montseny site forms part of the ACTRIS network (European Union Seventh Framework Programme (FP7/2007- 2013) project No. 262254).

BIBLIOGRAPHY

Vicente-Serrano, M. S., Trigo, M. R., López-Moreno, J. I., Liberato, M. L. R., Lorenzo-Lacruz, J., Beguería, S., Morán-Tejeda, E., El Kenawy, A.: Extreme winter precipitation in the Iberian Peninsula 2010: anomalies, driving mechanisms and future projections. *Clim. Res.*, 46, 51-65, 2011.

FOG AND CLOUD PROCESSING OF SMPS SPECTRA

Naděžda ZÍKOVÁ^{1,2} and Vladimír ŽDÍMAL¹

¹Department of Aerosol and Laser Studies, Institute of Chemical Process Fundamentals of the AS CR, zikova@icpf.cas.cz

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

Keywords: fog, cloud processing, number size distribution, SMPS, atmospheric aerosol

INTRODUCTION

Atmospheric aerosols have been studied extensively due to the confirmed influence of aerosols on global climate, aerosol – clouds interactions, atmospheric visibility, human health etc. (Kerminen et al., 2005; IPCC, 2007; Wichmann et al., 2000). However, the uncertainties connected to the effects of aerosols on phenomena in the atmosphere are considerable – there are various sources of aerosol particles, having different chemical compositions and particle size distributions (PSD). Moreover, the atmospheric aerosol is exposed to both dry and wet deposition, which further influences the PSD. In this work, we have focused on cloud and fog processing of aerosol PSD.

METHODS

The evaluated data were twofold. Firstly, data from a measurement campaign at Milešovka observatory (station of Institute of Atmospheric Physics of the ASCR) were considered. At the observatory, particle number size distributions (PNSD) in the size range from 10 nm to 20 µm were collected and compared to the detailed meteorological observations, together with chemical composition of the water content of fog. The PNSD were measured with collocated SMPS (Scanning Mobility Particle Sizer) and APS (Aerodynamic Particle Sizer), sampling from a common whole air inlet. Secondly, data collected during five years of continuous measurements (2008 - 2013) at Košetice observatory were evaluated. PNSD data from SMPS in size ranges 10 – 800 nm were considered, and compared to the continuous meteorological observations.

The meteorological records consist of the exact times of starts and ends of individual meteorological phenomena (with one minute precision). The records longer than 90 minutes were considered, and corresponding SMPS spectra were evaluated.

RESULTS

Evaluation of total number concentrations showed considerably lower concentration during fog periods compared to the period when no meteorological phenomenon was recorded. It was even lower than average concentration during presence of hydrometeors (not only fog, but rain, drizzle, snow etc.).

Typical PNSD computed from all the data recorded during fog events in the five years is in Figure 1. Not only median and 1st and 3rd quartiles are depicted, but also 5th and 95th percentiles are plotted, to see the variability of the concentrations in individual size bins. The most prevailing feature is the accumulation mode, which seems to be least influenced by the fog presence. On the contrary, the smallest aerosol particles (diameter under 40 nm) are effectively removed, as well as the largest particles (diameter over 500 nm).

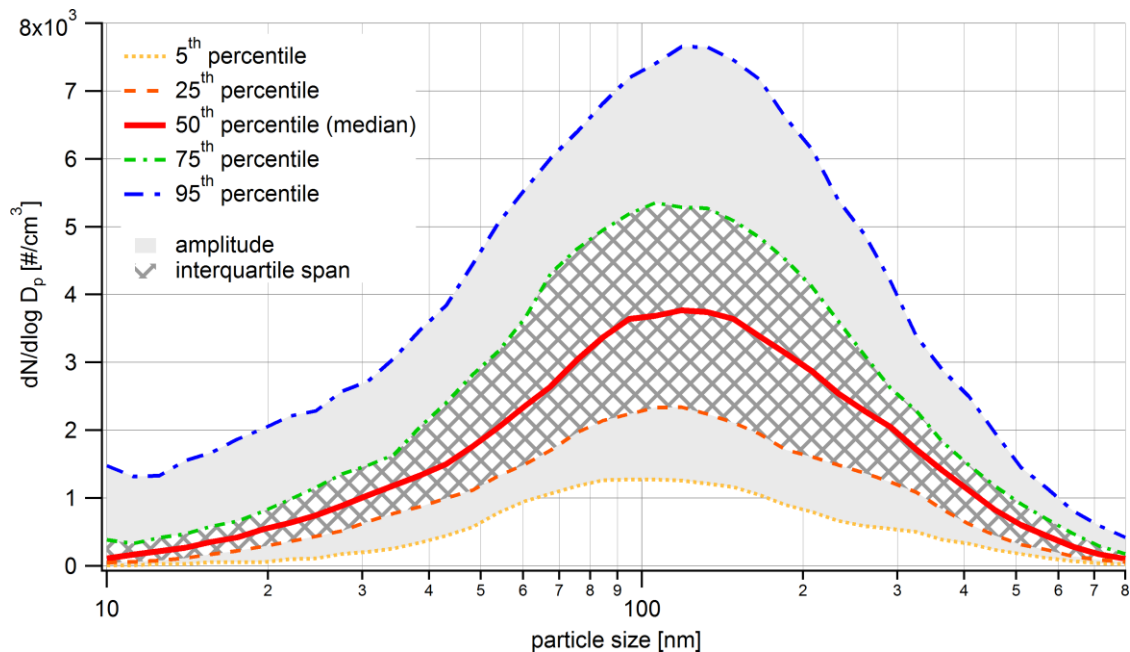


Figure 1. 5th, 25th, 50th, 75th and 95th percentile of aerosol particle number size distributions recorded during fog events.

ACKNOWLEDGEMENTS

We thank to the projects CSF No. P209/11/1342, SVV-2013-267308 and GAUK 115-10/253663 for financial support, and Dr. Petr Pešice and his colleagues from Milešovka Observatory and Dr. Milan Váňa and his colleagues from Košetice observatory for a valuable cooperation.

LITERATURE

IPCC 2007, Climate Change 2007: The Physical Science Basis, Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change [Solomon, S., D. Qin, M. Manning, Z. Chen, M. Marquis, K.B. Averyt, M. Tignor and H.L. Miller (eds.)]. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA, (2007).

Kerminen V.-M., Lihavainen H., Komppula M., Viisanen Y., and Kulmala M., Direct observational evidence linking atmospheric aerosol formation and cloud droplet activation, *Geophysical Research Letters*, 32, L14803, (2005).

Wichmann H.E., Peters A., Epidemiological evidence on the effects of ultrafine particle exposure. *Philosophical Transactions of the Royal Society A*, 358, 2751-2769, (2000).

BASAMATIKUM - COMBINED WIDE SIZE RANGE AEROSOL SPECTROMETER

Jakub ONDRÁČEK, Ludmila MAŠKOVÁ, Jiří SMOLÍK

Laboratory of Aerosol Chemistry and Physics, ICPF AS CR, v.v.i., Prague, ondracek@icpf.cas.cz

Key words: UFPM, APS, Indoor/Outdoor, switching valve

SUMMARY

Combined wide size range aerosol spectrometer Basamatikum allows to measure particle number size distribution in a range between 20 nm – 20 µm. The instrument separates the measured aerosol particles into 58 size bins. The instrument can automatically switch the scanning between two sampling points (e.g. indoors and outdoors). It consists basically from two aerosol spectrometers (UFPM and APS), electrically actuated ball valve, sampling tubing with isokinetic subsampling to both of the two spectrometers and two sampling lines. The overall control, data logging and saving to file, the switching between sampling lines and the user interface is provided by the means of the LACP-made (Laboratory of Aerosol Chemistry and Physics) software in LabVIEW programming environment.

INTRODUCTION

Big part of the research studies in the field of aerosol science is focused on the measurements of indoor environment, because people spend most of their daily time indoors (e.g. Kousa et al., 2002). The indoor aerosol particles are of major importance not only because of the inverse health effects (e.g. Pope and Dockery, 1999), but also because of the negative effects on indoor environment itself and eventually also on cultural heritage (e.g. Hatchfield 2002). Indoor air is generally affected by both indoor and outdoor sources (e.g. Raunemaa et al., 1989). The outdoor aerosol concentration depends on numerous factors like source emissions, ambient weather conditions, various removal processes, etc. (Hussein et al., 2006; Narumi et al., 2009). On the other hand, the indoor aerosol concentration is affected by outdoor concentration, factors influencing the indoor-to-outdoor relationship (such as ventilation rate, penetration factor, etc.), indoor emissions and removal processes (deposition of particles on inner surfaces) (e.g. Nazaroff, 2004).

Therefore, there is an increasing need to measure the aerosol concentration both indoors and outdoors at once (or at least with reasonable time gap between indoor and outdoor measurement). The other demand, especially when such an instrument is placed indoors, where the inhabitants or employees reside, is often a limitation for the instrument to not bring any additional discomfort to indoor air (alcohol odors, radioactive source, etc.). At the same time we usually need to obtain information in quite a wide range of particle sizes. All these circumstances brought us to idea to combine the two commercially available aerosol spectrometers and a switching valve to form one measurement instrument allowing easy measurements of indoor/outdoor environments.

INSTRUMENT SET-UP

As mentioned earlier, the Basamatikum spectrometer (see Fig. 1) consists of two commercially available aerosol spectrometers UFPM 3031 and APS 3321 (both TSI). More detailed description of the operating principle of both instruments is given in following paragraphs.

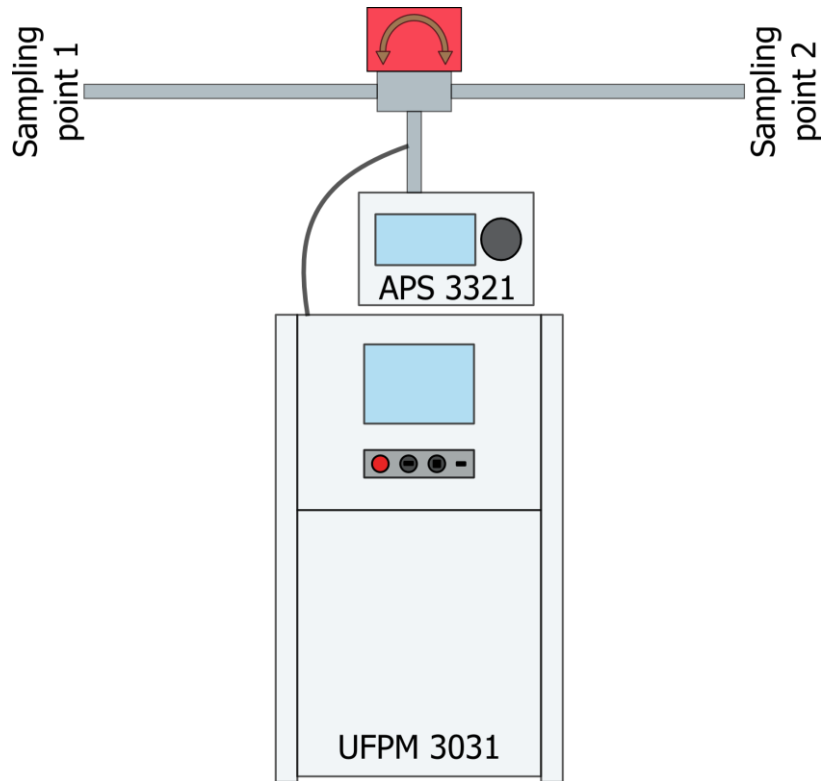


Fig. 1: Schematics of Basamatikum spectrometer.

The UFPM spectrometer (UltraFine Particle Monitor, TSI, model 3031) measures the size distribution of aerosol particles in the size range 20 – 1000 nm, where the upper limit depends on the type of the inlet (using cyclone it is 450 nm, using the special environmental sampling system it is 850 nm and without any inlet it reaches about 1000 nm). The size distribution is measured in 6 size bins (20-30 nm, 30-50 nm, 50-70 nm, 70-100 nm, 100-200 nm and > 200 nm). The resulting quantity is then the number of particles measured in these individual size bins. The spectrometer itself consists of three basic parts: diffusion charger, DMA (Differential Mobility Analyzer) and very sensitive electrometer. The aerosol sample travels first through the cyclone or other inlet, where the large particles are deposited to prevent the contamination of the instrument and make the data evaluation easier. The aerosol particles, which passed through the inlet, continue to the equalization tank, where the short term fluctuations in the aerosol concentration can be smoothed out. From the equalization tank the particles flow across the diffusion charger (unipolar corona charger), where they are positively charged. The charged particles are then selected in the electrostatic field of the DMA (the inner rod has negative charge) based on their mobility in the electrostatic field. The particles selected in the DMA are at the end collected by a conductive filter. The current imparted by the particles is then measured and is proportional to the particle concentration (based on calibration). Scanning among individual size bins is performed by changing the voltage applied on the inner rod of the DMA.

After going through all the size bins, the resulting data are displayed as a number concentration in individual size bins. (Detailed description is available in the manual of UltraFine Particle Monitor 3031, TSI).

The APS spectrometer (Aerodynamic Particle Sizer, TSI, model 3321) is able to measure the size distribution of the aerosol particles in the range 0.5 – 20 microns. The resolution of the APS spectrometer is 32 size bins per decade, in other words it means 52 size bins in total. This spectrometer measures the size of the particles based on their inertia. The stream of the air containing aerosol particles is first accelerated in a nozzle (acceleration higher than 10^6 m/s²). The aerosol particles are separated in such a way based on their aerodynamic properties (the smaller is the aerodynamic diameter of the particle the higher is the final speed). Two parallel laser beams are positioned (about 100 μ m apart) just below the accelerating nozzle and consequently the time of flight of the particle between these two laser beams is measured. The measured time is then directly proportional to the particle aerodynamic diameter. The particles are continuously sized in this way and also the number of particles in individual size bins is counted. The results are again being evaluated as a number of particles in individual size bins. (Detailed description is available in the manual of Aerodynamic Particle Sizer 3321, TSI).

The electrically actuated ball valve switches between two sampling points in defined time intervals (usually correlating with sampling time of the two spectrometers). The control system of the valve takes care of the timing and is able to monitor the current position of the valve.

The sampling tubing is made out of stainless steel, having inner diameter of 1" and appropriate length (depending on the sampling conditions). Both sampling lines have the same length in order to have the same losses of particles. This assumption makes the final evaluation easier – resulting in neglecting the losses in sampling tubing, when evaluating the indoor/outdoor ratio. The subsampling to both aerosol spectrometers was designed to fulfill isokinetic conditions.

The LabVIEW code controls the whole measurement system, logs the measured data into files and controls the valve switching and the overall timing of the measurement. Regarding the control of the two spectrometers, only the APS spectrometer is fully controlled. The internal software of the UFPM spectrometer does not allow the control of the instrument in the current version. So the controlling software monitors only the measured values from the UFPM and logs them into the file. The controlling code recalculates automatically (based on user settings) between various available concentration units (raw counts, concentration and $dN/d\log(dp)$) and also between the APS diameter units (aerodynamic to mobility).

All the parts of the Basamatikum spectrometer are mounted into the wheel rack to allow easier manipulation with the whole instrument.

RESULTS

The combined spectrometer Basamatikum was utilized during indoor/outdoor measurement campaigns focused on the monitoring of the air quality in four archives in the Czech Republic, which are representing four different outdoor environments: Zlatá Koruna (rural), Třeboň (small city with seasonal tourism), Teplice (industrial area), and Prague (large city with traffic). This project was aimed mainly to investigate the concentration and sources of PM and gaseous pollutants in the indoor environment of the archives. The presented instrument was used in part of the measurement campaigns to monitor the indoor/outdoor particle number concentration and to evaluate the indoor-to-outdoor relationship. Because this contribution is

not aimed to evaluate the measured data, but to present a new instrument, there are no data results shown here. More detailed presentation of the measured data can be seen for example in Mašková and Smolík, 2013.

CONCLUSIONS

A new combined wide size range aerosol spectrometer was developed. The instrument was thoroughly tested during several intensive campaigns (almost one year of continuous measurement in Zlatá koruna, 4 two-week campaigns in Teplice and 4 two-week campaigns in Prague). Small issue connected with the charging in the UFPM spectrometers can be easily neglected, when we take into account that the primary purpose of the combined instrument is to evaluate the ratio between the two measurement places. Generally, the overall performance of the instrument was satisfactory and the whole instrument is suitable for deployment for a long term unattended operation. In the near future, some small improvements will be made in regards to control software as well as to solve the overall control of the UFPM.

ACKNOWLEDGEMENT

This work was supported by the Ministry of Culture of the Czech Republic under grant no. DF11P010VV020.

REFERENCES

- Hatchfield P. B., Pollutants in the museum environment: Practical strategies for problem solving in design, exhibition and storage. Archetype Publications, London, (2002).
- Hussein T., Karppinen A., Kukkonen J., Härkönen J., Aalto P.P., Hämeri K., Kerminen V.M., Kulmala M., Meteorological dependence of size fractionated number concentrations of urban aerosol particles. *Atmos. Environ.*,40, 1427–1440, (2006).
- Kousa A., Kukkonen J., Karppinen A., Aarnio P., Koskentalo T., A model for evaluating the population exposure to ambient air pollution in an urban area. *Atmospheric Environment*, 36, 2109–2119, (2002).
- Mašková L., Smolík J., Air Quality in Different Types of Archives. European Aerosol Conference (EAC 2013), Handbook, C142, Prague, Czech Republic, 01-06 September 2013.
- Narumi D., Kondo A., Shimoda Y., The effect of the increase in urban temperature on the concentration of photochemical oxidants. *Atmos. Environ.*,43, 2348–2359, (2009).
- Nazaroff W.W., Indoor particle dynamics. *Indoor Air*,14, 175-183, (2004).
- Pope C.A., Dockery D.W., 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, (1999).
- Raunemaa T., Kulmala M., Saari H., Olin M., Kulmala M.H., Indoor air aerosol model: transport indoors and deposition of fine and coarse particles. *Aerosol Science and Technology* 11, 11–25, (1989).

MODELLING OF SULFURIC ACID NANOPARTICLES GROWTH

Lenka ŠKRABALOVÁ^{1,2}, David BRUS³, Tatu ANTILLA³, Vladimír ŽDÍMAL¹, Heikki LIHAVAINEN³

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

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

³Finnish Meteorological Institute, Erik Palménin aukio 1, P.O. Box 503, FI-00101, Helsinki, Finland

skrabalova@icpf.cas.cz

Keywords: sulfuric acid, nanoparticles, particle growth, modelling

INTRODUCTION

Aerosol particles influence global radiative balance and climate directly through scattering and absorbing solar radiation and indirectly by acting as condensation cloud nuclei. The atmospheric nucleation is often followed by a rapid growth of freshly formed particles. The initial growth of aerosol is the crucial process determining the fraction of nucleated particles growing into cloud condensation nuclei sizes (~ 50 nm and larger). The subject of this study is modelling of growth behaviour of sulfuric acid nanoparticles produced by nucleation of water and sulfuric acid under wet and dry conditions.

METHODS

The nucleation experiments were carried out in a laminar flow tube at the Finnish Meteorological Institute, Helsinki. The sulfuric acid nanoparticles were produced by nucleation of sulfuric acid and water under different conditions: RH 1% and 30%, T 283, 293 and 303 K, 4 residence times – 30, 45, 60 and 90 s and at initial [H₂SO₄] from 2×10⁸ to 1.4×10¹⁰ molecule cm⁻³. The particle number concentrations were measured by UCPC and particle size distributions by DMPS. The obtained number size distributions were fitted with the log-normal distribution and the geometric mean diameter of the nucleation mode was determined. The particle growth rates were obtained from the change of the modal geometric mean as a function of time. The experimental observations were then compared with predictions made using a numerical model. The particle growth was modelled dynamically by calculating the mass transfer rate of sulfuric acid onto the particles using the Fuchs-sutugin equation:

$$I_{SA} = 2\pi dp D_{SA} FS(\alpha, Kn)(C_{SA} - C_{SA, sat})$$

$$FS(\alpha, Kn) = \frac{1 + Kn}{1 + 0.337 Kn + \left(\frac{1.33}{\alpha}\right)(1 + Kn)Kn}$$

$$Kn = \frac{6D_{SA}}{c_{SA} dp}$$

Here d_p is the particle diameter (m), D_{SA} is the diffusion coefficient (m² s⁻¹), α is the mass accommodation coefficient of sulphuric acid, C_{SA} is the gas phase concentration of sulphuric acid

(molecule cm⁻³) and $C_{SA,sat}$ is the number concentration of sulphuric acid at the saturation vapour pressure (molecule cm⁻³). Moreover, $FS(\alpha, Kn)$ is the so-called Fuchs-Sutugin correction factor which accounts for non-continuum effects in the mass transfer and c_{SA} (m s⁻¹) is the mean molecular speed of sulphuric acid molecules in the gas phase. Here the value of C_{SA} was taken from the measurements, and $C_{SA,sat}$ was set as equal to zero corresponding to the assumption that sulphuric acid behaves as a non-volatile vapour. Finally, the value of α was set as equal to unity based on the measurements conducted by Hanson (2005). The diffusional wall losses of sulfuric acid were calculated according to Hanson and Eisele (2005). Due to anticipated presence of ammonia in the system, the freshly formed particles were partially neutralized. Therefore the model considered 3 different ammonium to sulphate ratios: 1) pure H₂SO₄ - H₂O particles 2) particles formed by ammonium bisulfate (NH₄)HSO₄ 3) particles formed by ammonium sulphate (NH₄)₂SO₄. The “effective” growth rate of particles over the experiment, GR, was calculated as follows:

$$GR = \frac{d_p - d_{init}}{t_{exp}},$$

where d_p is the particle diameter at the end of the experiment, and t_{exp} is the residence time in the laminar flow tube. The applied time step was 0.1 seconds in all of the performed calculations.

RESULTS

When using the calculated H₂SO₄ concentrations corrected for wall losses as an input parameter into our model, the experimental values did not agree with the theoretical predictions (Fig. 1). The model fails to capture the observed growth rates in all cases since it predicts significantly lower particle growth than that observed in experiments and the deviations are more profound at a RH of ~1% and at high H₂SO₄ concentrations. By including the initial H₂SO₄ concentration into the model, we gained much better agreement with the experimental data as compared to the results based on the H₂SO₄ concentrations corrected for wall losses. The calculations agree very well with the experimental data (Fig. 2). Fig. 3 depicts the experimental growth rates under wet conditions, at a residence time of 90 s and at nucleation temperatures 283, 293 and 303 K and the atmospheric growth rates, obtained in Heidelberg and Hyytiälä during the QUEST project (Fiedler et al., 2005), data obtained in Atlanta during the ANARChE study (Stolzenburg et al., 2005), data from Beijing the CAREBeijing-2008 campaign (Yue et al., 2010), data from Mace Head during the PARFORCE campaign (O’Dowd et al., 2002) and data from Kent, Ohio (Erupe et al., 2010) are depicted for comparison. A trend line which presents the theoretical predictions of the growth of ammonium sulfate particles under wet conditions (RH=30%) is also depicted. Most observed atmospheric growth rates correspond to substantially lower H₂SO₄ concentrations and our results thus show, that in most cases sulfuric acid alone cannot explain the growth rates observed in the atmosphere. H₂SO₄ is the main condensing vapour responsible for particle growth only in large urban areas, where it can contribute up to 60 % to the growth (Stolzenburg et al., 2005, Yue et al., 2010). In order to explain the atmospheric growth rates, the condensation of additional chemical species is assumed, mainly organic compounds (Erupe et al., 2010, Fiedler et al., 2010) and iodine species (O’Dowd et al., 2002). There are only a few previously reported values of particle growth rates from nucleation experiments. Young et al. (2008) have studied the binary nucleation of H₂SO₄ and water at T=288 K, RH from 11% to 23% and at initial H₂SO₄ concentrations from 10⁸ to 10¹⁰ molecule cm⁻³. The observed particle growth rates in their experiment ranged from 95 nm h⁻¹ to 500 nm h⁻¹. Benson et al. (2008) measured the binary nucleation of H₂SO₄ and water at T=288 K,

at RH from 10% to 55% and at H_2SO_4 concentrations from 10^8 to 10^9 molecule cm^{-3} . The particle growth rates estimated from their measurements were roughly from 160 to 490 nm h^{-1} . The results of these studies are in good agreement with the growth rates determined from our experiments, as can be seen in Fig. 4.

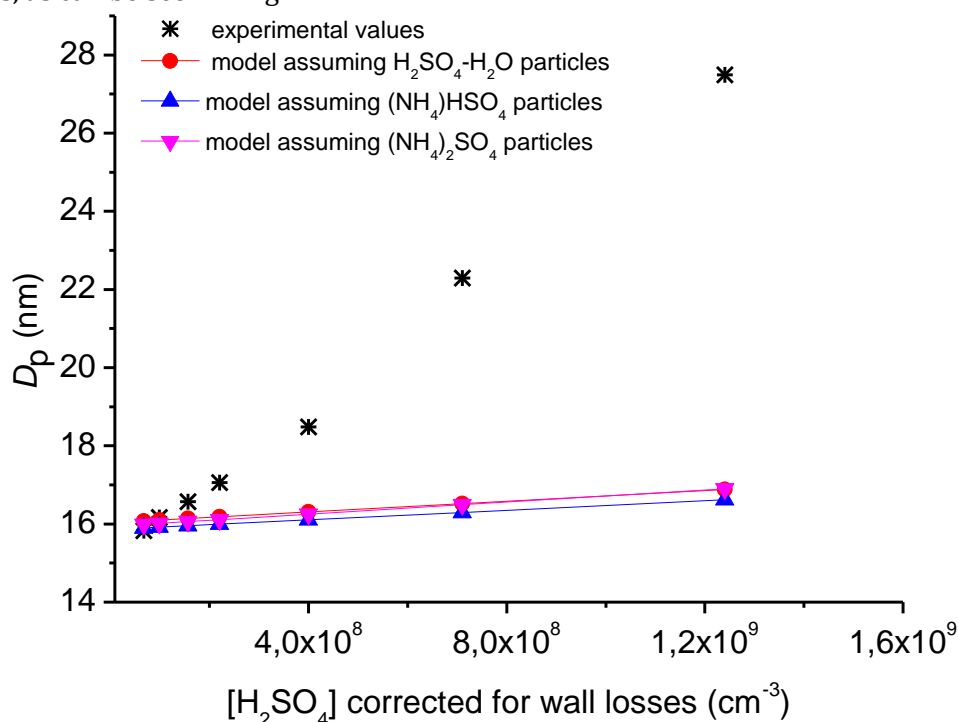


Fig. 1: The comparison of the experimental median particle diameters ($T=283\text{K}$, $\text{RH}=30\%$, residence time 60s) and values predicted theoretically from a model using the H_2SO_4 concentration corrected for wall losses as an input parameter

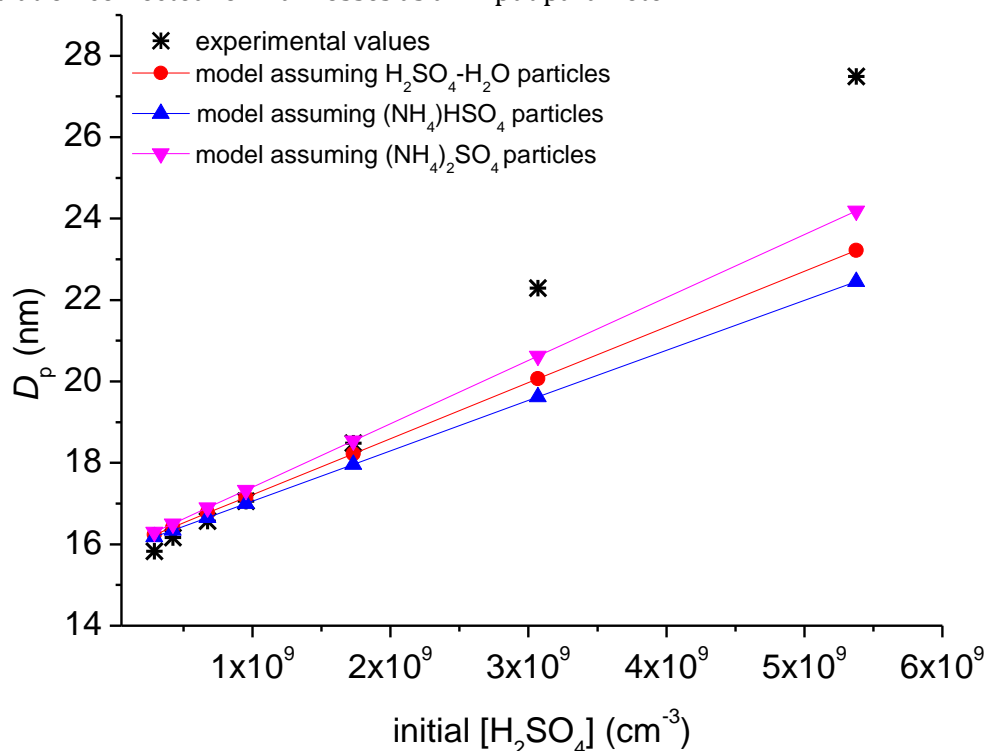


Fig. 2: The comparison of the experimental median particle diameters ($T=283\text{K}$, $\text{RH}=30\%$, residence time 60s) and values predicted theoretically from a model using the H_2SO_4 concentration without a correction for wall losses

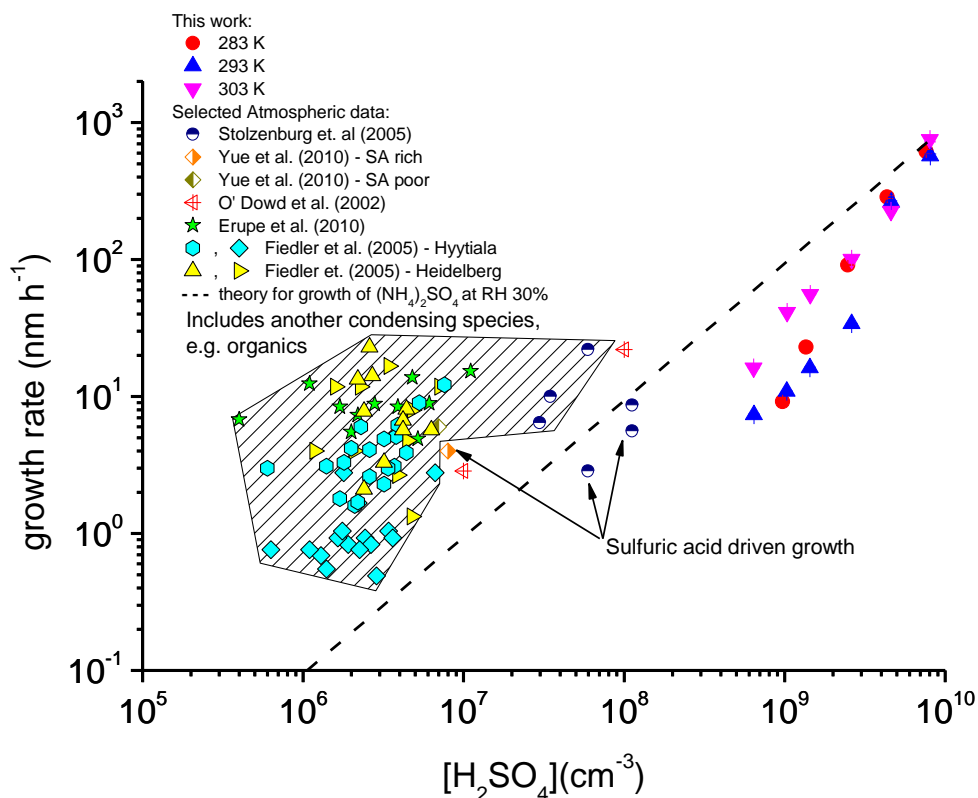


Fig. 3: The experimental growth rates obtained under RH=30%, residence time of 90 s and T of 283, 293 and 303 K. The atmospheric growth rates, obtained at different locations are depicted for comparison. The line presents the theoretical predictions of the growth of ammonium sulphate particles at a RH of 30%.

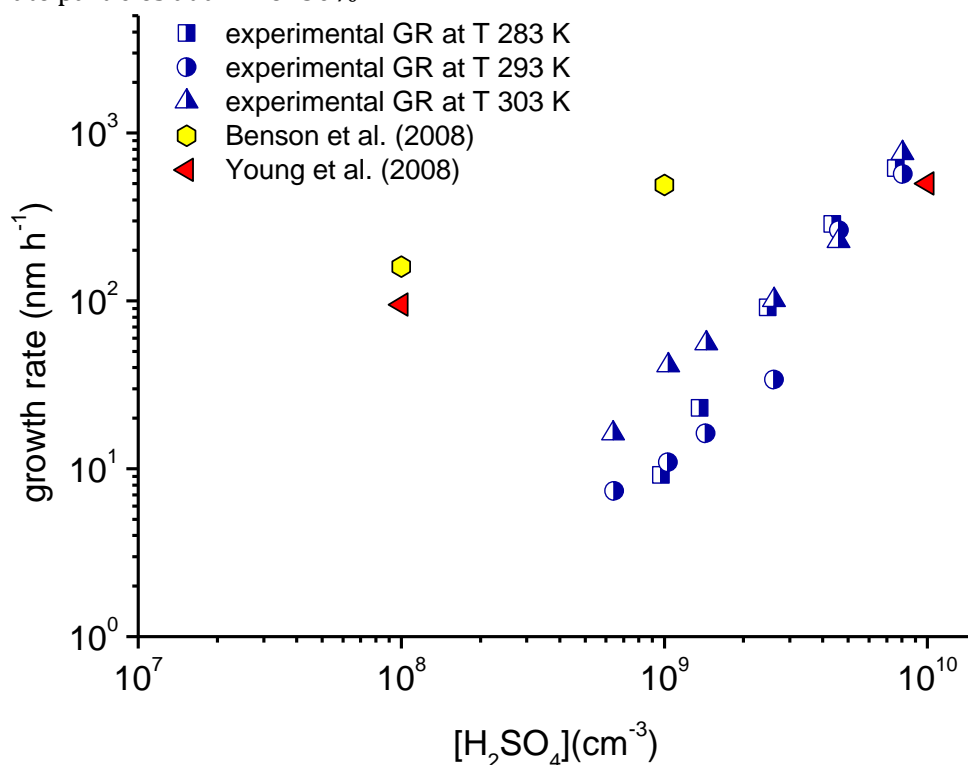


Fig. 4: The experimental growth rates determined at RH=30%, a residence time of 90 s and T 283, 293 and 303 K are compared with the particle growth rates measured in the nucleation experiments made by Benson et al. (2008) at T=288 K and Young et al. (2008) at T=288 K

CONCLUSIONS

The results of an experimental study of sulphuric acid nanoparticle growth under different conditions and subsequent modelling of particle growth is presented here. The wall losses of H_2SO_4 derived from experimental growth rates were found to be substantially lower than the diffusion limited values calculated according to Hanson and Eisele (2000). Our results indicate that the wall losses of H_2SO_4 are not as high as is commonly presumed. Due to long lasting experiments, the measurements are believed to be performed under wall-equilibrium conditions. We therefore speculate that the wall of the flow tube is not an infinite sink for H_2SO_4 molecules, but that there is also a flux of H_2SO_4 from the wall into the tube, being more profound under dry conditions. The correct determination of the sulphuric acid concentration in nucleation measurements is a crucial factor for subsequent analysis and data interpretation. Our results show that neglecting the flux of H_2SO_4 from the wall may cause a significant underestimation of the residual H_2SO_4 concentration. A comparison of our data with atmospheric measurements shows that growth rates based solely on the condensation of H_2SO_4 significantly underestimate the growth rates observed in the atmosphere. A satisfactory agreement of our data with the growth rates determined from previous laboratory experimental studies was found.

ACKNOWLEDGEMENT

The financial support by the Grant Agency of the Academy of Sciences of the Czech Republic (Grant no. IAA200760905) and by Academy of Finland Center of Excellence Program (Project no. 1118615) is gratefully acknowledged.

REFERENCES

- Benson, D. R., Young, L.H., Kameel, F. R. and Lee, S. H.: Laboratory-measured nucleation rates of sulfuric acid and water binary homogenous nucleation from $\text{SO}_2 + \text{OH}$ reaction, *Geophys. Res. Letters*, 35, L11801, 2008.
- Erupe, M. E., Benson, D. R., Jingmin, L., Young, L. H., Verheggen, B., Al-Refai, M., Tahboub, O., Cunningham, V., Frimpong, F., Viggiano, A. A. and Lee, S. H.: Correlation of aerosol nucleation rate with sulfuric acid and ammonia in Kent, Ohio: An atmospheric observation, *J. Geophys. Res.*, 115, D23216, 2010.
- Fiedler, V., Dal Maso, M., Boy, M., Aufmhoff, H., Hoffma, J., Schuck, T., Birmili, W., Arnold, F. and Kulmala, M.: The contribution of sulphuric acid to atmospheric particle formation and growth: a comparison between boundary layers in Northern and Central Europe, *Atmos. Chem. Phys. Discuss.*, 5, 573-605, 2005.
- Hanson, D.R.: Mass Accommodation of H_2SO_4 and $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ on Water-Sulfuric Acid Solutions from 6% to 97% RH. *J. Phys. Chem. A*, 109, 6919-6927, 2005.
- Hanson, D.R. and F. Eisele: Diffusion of H_2SO_4 in Humidified Nitrogen: Hydrated H_2SO_4 . *J. Phys. Chem. A*, 104, 1715-1719, 2000.

- O'Dowd, C., Aalto, P., Hämeri, K., Kulmala, M. And Hoffmann, T.: Atmospheric particles from organic vapours, *Nature*, 416, 497-498, 2002.
- Stolzenburg, M. R., McMurry, P. H., Sakurai, H., Smith, J. N., Mauldin, R. L. III, Eisele, F. L. and Clement, Ch. F.: Growth rates of freshly nucleated atmospheric particles in Atlanta, *J. Geophys. Res.*, 110, D22S05, 2005.
- Young, L. H., Benson, D. R., Kameel, F. R., Pierce, J. R., Junninen, H., Kulmala, M., Lee, S.-H.: Laboratory studies of H₂SO₄/H₂O binary homogenous nucleation from the SO₂+OH reaction: evaluation of the experimental setup and preliminary results, *Atmos. Chem. Phys.*, 8, 4997-5016, 2008.
- Yue, D. L., Hu, M., Zhang, R. Y., Wang, Z. B., Zheng, J., Wu, Z. J., Wiedensohler, A., He, L. Y., Huang, X. F. and Zhu, T.: The role of sulfuric acid in new particle formation and growth in the mega-city of Beijing, *Atmos. Chem. Phys.*, 10, 4953-4960, 2010.

ROZPOZNÁVÁNÍ ZDROJŮ ORGANICKÉHO AEROSOLU POMOCÍ ROZŠÍŘENÉ FAKTOROVÉ ANALÝZY

Otakar MAKEŠ¹, Petr VODIČKA¹, Jaroslav SCHWARZ¹, Francesco CANONACO², André PREVOT²

¹Oddělení aerosolových studií, Ústav chemických procesů AV ČR, v.v.i., Praha, makes@icpf.cas.cz

²Paul Scherrer Institute, Laboratory of Atmospheric Chemistry, CH-5232, Villigen PSI,
Switzerland

Klíčová slova: Organický aerosol, AMS, PMF, ME-2

SUMMARY

Real-time measurement of submicron aerosol was performed at Prague – Suchdol site (Czech Republic) during six weeks in June and July 2012. Organic aerosol data obtained from measurement by C-ToF AMS were deconvoluted using the Multilinear Engine (ME-2) algorithm (Paatero, 1999) and analyzed with the newly developed GUI provided by Paul Scherrer Institute (Canonaco *et al.* in prep.). During the analysis, we obtained four factor solution which explains more than 95% of the variance. These four factors, related to four aerosol sources, were fixed by the ME-2 model: Hydrocarbon-like organic aerosol (HOA) factor related to the road traffic, biomass burning organic aerosol (BBOA) factor, and two kinds of oxygenated organic aerosol factors (LV-OOA and SV-OOA). LV-OOA factor is the most frequently interpreted as an aged aerosol with low volatility. On the contrary, diurnal patterns of SV-OOA factor exhibit maxima at night and high anti-correlation with temperature. Therefore it can be assumed that SV-OOA factor represents a volatile fraction of OOA.

ÚVOD

Organický aerosol (OA) patří mezi hlavní typy aerosolu běžně se v atmosféře vyskytujících. OA může mít v čase i v prostoru velmi rozdílné složení a může pocházet z mnoha různých zdrojů přirozeného i antropogenního původu. Proto se v současné době řada vědeckých skupin soustřeďuje na dělení OA do složek podle způsobu jejich vzniku. V rámci těchto složek lze pak předpokládat podobné chemické složení.

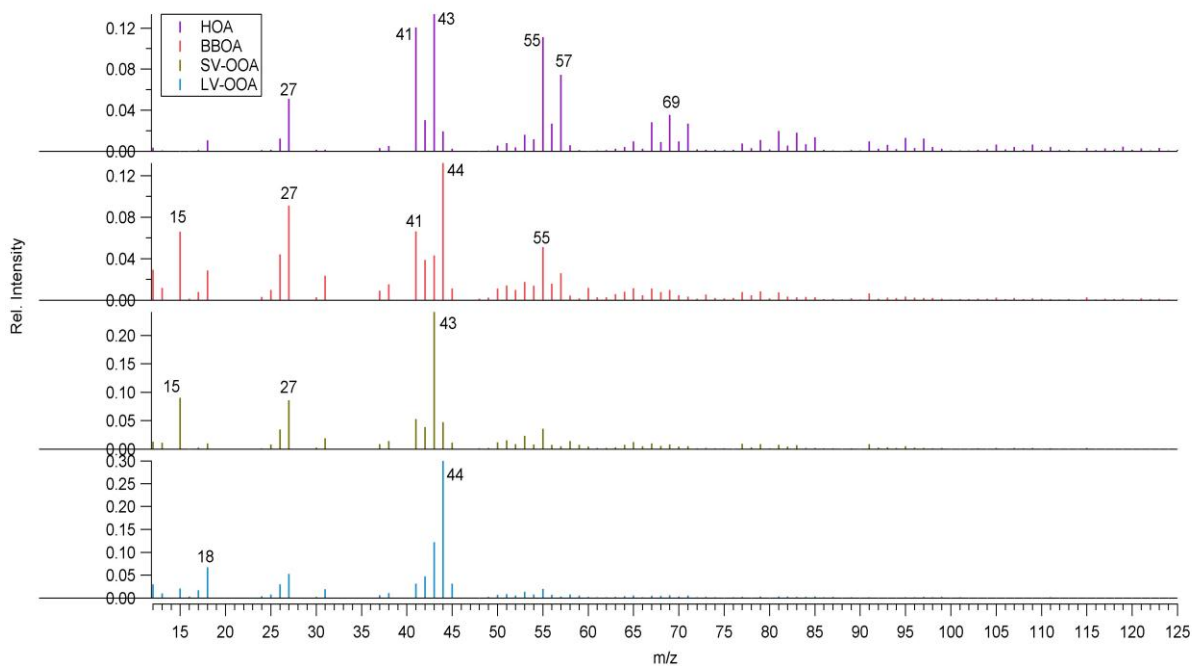
V průběhu šesti týdnů června a července 2012 proběhla v Praze v Suchdole měřící kampaň zaměřená na charakterizaci atmosférického aerosolu v reálném čase. Pomocí aerosolového hmotnostního spektrometru (C-ToF AMS, Aerodyne) byla získána data s vysokým časovým rozlišením (1 min) obsahující informace o velikostním i chemickém složení aerosolových částic menších než 1 μm . Získaná data popisující organickou složku aerosolu byla zpracována pomocí Multilinear Engine (ME-2) algoritmu (Paatero, 1999) a analyzována nově vyvinutým rozhraním poskytovaným Paul Scherrer Institutem (PSI) (Canonaco *et al.*, In prep.). V tomto abstraktu jsou prezentovány předběžné výsledky této analýzy.

VÝSLEDKY

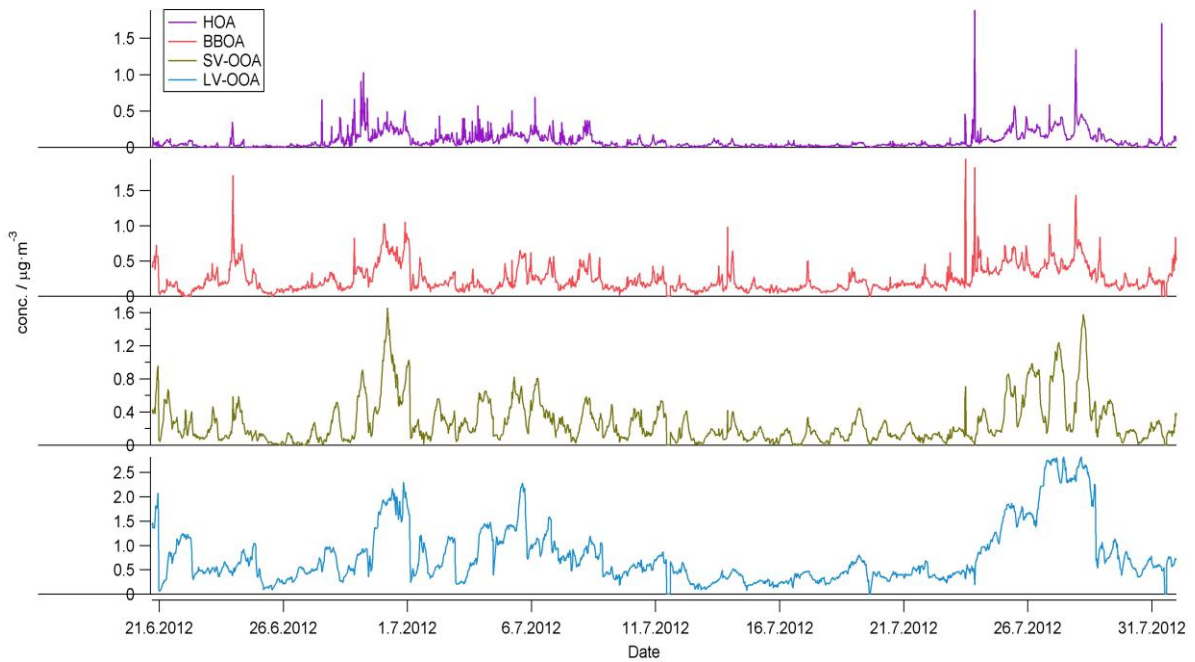
Prvním krokem, po standardním vyčištění a přípravě vstupních datových matic, bylo provedení faktorové analýzy metodou PMF (positive matrix factorization) na datech organického aerosolu (OA) získaných z AMS. Z výsledků této analýzy vyplynulo, že mezi pravděpodobné hlavní zdroje OA patří neoxidované organické aerosoly (HOA), oxidované organické aerosoly (OOA) a aerosoly vznikající při pálení biomasy (BBOA). Identifikované PMF faktory (faktorové profily) byly porovnávány s aerosolovými i plynnými traccery (např: NO, O₃, CO) z ostatních přístrojů zapojených do měřící kampaně.

Ve druhém kroku byly PMF faktory porovnány s referenčními hmotovými spektry typickými pro jednotlivé typy aerosolu a analyzovány pomocí Chemical Mass Balance (CMB) metody. Z CMB analýzy bylo zjištěno, že čtyřfaktorové řešení získané z PMF vysvětluje více než 95% rozptylu analyzovaných dat.

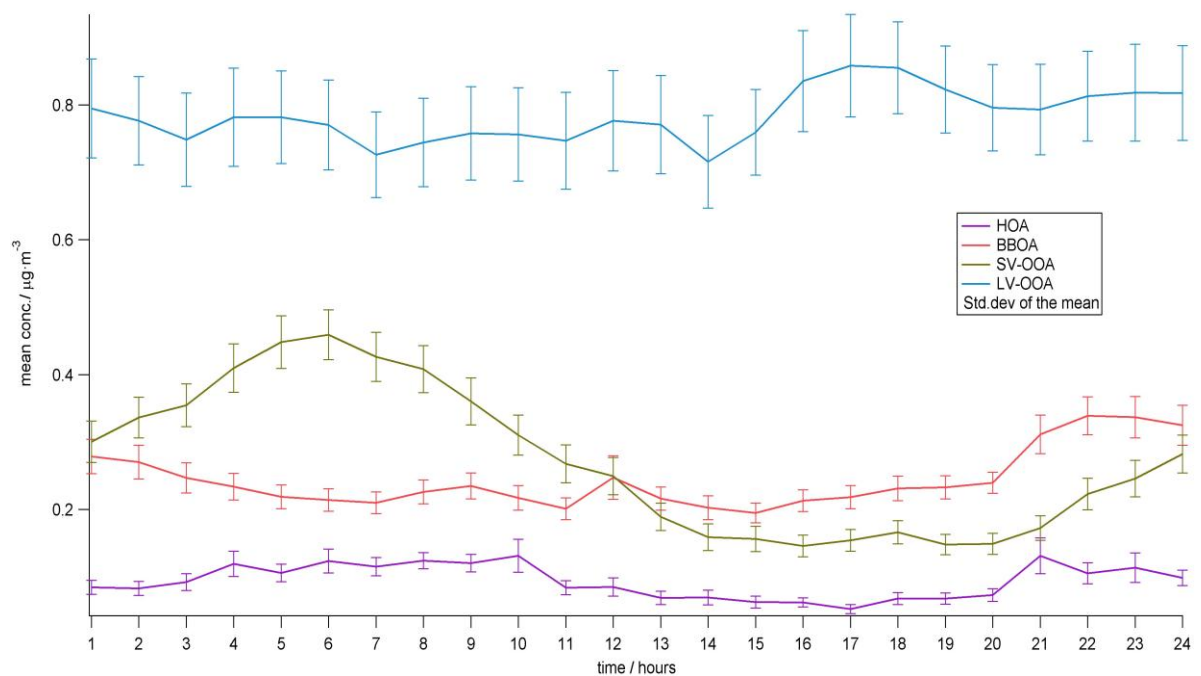
V dalším kroku lze uplatnit na řešení získané pomocí PMF a CMB přístupů techniky, které omezují rotaci řešení. V tomto případě byla na čtyřfaktorové řešení použita metoda *a*-value (Lanz *et al.* 2007), která může být považována za kombinaci přístupů PMF a CMB. Každému ze čtyř faktorů byla přiřazena hodnota (*a*-value) a externí faktorový profil (referenční spektrum typické pro určitý způsob vzniku aerosolu). Hodnota *a*-value určuje rozsah, ve kterém se smí faktorový profil řešení (vstupní) lišit od zadaného externího faktorového profilu (výstupní). ME-2 modelem byly identifikovány tyto čtyři faktory: HOA faktor (*a*-val = 0,3) související převážně s emisemi z automobilové dopravy, BBOA faktor (*a*-val = 0,5) a dva typy oxidovaných organických aerosolů (LV-OOA a SV-OOA). LV-OOA (low-volatile, *a*-val = 0,9) bývá nejčastěji interpretován jako aerosol se stářím minimálně v řádu hodin s nízkou těkavostí. Naproti tomu denní trendy SV-OOA (semi-volatile, *a*-val = 0,9) vykazují maxima v nočních hodinách a vysokou zápornou korelaci s teplotou. Proto můžeme předpokládat, že SV-OOA faktor reprezentuje těkavou složku OOA.



Obr. 1: Hmotnostní spektra nalezených faktorových profilů



Obr. 2: Příspěvy jednotlivých faktorů ke hmotnostní koncentraci v čase



Obr. 3: Příspěvek jednotlivých faktorů ke hmotnostní koncentraci v průběhu dne

DISKUSE, ZÁVĚR

Během letní měřicí kampaně na pražské pozad'ové stanici na Suchdole byly pomocí C-ToF AMS změřeny hmotnostní koncentrace organického aerosolu. Tato data byla poté analyzována metodou ME-2. Předběžné výsledky analýzy naznačují, že jsou přítomny oba typy oxidovaných atmosférických aerosolů (LV-OOA, SV-OOA), které byly zjištěny i dalšími vědeckými skupinami v rámci Evropy. Překvapivě nízká je koncentrace HOA, která neodpovídá velkoměstské automobilové dopravě. Vysvětlením může být, že skrze Suchdol ani v jeho blízkém okolí nevede žádná silnice s hustým provozem a aerosol ze vzdálenějších zdrojů cestou částečně zoxiduje. Tyto předběžné výsledky budou dále ověřovány, zejména porovnáním s dalšími plynnými tracery. Také bude podrobně zkoumáno řešení s pěti faktory.

PODĚKOVÁNÍ

Autoři práce děkují za podporu grantu GA ČR P209/11/1342

LITERATURA

- Canonaco F., et al. A newly developed interface for analyzing generalized Multilinear engine (ME-2) results: An example on aerosol mass spectrometer data over several months, in prep.
- Lanz VA, et al. Source apportionment of submicron organic aerosols at an urban site by factor analytical modeling of aerosol mass spectra. *Atmos Chem Phys*. 2007; 7:1503–1522.
- Paatero, P. The multilinear engine – a table-driven least squares program for solving multilinear problems, including the n-way parallel factor analysis model. *J Comput Graph Stat*. 1999;8:854–888.