

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

25. – 26. října 2016, Mikulov

**PROCEEDINGS OF 17TH ANNUAL CONFERENCE
OF THE CZECH AEROSOL SOCIETY**

25th – 26th October 2016, Mikulov



Vydala Česká aerosolová společnost
Published by the Czech Aerosol Society
Editor: Ludmila Mašková
ISBN: 978-80-86186-85-6

OBSAH – CONTENT

OBSAH – CONTENT	3
PROGRAM	5
SPONZOŘI – SPONSORS.....	8
ÚVOD – INTRODUCTION	9
ON USAGE OF SIZE SEGREGATED PARTICLE NUMBER CONCENTRATION TO GUESS THE ORIGIN OF PM_{2.5} AT THE RURAL BACKGROUND SITE KOŠETICE.....	11
Jaroslav SCHWARZ, Michael CUSACK, Jindřich KARBAN, Eva CHALUPNÍČKOVÁ, Vladimír HAVRÁNEK, Jiří SMOLÍK, Vladimír ŽDÍMAL	
COMPARISON OF ATMOSPHERIC AEROSOL VOLATILITY AT A SUBURBAN AND RURAL MEASUREMENT SITE	13
Lucie KUBELOVÁ, Petr VODIČKA, Jaroslav SCHWARZ, Otakar MAKEŠ, Vladimír ŽDÍMAL	
CHARACTERIZATION OF SUBMICRON AEROSOL IN PRAGUE BY SOURCE APPORTIONMENT ANALYSIS OF COMBINED AMS DATA	15
Otakar MAKEŠ, Petr VODIČKA, Jaroslav SCHWARZ, Vladimír ŽDÍMAL	
AEROSOL SOURCE APPORTIONMENT WITH POSITIVE MATRIX FACTORISATION OF BOTH PARTICLE NUMBER SIZE DISTRIBUTION AND CHEMICAL COMPOSITION.....	17
Cecilia LEONI, Petra POKORNÁ, Jan HOVORKA	
VÝZKUMNÁ INFRASTRUKTURA ACTRIS-CZ	21
Adéla HOLUBOVÁ ŠMEJKALOVÁ, Vladimír ŽDÍMAL, Milan VÁŇA, Jana KLÁNOVÁ, Alice DVORSKÁ	
DYNAMIKA VERTIKÁLNÍHO PROFILU VELIKOSTNÍCH DISTRIBUCÍ NANOČÁSTIC AEROSOLU V MEZNÍ VRSTVĚ MĚSTSKÉHO OVZDUŠÍ: PŘÍPADOVÁ STUDIE ZE ŠVERMOVA	23
Jan HOVORKA, Nikola KUŽELOVÁ, Cecilia LEONI, Jan BENDL, Oliver F.BISHOF	
TEMPERATURE AND RELATIVE HUMIDITY VERTICAL PROFILES WITHIN PLANETARY BOUNDARY LAYER IN WINTER URBAN AIRSHED.....	25
Jan BENDL, Jan HOVORKA, Cecilia LEONI, Miroslav KLÁN	
CHARAKTERIZACE ORGANICKÝCH SLOUČENIN V PM₁ AEROSOLU V Kladně V ZIMNÍM OBDOBÍ 2016.....	29
Kamil KRŮMAL, Pavel MIKUŠKA, Zbyněk VEČEŘA	
KONCENTRÁCIE A CHEMICKÉ ZLOŽENIE TUHÝCH ČASTÍC PRODUKOVANÝCH Z POVRCHU ASFALTOVÝCH ZMESÍ	33
Daša FULLOVÁ, Daniela ĎURČANSKÁ, Dušan JANDAČKA	
I/O AEROSOL IN A KINDERGARTEN – CASE STUDY	39
Jakub ONDRÁČEK, Nicholas TALBOT, Michael CUSACK, Petr VODIČKA, Vladimír ŽDÍMAL, Jaroslav SCHWARZ	
AMMONIA AND AMMONIUM NITRATE IN ARCHIVES.....	43
Ludmila MAŠKOVÁ, Jiří SMOLÍK, Michal ĎUROVIČ, Magda SOUČKOVÁ	
SPATIALLY AND TEMPORALLY DETAILED INDOOR AND OUTDOOR WOODSMOKE DETECTION.....	47
Naděžda ZÍKOVÁ, Philip K. HOPKE, David C. CHALUPA, David Q. RICH, Andrea FERRO	
VÝSLEDKY MĚŘENÍ PROFESIONÁLNÍ EXPOZICE POLETAVÝM AEROSOLŮM V PRACOVNÍM OVZDUŠÍ	49
Šárka BERNATÍKOVÁ, Lucie MASLÁKOVÁ, Radka PŘICHYSTALOVÁ	

KONCENTRACE PM_x NA VYBRANÝCH PRACOVIŠTÍCH POVRCHOVÉHO LOMU NA HNĚDÉ UHLÍ	51
Barbora BASSLEROVÁ, Jan HOVORKA	
PROPERTIES OF AEROSOL PRODUCED BY LASER ABLATION OF STANDARD MATERIALS FOR ICP-MS ANALYSIS	55
Markéta HOLÁ, Hana NOVÁKOVÁ, Jakub ONDRÁČEK, Michal VOJTÍŠEK, Viktor KANICKÝ	
VLIV TYPU KOTLE, VÝKONU KOTLE A SPALOVANÉHO PALIVA NA EMISNÍ FAKTORY PLYNNÝCH A TUHÝCH ZNEČIŠŤUJÍCÍCH LÁTEK	59
Kamil KRPEC, Jiří HORÁK, Vendula LACIOK, František HOPAN	
FILTRAČNÍ ÚČINNOST MEMBRÁN NA BÁZI DUTÝCH VLÁKEN PŘI ODSTRAŇOVÁNÍ ČÁSTIC ZE VZDUCHU	65
Pavel BULEJKO, Tomáš SVĚRÁK, Mirko DOHNAL, Jiří POSPÍŠIL, Ondřej KRIŠTOF, Pavel KEJÍK, Josef KALIVODA	
ANALÝZA ZDRAVOTNÍCH RIZIK PM₁₀ A PM_{2,5} V LOKALITÁCH MĚSTA BRNA	69
Pavel BULEJKO, Vladimír ADAMEC, Barbora SCHÜLLEROVÁ, Kristýna HRABOVÁ, Robert SKEŘIL	
KONTINUÁLNÍ ODBĚR ATMOSFÉRICKÉHO AEROSOLU PRO STANOVENÍ POČETNÍ KONCENTRACE AZBESTOVÝCH VLÁKEN VE VENKOVNÍM OVZDUŠÍ NA PLZEŇSKU	73
Miroslav KLÁN, Petra POKORNÁ, Jan HOVORKA	
ZVÝŠENÍ ÚČINNOSTI KONTINUÁLNÍHO AEROSOLOVÉHO VZORKOVAČE	75
Pavel MIKUŠKA, Lukáš ČAPKA, Zbyněk VEČEŘA	
DOPAD DNE BEZ AUT NA NÁRODNÍ TRŽDĚ NA KONCENTRACE ČÁSTIC V OVZDUŠÍ	77
Michal VOJTÍŠEK	
CHARAKTERIZACE (NANO)ČÁSTIC PRODUKOVANÝCH DOPRAVOU	81
Roman LIČBINSKÝ, Jitka HEGROVÁ, Stefan TANDA, Walter GOESSLER	
PARAMETERIZATION OF PM₁₀ CONCENTRATION CHANGES AFTER PRECIPITATION OF RAIN AND SNOW	83
Tomasz OLSZOWSKI	
SINGLE PARTICLE ANALYSIS OF SIZE-SEGREGATED AEROSOL IN PRAGUE CITY CENTER	89
Soňa MARVANOVÁ, Radim SKOUPÝ, Pavel KULICH, Jan BENDL, Jan HOVORKA, Miroslav MACHALA	
GENERATION OF NPS FOR EXPOSURE EXPERIMENTS FROM COPPER ACETYLACETONATE	95
Pavel MORAVEC, Jaroslav SCHWARZ, Petr VODIČKA, Jaroslav KUPČÍK, Jaroslav ŠVEHLA	
STANOVENÍ VELIKOSTNÍ DISTRIBUCE RADIOAKTIVNÍCH AEROSOLOVÝCH ČÁSTIC	101
Petr P.S. OTÁHAL, Ivo BURIAN, Jakub ONDRÁČEK, Vladimír ŽDÍMAL, Robert F. HOLUB	
OPTICAL PARTICLE COUNTER CALIBRATION AND RESEARCH ON LIGHT SCATTERING BY PARTICLES AT CZECH METROLOGY INSTITUTE	103
Jiří ŠPERKA, Václav HORTVÍK, Radek ŠLESINGER, Miroslav VALTR, Petr Klapetek	
CALIBRATION AND EXACT CHARACTERIZATION OF AEROSOL DEPOSIT COLLECTED BY SDI IMPACTOR	105
Vladimír HAVRÁNEK	
PRÍSPEVOK K HODNOTENIU RIZIKA POŠKODENIA ZDRAVIA PRI EXPOZÍCII ULTRAJEMNÝM ČASTÍCIAM V HYGIENICKEJ PRAXI	107
Martin FRIČ, Marián SCHWARZ, Miroslav DADO	

PROGRAM

ÚTERÝ – TUESDAY 25.10.2016	
DOPOLEDNE – MORNING	
8:30 – 9:00 Registrace – Registration	
9:00 Zahájení konference – Opening of the conference	
9:15	ON USAGE OF SIZE SEGREGATED PARTICLE NUMBER CONCENTRATION TO GUESS THE ORIGIN OF PM2.5 AT THE RURAL BACKGROUND SITE KOŠETICE Jaroslav SCHWARZ, Michael CUSACK, Jindřich KARBAN, Eva CHALUPNÍČKOVÁ, Vladimír HAVRÁNEK, Jiří SMOLÍK, Vladimír ŽDÍMAL
9:30	COMPARISON OF ATMOSPHERIC AEROSOL VOLATILITY AT A SUBURBAN AND RURAL MEASUREMENT SITE Lucie KUBELOVÁ, Petr VODIČKA, Jaroslav SCHWARZ, Otakar MAKEŠ, Vladimír ŽDÍMAL
9:45	CHARACTERIZATION OF SUBMICRON AEROSOL IN PRAGUE BY SOURCE APPORTIONMENT ANALYSIS OF COMBINED AMS DATA Otakar MAKEŠ, Petr VODIČKA, Jaroslav SCHWARZ, Vladimír ŽDÍMAL
10:00	AEROSOL SOURCE APPORTIONMENT WITH POSITIVE MATRIX FACTORISATION OF BOTH PARTICLE NUMBER SIZE DISTRIBUTION AND CHEMICAL COMPOSITION Cecilia LEONI, Petra POKORNÁ, Jan HOVORKA
10:15	VÝZKUMNÁ INFRASTRUKTURA ACTRIS-CZ Adéla HOLUBOVÁ ŠMEJKALOVÁ, Vladimír ŽDÍMAL, Milan VÁŇA, Jana KLÁNOVÁ, Alice DVORSKÁ
10:30 Přestávka – Break	
11:00	DYNAMIKA VERTIKÁLNÍHO PROFILU VELIKOSTNÍCH DISTRIBUCÍ NANOČÁSTIC AEROSOLU V MEZNÍ VRSTVĚ MĚSTSKÉHO OVZDUŠÍ: PŘÍPADOVÁ STUDIE ZE ŠVERMOVA Jan HOVORKA, Nikola KUŽELOVÁ, Cecilia LEONI, Jan BENDL, Oliver F.BISHOF
11:15	TEMPERATURE AND RELATIVE HUMIDITY VERTICAL PROFILES WITHIN PLANETARY BOUNDARY LAYER IN WINTER URBAN AIRSHED Jan BENDL, Jan HOVORKA, Cecilia LEONI, Miroslav KLÁN
11:30	CHARAKTERIZACE ORGANICKÝCH SLOUČENIN V PM1 AEROSOLU V KLDNĚ V ZIMNÍM OBDOBÍ 2016 Kamil KŘŮMAL, Pavel MIKUŠKA, Zbyněk VEČEŘA
11:45	KONCENTRÁCIE A CHEMICKÉ ZLOŽENIE TUHÝCH ČASTÍC PRODUKOVANÝCH Z POVRCHU ASFALTOVÝCH ZMESÍ Daša FULLOVÁ, Daniela ĎURČANSKÁ, Dušan JANDAČKA
12:00 Oběd – Lunch	

ÚTERÝ – TUESDAY 25.10.2016 ODPOLEDNE – AFTERNOON	
13:30	I/O AEROSOL IN A KINDERGARTEN – CASE STUDY Jakub ONDRÁČEK, Nicholas TALBOT, Michael CUSACK, Petr VODIČKA, Vladimír ŽDÍMAL, Jaroslav SCHWARZ
13:45	AMMONIA AND AMMONIUM NITRATE IN ARCHIVES Ludmila MAŠKOVÁ, Jiří SMOLÍK, Michal ĎUROVIČ, Magda SOUČKOVÁ
14:00	SPATIALLY AND TEMPORALLY DETAILED INDOOR AND OUTDOOR WOODSMOKE DETECTION Naděžda ZÍKOVÁ, Philip K. HOPKE, David C. CHALUPA, David Q. RICH, Andrea FERRO
14:15	VÝSLEDKY MĚŘENÍ PROFESIONÁLNÍ EXPOZICE POLETAVÝM AEROSOLŮM V PRACOVNÍM OVZDUŠÍ Šárka BERNATÍKOVÁ, Lucie MASLÁKOVÁ, Radka PŘICHYSTALOVÁ
14:30	KONCENTRACE PM_x NA VYBRANÝCH PRACOVNÍCH POVRCHOVÉHO LOMU NA HNĚDÉ UHLÍ Barbora BASSLEROVÁ, Jan HOVORKA
14:45	ČAS ČLENSKÁ SCHŮZE
15:15 Přestávka – Break	
15:45	PROPERTIES OF AEROSOL PRODUCED BY LASER ABLATION OF STANDARD MATERIALS FOR ICP-MS ANALYSIS Markéta HOLÁ, Hana NOVÁKOVÁ, Jakub ONDRÁČEK, Michal VOJTÍŠEK, Viktor KANICKÝ
16:00	VLIV TYPU KOTLE, VÝKONU KOTLE A SPALOVANÉHO PALIVA NA EMISNÍ FAKTORY PLYNNÝCH A TUHÝCH ZNEČIŠŤUJÍCÍCH LÁTEK Kamil KRPEC, Jiří HORÁK, Vendula LACIOK, František HOPAN
16:15	FILTRAČNÍ ÚČINNOST MEMBRÁN NA BÁZI DUTÝCH VLÁKEN PŘI ODSTRAŇOVÁNÍ ČÁSTIC ZE VZDUCHU Pavel BULEJKO, Tomáš SVĚRÁK, Mirko DOHNAL, Jiří POSPÍŠIL, Ondřej KRIŠTOF, Pavel KEJÍK, Josef KALIVODA
16:30	KONTINUÁLNÍ ODBĚR ATMOSFÉRIKÉHO AEROSOLU PRO STANOVENÍ POČETNÍ KONCENTRACE AZBESTOVÝCH VLÁKEN VE VENKOVNÍM OVZDUŠÍ NA PLZEŇSKU Miroslav KLÁN, Petra POKORNÁ, Jan HOVORKA
18:00 Společenský večer – Conference dinner	

STŘEDA – WEDNESDAY 26.10.2016	
9:00	ZVÝŠENÍ ÚČINNOSTI KONTINUÁLNÍHO AEROSOLOVÉHO VZORKOVAČE Pavel MIKUŠKA, Lukáš ČAPKA, Zbyněk VEČEŘA
9:15	DOPAD DNE BEZ AUT NA NÁRODNÍ TRŽDĚ NA KONCENTRACE ČÁSTIC V OVZDUŠÍ Michal VOJTÍŠEK
9:30	CHARAKTERIZACE (NANO)ČÁSTIC PRODUKOVANÝCH DOPRAVOU Roman LIČBINSKÝ, Jitka HEGROVÁ, Stefan TANDA, Walter GOESSLER
9:45	PARAMETERIZATION OF PM10 CONCENTRATION CHANGES AFTER PRECIPITATION OF RAIN AND SNOW Tomasz OLSZOWSKI
10:00	SINGLE PARTICLE ANALYSIS OF SIZE-SEGREGATED AEROSOL IN PRAGUE CITY CENTER Soňa MARVANOVÁ, Radim SKOUPÝ, Pavel KULICH, Jan BENDL, Jan HOVORKA, Miroslav MACHALA
10:15 Přestávka - Break	
10:45	GENERATION OF NPS FOR EXPOSURE EXPERIMENTS FROM COPPER ACETYLACETONATE Pavel MORAVEC, Jaroslav SCHWARZ, Petr VODIČKA, Jaroslav KUPČÍK, Jaroslav ŠVEHLA
11:00	STANOVENÍ VELIKOSTNÍ DISTRIBUCE RADIOAKTIVNÍCH AEROSOLOVÝCH ČÁSTIC Petr P.S. OTÁHAL, Ivo BURIAN, Jakub ONDRÁČEK, Vladimír ŽDÍMAL, Robert F. HOLUB
11:15	OPTICAL PARTICLE COUNTER CALIBRATION AND RESEARCH ON LIGHT SCATTERING BY PARTICLES AT CZECH METROLOGY INSTITUTE Jiří ŠPERKA, Václav HORTVÍK, Radek ŠLESINGER, Miroslav VALTR, Petr K LAPETEK
11:30	CALIBRATION AND EXACT CHARACTERIZATION OF AEROSOL DEPOSIT COLECTED BY SDI IMPACTOR Vladimír HAVRÁNEK
11:45	PRÍSPEVOK K HODNOTENIU RIZIKA POŠKODENIA ZDRAVIA PRI EXPOZÍCII ULTRAJEMNÝM ČASTÍCIAM V HYGIENICKEJ PRAXI Martin FRIČ, Marián SCHWARZ, Miroslav DADO
12:00	VYHLÁŠENÍ VÝSLEDKŮ SOUTĚŽE O NEJLEPŠÍ PŘEDNÁŠKU MLADÉHO VĚDCE
12:10 Zakončení konference – End of the conference	
12:20 Oběd - Lunch	

SPONZOŘI – SPONSORS

 **ECM ECO Monitoring**

We measure it. 

Excellence in Particle Measurements

www.dekati.com

www.biowell.sk

ÚVOD – INTRODUCTION

Vážené kolegyně, vážení kolegové,

Letošní již sedmnáctý ročník Výroční konference České aerosolové společnosti se koná díky iniciativě našich moravských kolegů v Mikulově. S potěšením musím konstatovat, že tato konference je s dvaceti devíti příspěvky historicky největší. Témata zahrnují chování aerosolů ve vnějším i vnitřním prostředí, jejich složení a identifikaci zdrojů, tak i stále populárnější nanočástice.

Tradiční byla hojná aktivní účast našich členů na Evropské aerosolové konferenci, která se letos konala ve starobylém francouzském městě Tours. Tentokrát jsme bohužel zapomněli na skupinové foto, které bývá nedílnou součástí tohoto sborníku. Určitě to napravíme příští rok v Curychu.

Od letošního roku se Česká aerosolová společnost rozhodla finančně podpořit ty mladší kolegyně a kolegy, kteří se rozhodnou prezentovat svůj příspěvek na mezinárodní konferenci formou přednášky. V roce 2016 tuto formu podpory zatím využily dvě odvážné kolegyně, Cecilia Leoni a Petra Pokorná, kterým tímto blahopřeji.

Již tradiční je také podpora naší konference firmou ECM ECO Monitoring. Velmi mne těší, že letos přibyli další dva sponzoři, a to firmy Testo a Dekati. Novinkou letošního roku je také soutěž o nejlepší přednášku mladého vědce podpořená firmou Dekati. Všem našim sponzorům bych tímto chtěl upřímně poděkovat.

Těším se na setkání s Vámi v Mikulově ☺

V Praze dne 5.10.2016

Vladimír Ždímal

Předseda ČAS

ON USAGE OF SIZE SEGREGATED PARTICLE NUMBER CONCENTRATION TO GUESS THE ORIGIN OF PM_{2.5} AT THE RURAL BACKGROUND SITE KOŠETICE

Jaroslav SCHWARZ¹, Michael CUSACK¹, Jindřich KARBAN¹, Eva CHALUPNÍČKOVÁ²,
Vladimír HAVRÁNEK³, Jiří SMOLÍK¹, Vladimír ŽDÍMAL¹

¹Institute of Chemical Process Fundamentals CAS, Prague, Czechia, schwarz@icpf.cas.cz

²Czech Hydrometeorological Institute, Prague, Czechia, chalup@chmi.cz

³Nuclear Physics Institute, Řež at Prague, Czechia, havranek@ujf.cas.cz

Keywords: PM_{2.5}, Chemical composition, Number concentration

INTRODUCTION

Rural background studies serve mainly to assess the long-range transport influence and long-term trends. However, it is difficult to find a place with no influence of local sources. This is also the case of Košetice observatory having three small settlements within two km from the observatory. Therefore we attempted to analyze if the influence of these or other nearby sources can be seen in our data on PM_{2.5} chemical composition. Besides other possibilities like specific ratios of various gaseous compounds we concentrated on using size resolved number concentration data because of their dynamics that leads in general into particle growth until they reach accumulation mode. Several similar studies (e.g. Cusack et al. 2013) were performed during recent years.

EXPERIMENTAL SETUP

PM_{2.5} chemical composition was measured using two parallel samplers equipped with PM_{2.5} sampling heads. Double 47 mm in diameter quartz fibre filters were used in one sampler while TEFLO (47 mm in diam., 2 µm porosity) was used in the other one. 24 hour sampling was done every 6th day from February 2009 till March 2010 leading to 70 sampling days in total. The quartz fiber filters were analyzed for water soluble ions using IC, for EC and OC using TOT method, and for levoglucosan using GC-MS. The TEFLO filters were analyzed using PIXE for elemental composition. Number size distributions were obtained with 5-min time resolution in parallel using SMPS that measured within EUSAAR project. Average concentrations for each sampling day were calculated in 6 size fractions: 10-25 nm, 25-50 nm, 50-80 nm, 80-150 nm, 150-300 nm, and 300-800 nm. Correlation matrix was provided using Spearman correlation coefficients for all analyzed compounds and number concentrations in each fraction. Besides the correlations for the whole period, correlation analysis was carried out also separately for cold and warm period of the year.

RESULTS AND CONCLUSIONS

Correlations of individual analyzed species were quite common. PM_{2.5} highly correlated with ammonium (Spearman correlation coefficient $r=0.90$), sulphate (0.81), and OC (0.82). An influence of industry or coal combustion can be deduced from its correlation with Zn (0.89) and Pb (0.78) (Pacyna et al. 2007). Correlation of PM_{2.5} with K (0.84) supports the influence of biomass combustion.

While correlations for the cold period were similar to overall correlations (PM2.5 correlated with sulphate (0.84), ammonium (0.84), OC (0.86), Zn (0.90), Pb (0.72), and K (0.86)), the warmer season correlations were partially different. Species that may be connected with industrial sources had similar correlation with PM2.5 as for the whole period (sulphates (0.94), ammonium (0.94), Pb (0.83), and Zn (0.76)), whereas correlations of others, such as OC, were much lower.

Correlations between PM2.5 and chemical species with number concentration of particles in individual size fractions also differed between cold and warm period of the year. During cold part of the year PM2.5 correlated highly with number concentration of particles between 300-800 nm (N300-800; $r= 0.98$), but also with N150-300 (0.92) and N80-150 (0.83). In contrast, during the warm period PM2.5 correlated highly only with particle number concentration of N300-800 (0.85). The correlation obtained for the next smaller particle size interval N150-300 was much lower (0.54). Such differences in correlations with particle number size distributions can provide us with information not only about particle sources but also about the aerosol age. The example described above suggests that PM2.5 aerosol mass is of mainly aged, long range transported or regional origin during warmer part of the year, i.e. with little influence of local sources, whereas during the cold period we observed quite important influence of local aerosols.

Similar reasoning, based on correlations of individual chemical species with particle number concentrations in six size classes, lead us (Schwarz *et al.* 2016) to conclusion that the aged industrial and coal combustion sources form major part of PM2.5 aerosol at Košetice site during warmer period. Nevertheless, secondary organic aerosol could not be inferred directly from our data while some influence of biomass combustion was seen even in warm period.

On the other hand, although aged industrial and coal combustion sources remained significant in the cold period, biomass and wood combustion aerosol exhibited important role in PM2.5 as well, nevertheless being connected with more local sources. More data are needed to enable full PMF source apportionment analysis of PM2.5 at this site.

ACKNOWLEDGEMENT

This work was supported by the MEYS of the Czech Republic under grant No. LM2015037 (ACTRIS – participation of the Czech Republic).

REFERENCES

- Cusack, M., Perez, N., Pey, J., Alastuey, A., Querol, X. Source apportionment of fine PM and sub-micron particle number concentrations at a regional background site in the western Mediterranean: a 2.5 year study. *Atmos. Chem. Phys.*, 13(10), 5173–5187, (2013).
- Pacyna, E.G., Pacyna, J. M., Fudala, J., Strzelecka-Jastrzab, E., Hlawiczka, S., Panasiuk, D., Nitter, S., Pregger, T., Pfeiffer, H., Friedrich, R. Current and future emissions of selected heavy metals to the atmosphere from anthropogenic sources in Europe. *Atmos. Environ.*, 41(38), 8557–8566, (2007).
- Schwarz, J., Cusack, M., Karban, J., Chalupníčková, E., Havránek, V., Smolík, J., Ždímal, V. PM2.5 Chemical Composition at a Rural Background Site in Central Europe, Including Correlation and Air Mass Back Trajectory Analysis. *Atmos. Res.*, 176–177, 108–120, (2016).

COMPARISON OF ATMOSPHERIC AEROSOL VOLATILITY AT A SUBURBAN AND RURAL MEASUREMENT SITE

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

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

²Department of Environmental Studies, Faculty of Science, Charles University, Prague,
Czech Republic, kubelovl@natur.cuni.cz

Keywords: Atmospheric aerosols, AMS, PM1, Volatility

INTRODUCTION

One of the most important characteristics of atmospheric aerosols is their volatility. Volatility affects the formation, life time, and removal of aerosol particles (Huffman et al., 2009). Accurate description of volatility of atmospheric aerosols can lead to a better identification of their sources and it is also crucial for models incorporating condensation and aging of aerosols (Wu et al., 2009; Zhao et al., 2016). However, there is still a lack of knowledge regarding aerosol properties such as volatility especially in case of organic aerosols (Lee et al., 2010).

To increase our understanding of aerosols volatility, we have performed summer (21.8.-2.10.2012; 17.6.-18.8.2014) and winter (19.2.-28.5.2013; 9.1.-13.3.2014) measurement campaigns with a thermodenuder at a suburban site in Prague Suchdol and at a rural site Košetice, respectively.

EXPERIMENTAL SETUP

The following instruments were deployed during the summer and winter measurement campaigns with a thermodenuder: Compact Time-Of-Flight Aerosol Mass Spectrometer (C-ToF-AMS), Scanning Mobility Particle Sizer (SMPS), Filter Measurement Analyzed by Ion Chromatography (IC).

The collection efficiencies for the non-thermodenuded sample measured by the AMS during particular campaigns were determined by comparison of sulphate concentrations measured by the AMS and chemical analyses of PM1 filter samples taken in parallel. The resulting values are following: Suchdol Summer (PS) 0.36, Suchdol Winter (PW) 0.33, Košetice Summer (KS) 0.25*, Košetice Winter (KW) 0.14*.

* Uncorrected for sample dilution.

RESULTS

Figure 1 shows the ratio of thermodenuded and non-thermodenuded samples for particular campaigns. Sulphate was the least volatile compound during all campaigns, followed by ammonium, chloride, organics and nitrate - the most volatile compounds. The relatively lower volatility of nitrate in summer compared to winter is caused by higher average temperatures in summer leading to its evaporation prior to entering the sampling head. We have also studied the volatility in relationship to the origin of relevant air masses.

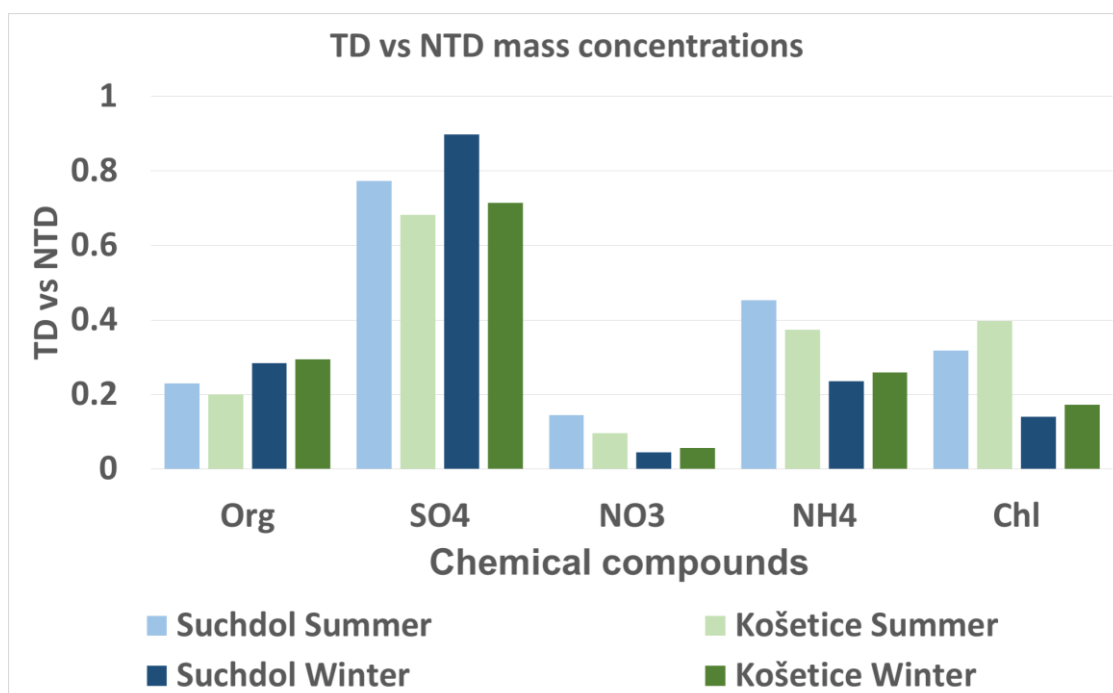


Fig. 1: Ratio of thermodenuded and non-thermodenuded mass concentrations measured by the AMS during particular campaigns

ACKNOWLEDGEMENT

This project has received funding from the European Union Horizon 2020 Research and In-novation Programme under Grant Agreement No. 654109, from the Czech Science Foundation under project No. CSF P209/11/1342 and also from the Ministry of Education, Youth and Sports under project Nr. LM2015037.

REFERENCES

- Huffman, J.A., Docherty, K.S., Mohr, C., Cubison, M.J., Ulbrich, I.M., Ziemann, P.J., Onasch, T.B., Jimenez, J.L. Chemically-resolved volatility measurements of organic aerosol from different sources. *Environ. Sci. Technol.*, 43, 5351–5357, (2009).
- Lee, B.H., Kostenidou, E., Hildebrandt, L., Riipinen, I., Engelhart, G.J., Mohr, C., Decarlo, P.F., Mihalopoulos, N., Prevot, A.S.H., Baltensperger, U., Pandis, S.N. Measurement of the ambient organic aerosol volatility distribution: Application during the Finokalia Aerosol Measurement Experiment (FAME-2008). *Atmos. Chem. Phys.*, 10, 12149–12160, (2010).
- Wu, Z., Poulain, L., Wehner, B., Wiedensohler, A., Herrmann, H., Characterization of the volatile fraction of laboratory-generated aerosol particles by thermodenuder-aerosol mass spectrometer coupling experiments. *J. Aerosol Sci.*, 40, 603–612, (2009).
- Zhao, B., Wang, S., Donahue, N.M., Jathar, S.H., Huang, X., Wu, W., Hao, J., Robinson, A.L. Quantifying the effect of organic aerosol aging and intermediate-volatility emissions on regional-scale aerosol pollution in China. *Sci. Rep.*, 6, 28815, (2016).

CHARACTERIZATION OF SUBMICRON AEROSOL IN PRAGUE BY SOURCE APPORTIONMENT ANALYSIS OF COMBINED AMS DATA

Otakar MAKEŠ^{1,2}, Petr VODIČKA¹, Jaroslav SCHWARZ¹, Vladimír ŽDÍMAL¹

¹The Institute of Chemical Process Fundamentals, CAS, Prague, Czech Republic,
makes@icpf.cas.cz

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

Keywords: Atmospheric aerosols, Chemical composition, AMS, PMF

INTRODUCTION

PM1 non-refractory chemical composition and concentration was measured by Aerodyne Compact Time-of-Flight Aerosol Mass Spectrometer (AMS) during two six weeks long summer and winter campaigns in 2012-2013. The retrieved highly time resolved data were analyzed using the SoFi graphical user interface that is developed by Paul Scherrer Institute (Canonaco et al., 2013) and is running under IGOR software (WaveMetrics).

DATA PROCESSING

Aerosol data and error matrixes were trimmed and averaged to 30 min intervals and analyzed by receptor modelling based on positive matrix factorization. In the first step only organic aerosol (OA) data were analyzed by both unconstrained and constrained technique using Multi-linear engine (ME-2) (Paatero, 1999). Four factor profiles were determined in both seasons. In summer season we identified hydrocarbon-like organic aerosol (HOA) from traffic, organic aerosol emitted by biomass burning (BBOA) and two secondary OA sources. These were semi-volatile oxygenated organic aerosol (SV-OOA) and low-volatile oxygenated organic aerosol (LV-OOA). In winter season we found the same four factors but with slightly different mass profiles. HOA traffic factor was probably mixed up with coal combustion from domestic heating and BBOA factor was influenced by wood burning in local stoves.

In the next step the OA data were merged with sulfates, nitrates, ammonium, chlorides and potassium data also obtained from AMS. These combined data matrixes were again analyzed by SoFi. There was an effort to find similar profiles as we found during the analysis of organic aerosol data.

RESULTS AND CONCLUSIONS

As a most promising result for summer campaign seems a five factors solution with two constrained factors. Factor HOA was constrained with rather high α -value = 0,3, because traffic aerosol from city center is already a bit changed when it reaches Suchdol site. SVOA factor was also constrained with α -value = 0,3. Other three factors remained unconstrained. LV-OOA factor consisted mainly from organics whereas two remaining factors sulfate combined with ammonium (SO₄+NH₄) and nitrate with ammonium (NO₃+NH₄) were mostly inorganic.

Five factors solution seems to be best fitting also for data from winter campaign. Constrained profiles were again HOA factor (α -val = 0,3) and BBOA factor (α -val = 0,3).

HOA factor was combined mainly with chlorides, sulfate and ammonium whereas BBOA factor is related mostly to potassium and partly also to nitrates. Like in summer LV-00A factor remained mostly organic and both inorganic factors SO_4+NH_4 and NO_3+NH_4 also remained almost unchanged. Both inorganic factor profiles were supplemented by rather low concentrations of partly oxidized organic aerosol.

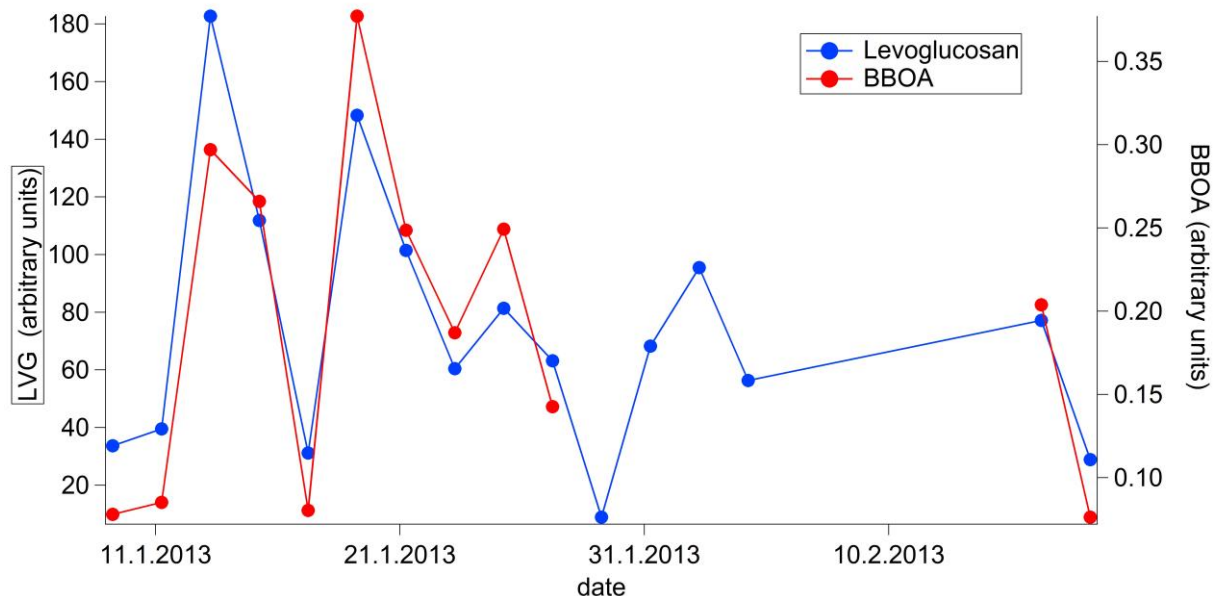


Fig. 1: Comparison of ratios of levoglucosan to total aerosol and BBOA factor to total aerosol during winter campaign.

ACKNOWLEDGEMENT

Financial support by the Czech Science Foundation (CSF P209/11/1342) and by the EU Horizon 2020 project (no. 654109) is gratefully appreciated.

REFERENCES

- Canonaco, F., et al. SoFi, an IGOR-based interface for the efficient use of the generalized multilinear engine (ME-2) for the source apportionment: ME-2 application to aerosol mass spectrometer data. *Atmos. Meas. Tech.* 6, 3649-3661, (2013).
- Paatero, P. The multilinear engine – a table-driven least squares program for solving multilinear problems, including the n-way parallel factor analysis model. *J Comput Graph Stat.*, 8, 854–888, (1999).

AEROSOL SOURCE APPORTIONMENT WITH POSITIVE MATRIX FACTORISATION OF BOTH PARTICLE NUMBER SIZE DISTRIBUTION AND CHEMICAL COMPOSITION

Cecilia LEONI, Petra POKORNÁ, Jan HOVORKA

Institute for Environmental Studies, Faculty of Science, Charles University, Prague,
leonic@natur.cuni.cz

Keywords: Source identification, EPA-PMF, Aerosol size distribution, Particle number concentration, Ultrafine particles

INTRODUCTION

Source apportionment of airborne particulate matter (PM) has assumed increasing importance in recent years. Such apportionments can serve as the basis to design effective strategies for reducing PM concentrations. There are several receptor model approaches of which factor analysis (FA) is the most frequently used to estimate the number and chemical profiles of the sources and their contributions to the receptor concentrations (Viana et al., 2008, Belis et al., 2013). Recent air quality studies use an advanced variant of the FA, Positive Matrix Factorization (PMF). Due to the dependence of the toxicity of particles on their chemical composition and size, recent source apportionment studies focus not only on chemical composition but on particle number distribution data as well (Kim et al., 2004, Zhou et al., 2004, 2005, Ogulei et al., 2007a, 2007b, Kasumba et al., 2009). Typically, sources of an important pollutant in urban atmosphere, ultrafine particles (UFPs), are not possible to resolve efficiently by source apportionment modelling based only on aerosol mass and chemical composition. By investigating particles in various size ranges, it is possible to identify more clearly and apportion the sources that contribute more to the particle number than to the particle mass (Vu et al., 2015). The two approaches appear to be complementary, as the analysis of the PM chemical composition data is able to distinguish components contributing to particle mass, whereas the particle number size distribution data set is more effective for identifying components making an appreciable contribution to particle number (Zhou et al., 2005, Beddows et al., 2015).

This study aims: to apply PMF to number size distribution data, to apportion the aerosol particle sources over size range of 14nm-10 μ m, to investigate the relationship between size distribution and composition data.

EXPERIMENTAL SETUP

A sampling campaign was carried out from the 5th of February to the 7th of March 2014, with an isothermal mobile station, at Ostrava Radvanice residential district. Five minute integrates of particle number concentration (PNC) and number size distribution (PNSD) data were recorded. Ultrafine, fine and coarse particle concentrations and size distributions were measured using a SMPS model 3936L25 (TSI Inc., size range: 14-723 nm) and an APS model 3321 (TSI Inc., size range 0.54-20 μ m). Davis Rotating-drum Uniform-size-cut Monitor – 8DRUM (DELTA Group UC-Davis) was used to collect particles in five size ranges from 0.09 to 1.15 μ m. Particles were collected on Mylar substrates lightly greased with ApiezonTM and the strips were analysed with an integration time of 2 hours (8DRUM) for 24 elements using synchrotron X-ray

fluorescence (S-XRF) in the Air Quality Research Center, University of California (UC-Davis). Additionally, 5-min. integrates gaseous components CO, SO₂, NO_x, O₃, CH₄ were measured with Horiba 360 series analysers. The meteorological parameters were wind speed/direction (WindSonic M, Gill), global radiation (Thies), ambient air temperature (Rotronic) and humidity (Commeter).

RESULTS AND CONCLUSION

The PMF analysis of 5-minutesd PNSD yielded an optimum four factors solution. The four factors have a predominant mode at nucleation, Aitken, accumulation, and coarse size range (Fig. 1) and they contribute to the total PNC by 43, 32, 20 and 5% respectively. Comparison of the four factor optimum solution with three, five and six factors was performed. All the solutions had nucleation mode and coarse mode factors in common. The three factors solution was discarded due to high number of residuals. When using five factors, an obscure factor with mode at 0.9 – 1.2 µm appeared, but its contribution to the total PNC was negligible. Using six factors, the accumulation mode factor split into two, with a noticeable correlation, leading to the conclusion that four factor solution is meaningful solution.

The modelling of mass concentration and chemical composition revealed five factors and their relative contributions: urban background 39%, biomass burning 27%, road dust 18%, iron production 9%, steel production/sintering 6%. The accumulation mode factor resolved with PNSD occurs with low wind speed or with north-easterly winds. The diurnal pattern suggests local domestic heating, but also reflects boundary layer dynamics. Long range transport cannot be excluded. The urban background factor, resolved using the chemical composition, has the same wind pattern. The factor associated with nucleation mode particles is related to south-westerly sector but also to low wind speed. It has a consistent diurnal pattern with morning and evening peak, suggesting traffic emission. Nevertheless, different combustion sources can emit nanoparticles, and association with this factor and gaseous pollutants is not always clear. The factor characterized by Aitken mode particles (diameter of 30-40 nm) is associated with south-westerly wind with higher speed, and the time series shows an association with CO and SO₂, indicating industrial plumes (Leoni et al., 2016) emitted by the metallurgy complex. The coarse particle factor is associated with high wind speed from the south-westerly sector, and no consistent day of the week pattern is observed. Also this factor can be associated to the large metallurgy complex located at south-west direction.

The comparison between the two analyses, one based upon chemical composition and the other based on PNSD, did not elucidate many components in common. The size range is not overlapping in the ultrafine (<90 nm) and in the coarse (>1.15 µm) portions. The two methods are rather complementary, and the PNSD modelling is important to apportion sources of ultrafine particles, which have little impact on particle mass but substantial impact on particle number. This study revealed an important industrial source contribution to the PNC (37%), but it was unable to make a clear separation of industrial and traffic sources within the nucleation mode particles factor.

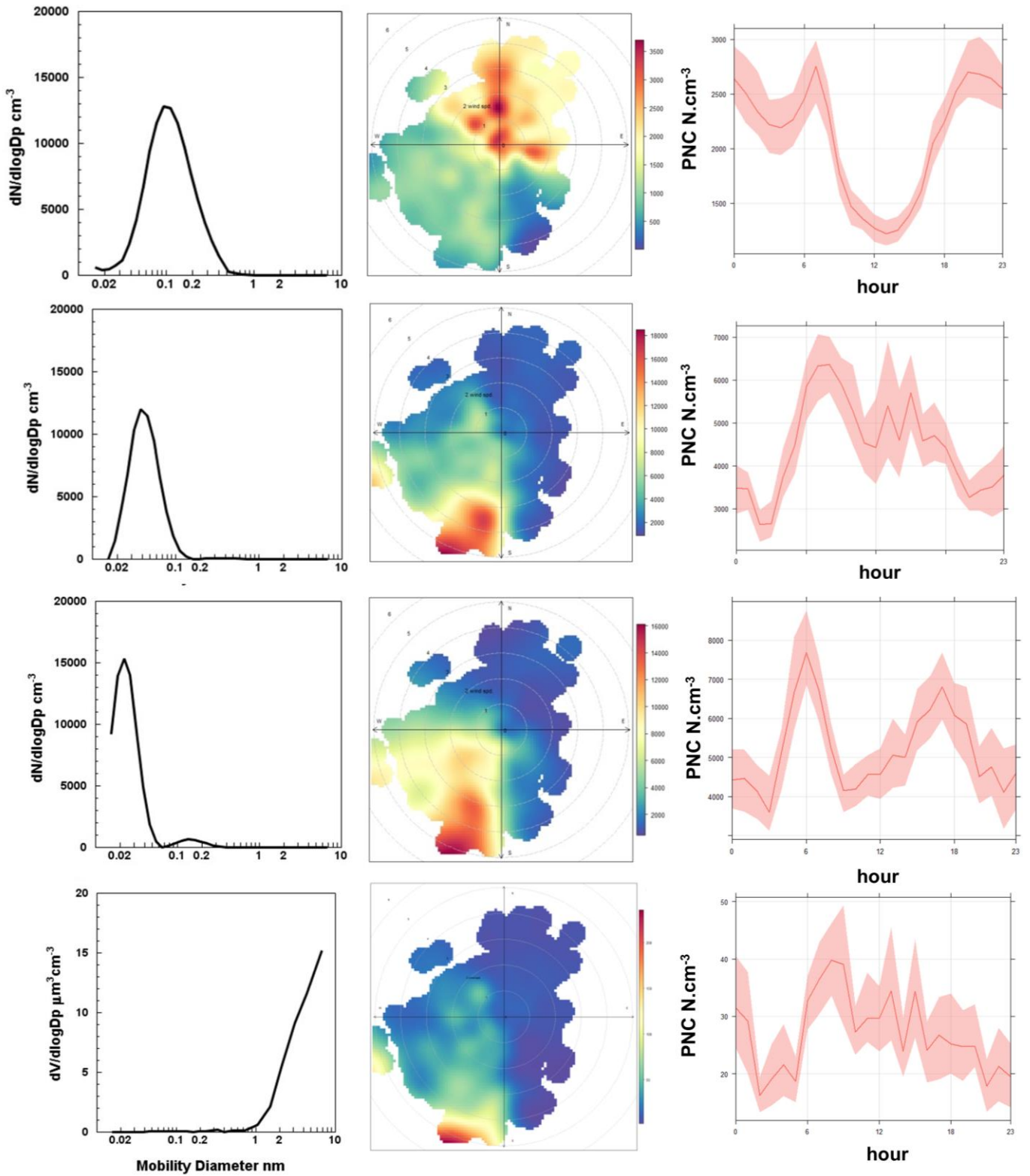


Fig. 1: From the top to the bottom: size distribution, polar plots and diurnal pattern of hourly averages particle number concentrations of accumulation, Aitken, nucleation and coarse mode factor. The shaded area of the daily pattern graphs represents the 5th and 95th percentile.

ACKNOWLEDGEMENTS

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

REFERENCES

- Beddows, D.C.S., Harrison, R.M., Green, D.C., Fuller, G.W. Receptor modelling of both particle composition and size distribution from a background site in London, UK, *Atmos. Chem. and Phys.*, 15, 10107-10125, (2015).
- Belis, C.A., Karagulian, F., Larsen, B.R., Hopke, P.K. Critical review and meta-analysis of ambient particulate matter source apportionment using receptor models in Europe *Atmos. Environ.*, 69, 94-108, (2013).
- Kasumba, J., Hopke, P.K., Chalupa, D.C., Utell, M.J. Comparison of sources of submicron particle number concentrations measured at two sites in Rochester, NY, *Sci. of the Total Environ.*, 407, 5071-5084, (2009).
- Kim, E., Hopke P.K., Larson, T.V., Covert, D.S. Analysis of ambient particle size distributions using Unmix and positive matrix factorization, *Environ. Sci. Technol.*, 38, 202-209, (2004).
- Leoni, C., Hovorka, J., Docekalova V., Cajthaml, T., Marvanova, S. Source impact determination using airborne and ground based measurements. *Environ. Sci. Technol.*, 50(18), 9881-9888, (2016).
- Ogulei, D., Hopke P.K., Chalupa, D.C., Utell, M.J. Modeling source contributions to submicron particle number concentrations measured in Rochester, New York, *Aerosol Sci. Technol.*, 41, 179-2001, (2007a).
- Ogulei, D., Hopke P.K., Ferro, A.R., Jaques, P.A., Factor analysis of submicron particle size distributions near a major United States-Canada trade bridge. *J. Air Waste Manag. Assoc.*, 57, 190-203, (2007b).
- 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., Wählén, P., Vecchi, R., Miranda, A.I., Kasper-Giebl, A., Maenhaut, W., Hitzberger, R., Source apportionment of particulate matter in Europe: A review of methods and results. *J. Aerosol Sci.*, 39, 827-849, (2008).
- Vu, T.V., Delgado-Saborit, J.M., Harrison, R.M., [Review: Particle number size distributions from seven major sources and implications for source apportionment studies.](#) *Atmos. Environ.*, 122, 114-132, (2015).
- Zhou, L., Kim, E., Hopke, P.K., Stanier, C.O., Pandis, S. Advanced Factor Analysis on Pittsburgh Particle Size-Distribution Data. *Aerosol Sci. Technol.*, 38, 118-132, (2004).
- Zhou, L., Kim, E., Hopke, P.K., Mining airborne particulate size distribution data by positive matrix factorization. *J. Geophysical Research*, 110, D07S19, (2005).

VÝZKUMNÁ INFRASTRUKTURA ACTRIS-CZ

Adéla Holubová Šmejkalová^{1,2,5}, Vladimír Ždímal³, Milan Váňa¹, Jana Klánová⁴,
Alice Dvorská⁵

¹ Český hydrometeorologický ústav, Praha, adela.holubova@chmi.cz

² Ústav životního prostředí, Přírodovědecká fakulta UK, Praha

³ Ústav chemických procesů, AV ČR, Praha

⁴ Centrum pro výzkum toxických látek v prostředí, MU, Brno

⁵ Ústav výzkumu globální změny, AV ČR, Brno

Klíčová slova: ACTRIS-CZ, Výzkumná infrastruktura, Atmosférické aerosoly, Stopové látky

SUMMARY

Research infrastructure ACTRIS-CZ was adopted on the Czech national roadmap of reaserch infrastructures in 2016. Its coreforms a co-located station Košetice-Křešín u Pacova and special equipment from collaborating partner institutions. Research infrastructure ACTRIS-CZ is focused on atmospheric research, especially on atmospheric aerosol, reactive gases and meteorological parameters.

ÚVOD

Na začátku roku 2016 byl zahájen projekt ACTRIS-CZ. Projekt vznikl v souladu s dlouhodobou strategií evropské výzkumné infrastruktury ACTRIS, která je od března 2016 součástí cestovní mapy evropských výzkumných infrastruktur ESFRI. ACTRIS-CZ sdružuje čtyři instituce. Příjemcem je Český hydrometeorologický ústav, partnerskými institucemi jsou Ústav chemických procesů AV ČR (ÚCHP), Ústav výzkumu globální změny AV ČR (ÚVGZ) a Centrum pro výzkum toxických látek v prostředí Masarykovy univerzity (RECETOX). Jádrou stanicí výzkumné infrastruktury ACTRIS-CZ (podporovaná projektem ACTRIS-CZ) je sdružená stanice Košetice-Křešín u Pacova. Instituce zapojené v projektu mají dlouholetou vazbu na výzkumnou lokalitu, společně poskytují kvalitní základnu pro specializovaný výzkum.

VÝZKUMNÁ INFRASTRUKTURA ACTRIS-CZ

Výzkumna infrastruktura (VI) ACTRIS-CZ je lokalizována na SZ okraji kraje Vysočina. Díky svému umístění mimo hlavní zdroje znečištění reprezentuje nejen regionální úroveň znečištění ovzduší v ČR ale i ve střední Evropě. Základním prvkem VI ACTRIS-CZ je Observatoř Košetice (OBK) provozovaná Českým hydrometeorologickým ústavem. Stanice disponuje více než 25letou řadou měření kvality ovzduší a hodnot meteorologických parametrů. Dalšími rovnocennými partnery jsou:

- ÚCHP - pracoviště specializované na výzkum aerosolů, od roku 2008 realizuje speciální měření atmosférických aerosolů v areálu OBK.
- ÚVGZ - ústav zaměřený na výzkum a dopady globální změny, v roce 2013 vybudoval Atmosférickou stanici Křešín u Pacova. Atmosférická stanice je situována v těsné blízkosti OBK. Stanici tvoří 250 m vysoký atmosférický stožár,

jež dovoluje kontinuální monitorování vertikálního profilu skleníkových plynů, kvality ovzduší a meteorologických parametrů.

- RECETOX - centrum specializující se na výzkum znečištění prostředí toxickými látkami, zejména na perzistentní organické polutanty (POPs), polární organické látky, toxické kovy a přírodní toxiny. RECETOX na OBK a v přilehlém okolí uskutečňuje již od roku 1988 integrovaný monitoring POPs.



Obr. 1: Výzkumná infrastruktura ACTRIS-CZ.

PŘEHLED MĚŘENÍ VI ACTRIS-CZ

Výzkum probíhající na infrastruktuře se soustředí hlavně na atmosférické aerosoly, reaktivní plyny a meteorologické parametry. Část výzkumu navazuje na již existující měření, které budou v rámci projektu podpořena a inovována. Mezi význačná měření patří dlouhodobé monitorování POPs, volatilních organických látek (VOCs), bazických kationtů a měření meteorologických parametrů ve vertikálním profilu. VI disponuje automatickým měřením fyzikálních a chemických vlastností atmosférických aerosolů. Od roku 2008 je kontinuálně měřena velikostní distribuce částic (SMPS, IFT Tropos). V roce 2013 byly spuštěny tři speciální kontinuální měření: 1) koeficient rozptylu světla na aerosolových částicích (Integrovaný Nephelometer, TSI 3563), 2) absorpce světla aerosolovými částicemi (Aethalometer, Magee AE31), 3) koncentrace organického a elementárního uhlíku (Semi-continuous OCEC analyzer, Sunset laboratory). Inovací ve výzkumu aerosolů budou i vertikální měření koncentrací aerosolů a jejich chemického složení na 250 m stožáru. VI ACTRIS-CZ kontroluje souborné měření se značným potenciálem k dalšímu rozvoji. Získané výsledky podpoří kvalitní atmosférický výzkum, což přispěje ke komplexnímu porozumění jevů probíhajících v atmosféře.

PODĚKOVÁNÍ

Autoři práce děkují za finanční podporu MŠMT v rámci projektu ACTRIS-CZ (LM2015037).

DYNAMIKA VERTIKÁLNÍHO PROFILU VELIKOSTNÍCH DISTRIBUCÍ NANOČÁSTIC AEROSOLU V MEZNÍ VRSTVĚ MĚSTSKÉHO OVZDUŠÍ: PŘÍPADOVÁ STUDIE ZE ŠVERMOVA

Jan HOVORKA¹, Nikola KUŽELOVÁ¹, Cecilia LEONI¹, Jan BENDL¹, Oliver F. BISHOF²

¹Ústav pro životní prostředí, Př.F. UK v Praze, Praha, jan.hovorka@natur.cuni.cz

²TSI Inc., Shoreview, MN, USA

Klíčová slova: Nanočástice aerosolu, Nukleace, Mezní vrstva atmosféry, Městské ovzduší

SUMMARY

Vertical profiles of aerosol particle number-size distributions and concentrations were constructed from a total number of 5 airship flights conducted within a planetary boundary layer at heights 20-500m (1000m) of urban atmosphere above Švermov, residential district of Kladno city, in winter. Vertical size distribution profiles recorded above sports field in the residential district exhibited strong diurnal variation. While early morning profile recorded during strong temperature inversion indicated nanoparticle sources on the ground, increasing intensity of the Sun radiation during time of the day causes temperature inversion disappearance, decrease of PM₁ mass and relative humidity, increase of ozone which condition favor new particle formation at heights about 250-350m. Newly formed particles are then being transported downward by strongly evolved turbulence in planetary boundary layer and detected on the ground. This finding supports the hypothesis that new particle formation, frequently observed on the ground may, in fact, originate at elevated altitudes.

ÚVOD

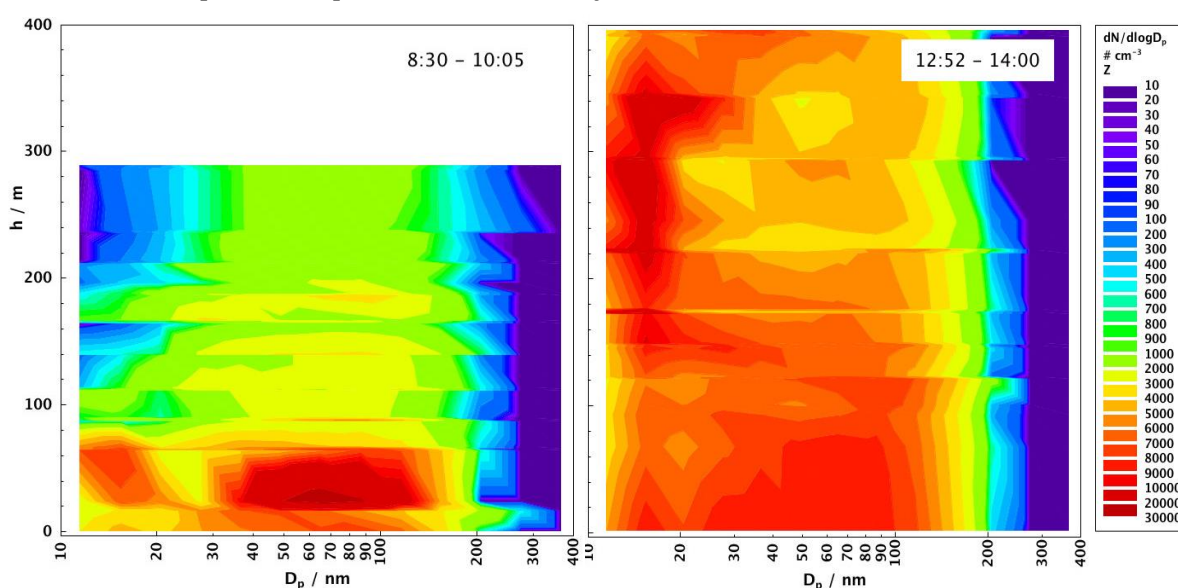
Znalost prostorového rozložení částic atmosférického aerosolu v mezní vrstvě městského ovzduší umožňuje rozlišit místní a vzdálené zdroje aerosolu a tím přispět ke kvalitě modelových odhadů zdrojů znečištění městského ovzduší.

METODY MĚŘENÍ

Měření prostorového rozložení částic atmosférického aerosolu v mezní vrstvě atmosféry bylo provedeno s pomocí dálkově řízené vzducholodi s užitečným vztlakem 15kg, 1Hz GPS lokalizací, poháněné elektromotory s vrtulemi s proměnnou osou rotace na cestovní rychlost kolem 5ms⁻¹. Letová měření probíhala 18. 2. 2016 v čase 8:27-14:55 CET s místem vzletu nad stadionem TJ Baník Švermov (50°10'0.421"N, 14°6'41.965"E) ve výškách 20-500m (1000m) nad stadionem s vertikální/horizontální lokalizací dat kolem 8m. Letová měření zahrnovala stanovení velikostních distribucí počtu částic v rozmezí 10-350nm s minutovou integrační dobou (Nanoparticle Sizer 3910, TSI) a teploty ovzduší s frekvencí 1Hz. Současně byly měřeny až do výšky 300m vertikální profily teploty a relativní vlhkosti (Vaisala) s pomocí upoutaného balonu plněného heliem. Pozemní měření zahrnovala stanovení meteorologických parametrů (Gill), velikostních distribucí počtu částic aerosolu v rozmezí 15-720nm (SMPS3936L25, TSI) a koncentrace NO_x, SO₂, CH₄, CO, O₃ (serie-360, Horiba) s integrační dobou 5 minut.

VÝSLEDKY A DISKUSE

Obvykle bimodální distribuce, 15/60 nm, vykazovaly výrazný denní chod. Nejvyšší počty částic ve výšce kolem 60/20m a jejich rychlý pokles ve výšce cca 80m brzo ráno (Obr.1 vlevo) souhlasí s inverzním vertikálním teplotním gradientem 0.1 a 0.02 ve výškách 0-30m a 30-120m a poukazují na přízemní zdroje částic indikované zvýšenými koncentracemi CO (0.4 ppm), SO₂ (2.8 ppb) a PM₁₀ (30 μgm⁻³). S nárůstem intenzity slunečního záření teplotní inverze rychle mizí a vertikální profil po poledni (Obr.1. vpravo) ukazuje nejvyšší koncentrace 15nm částic výšce 250-350m. Zvýšené hodnoty slunečního záření (400 Wm⁻²) a koncentrací O₃ (25 ppb) spolu s nízkou vlhkostí ovzduší (60%) a PM₁ 10 μgm⁻³ indikují spíše nukleaci aerosolových částic (Platis, A. a kol, 2016) nežli jejich primární emise ze vzdálených zdrojů. Následně zvýšené přízemní koncentrace 15nm částic lze vysvětlit zvýšenou turbulencí v mezní vrstvě atmosféry a konvektivním transportem k povrchu z větších výšek.



Obr. 1: Vertikální profil velikostních distribucí aerosolu nad hřištěm ráno (vlevo) a po poledni (vpravo)

ZÁVĚRY

Měření dynamiky vertikálních profilů velikostních distribucí aerosolových částic spolu s koncentracemi stopových plynů a meteorologických parametrů umožňuje rozkrýt příčiny a mechanismy vedoucí ke vzniku znečištění městského ovzduší.

PODĚKOVÁNÍ

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

LITERATURA

Platis, A., Altstädter, B., Wehner, B., Wildmann, N., Lampert, A., et al. An Observational Case Study on the Influence of Atmospheric Boundary-Layer Dynamics on New Particle Formation. *Boundary-Layer Meteorol.*, 158, 67-92, (2016).

TEMPERATURE AND RELATIVE HUMIDITY VERTICAL PROFILES WITHIN PLANETARY BOUNDARY LAYER IN WINTER URBAN AIRSHED

Jan BENDL, Jan HOVORKA, Cecilia LEONI, Miroslav KLÁN

Institute for Environmental Studies, Faculty of Science, Charles University,
Prague, Czech Republic, bendlj@natur.cuni.cz

Keywords: Tethered balloon, Vertical profiles, Temperature inversion, Urban air

INTRODUCTION

Major source of winter urban air pollution in Central and Eastern Europe is often local heating, especially in small cities and districts with family houses heated by solid fuel as the case study from the Czech Republic (Hovorka et al., 2015). Citizens in the Czech Republic burn mostly wood, black and even low-quality brown coal. Despite the law, extremely hazardous waste combustion is common phenomenon in poor districts. Other air pollution sources are traffic, industry, long-range transport and microscale sources like smoking. In the process of combustion, polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and other potentially toxic substances are frequently produced. Large molecular PAHs are highly carcinogenic, i.e. benzo[a]pyrene, and possess, with other toxic organic compounds, the greatest risk to human health from the airborne particulate matter (PM). Pollutant penetration into lungs is PM size dependent (Topinka et al., 2015).

PM_x and PAHs health limits are exceeded in urban airsheds especially in winter when vertical temperature inversions are frequently formed due to unfavorable geomorphology like closed valleys. The planetary boundary layer is a dynamic system with turbulent flow where horizontal and vertical air mixing depends mainly on the weather conditions and geomorphology. Normally, air temperature decreases from with height but inversion situation may occur mainly during winter. During the inversions, valleys are filled with mixture of emissions from the sources on the ground and PM concentration rise fast. Inversion layer height is often the key factor of the air pollution impact to human population in the valley. Above the inversion layer pollutant dispersion is much higher.

By the measurements of inversion layer height, we can estimate the area for which ground air pollution monitoring in the valley is relevant. Moreover, we can discuss the sources because inversion cap over the valley suppresses influence of long-range transport and outer sources.

Švermov district of Kladno city is an air pollution hot-spot where benzo[a]pyrene B[a]P reaches the highest B[a]P annual concentration in Bohemia.

EXPERIMENTAL SETUP

Comprehensive characterization of urban aerosol was conducted in Švermov, residential district of Kladno city, about 30 km NW from Prague. Measuring campaign was realized from 2nd Feb. to 3rd of March 2016.

Five minute integrates of PM₁₀ (by Beta Gauge FH 62 I-R), CO, NO_x, SO₂, O₃, CH₄, NMHC (Horiba APCA-360, APNA-360, APHA-360, APSA-360, APOA-360), ambient temperature T and relative humidity RH (Commeter), global radiation (Thies), wind speed and direction (Wind-sonic), precipitation (disdrometer Thies) were measured by

isothermic mobile station placed at the football field in Švermov (50°10'0.421"N, 14°6'41.965"E).

Simultaneously, in the immediate vicinity to the station, total number of 53 measurements of vertical profiles for temperature, humidity, pressure up to the height of 300 m within the atmospheric boundary layer was conducted by tethered, helium-filled balloon with a volume of 5 m³. Balloon can carry max. 2.5 kg instruments and point-of-view camera. Air temperature, relative humidity, atmospheric pressure were acquired with 4 Hz frequency by Vaisala radiosonde. Height h was calculated from the atmospheric pressure data according to Wallace and Hobbs (1977)

$$h = (R/g) (T) \ln(p_0/p), \quad (1)$$

where R is the general gas constant, g is the acceleration of gravity, p_0 is the atmospheric pressure on the ground and p atmospheric pressure at the height h , T is the average temperature in the air column.

Balloon takeoff is possible only when wind speed is less than approx. 2 ms⁻¹ and there are no strong gusts. The data recorded on the way up was used to construct vertical profiles (Fig. 1).



Fig. 1: Temperature and humidity vertical profiling, Kladno-Švermov, 6. 2. 2016

RESULTS AND DISCUSSION

Totally, 53 vertical profiles by tethered balloon were conducted. Fig. 2 shows on the left the normal situation where air temperature from the Earth surface decreases with height with small fluctuation near ground till 15 m height. On average temperature decreased by 0.9 °C per 100 m of height while RH raised from 67 to 76 % (3.2 % per 100 m in average) during this profile. On February 7, there was calm SW wind with 0.6 ms⁻¹ median, temperature median was -0.4 °C, relative humidity median 92 %, global radiation 7 Wm⁻² and PM₁₀ daily median was 48 µgm⁻³.

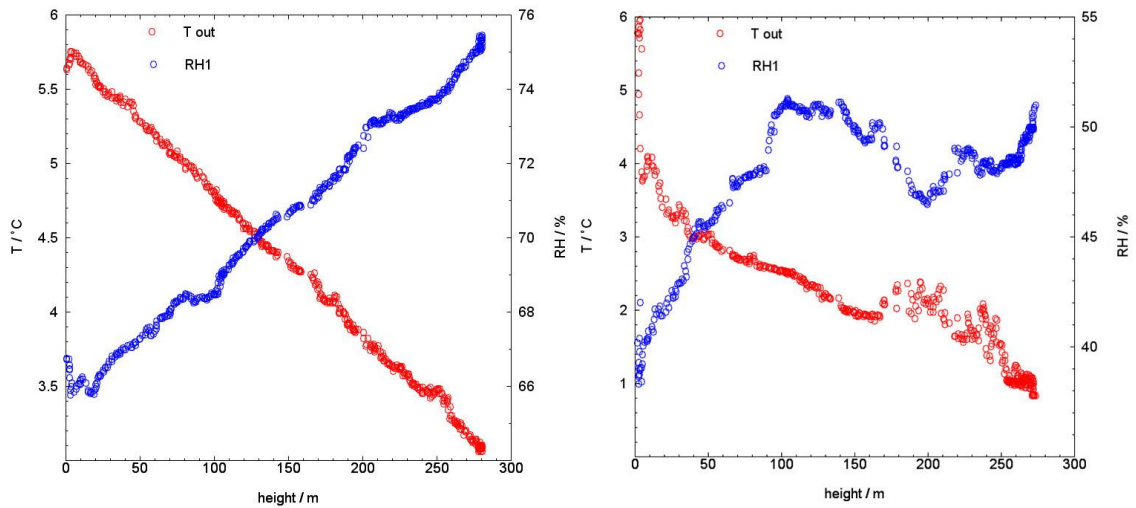


Fig. 2: Vertical profiles of temperature ($T/^{\circ}\text{C}$) and relative humidity ($\text{RH}/\%$) in Švermov, 7. 2. 2016 (left), 25. 2. 2016, 13:50-13:55 (right).

During 25th January there was similar meteorology: WS median 0.5 ms^{-1} , the same SW direction, T median $-4.2 \text{ }^{\circ}\text{C}$, RH median 80 %, GR median 8 Wm^{-2} but boundary layer wasn't stable which is evident from the Fig. 2 (right). PM_{10} median was $25 \mu\text{gm}^{-3}$ which is almost twice lower concentration. Gaseous concentrations were: SO_2 1.7 ppb, O_3 34.6 ppb, NO_2 4.5 ppb, NO 0.02 ppb, CH_4 1.7 ppm. Stronger N wind at the height of 200 – 270 m was indicated by the balloon floating.

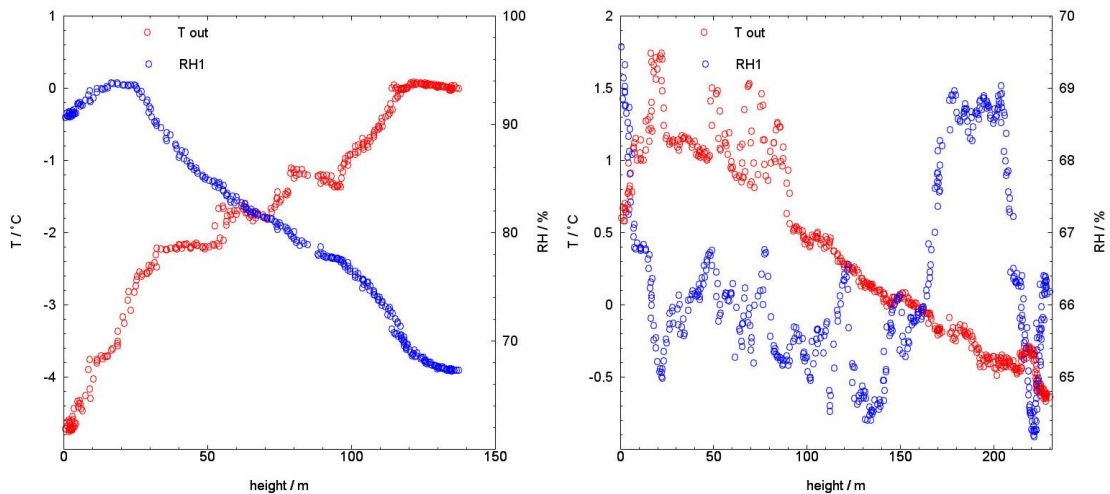


Fig. 3: Vertical profile of temperature ($T/^{\circ}\text{C}$) and relative humidity ($\text{RH}/\%$), Švermov, 18. 2. 2016, 7:56-8:04 (left), 10:13-10:21 (right)

Different situation is at Fig. 3, where temperature inversion was captured. On the left graph there is morning temperature inversion with several gradients at 7:56 to 8:04 on January 18. On the right picture is the vertical profile 2 hours later (10:13-10:21) where inversion just disappeared. During this day medians were: WS 0.4 ms^{-1} , south wind predominantly, T $-3.9 \text{ }^{\circ}\text{C}$, RH 92%, GR 7 Wm^{-2} . From 8:00 to 10:15 WS raised from 0.3 ms^{-1} to 0.7 ms^{-1} , T from $-6.2 \text{ }^{\circ}\text{C}$ to $1.4 \text{ }^{\circ}\text{C}$, PM_{10} decreased from $21 \mu\text{gm}^{-3}$ to $13 \mu\text{gm}^{-3}$ and relative humidity from 94 % to 77 %. For a comparison, concentration of SO_2 raised from 1.22 ppb (8:00) to 3.52 ppb (10:00), O_3 from 4.34 ppb to 14.7 ppb, NO_2 decreased from 17.8 ppb to 4.3 ppb, NO from 49.9 ppb to 3.0 ppb, CH_4 was almost the same 1.9 ppm at 8:00 and 1.8 ppm at 10:00.

Evening inversion on January 12 from 22:25 to 22:30 is at the Fig. 4, PM₁₀ concentration was 51 µgm⁻³, T was -5.4 °C, 0,9 ms⁻¹ strong wind with SW direction, relative humidity was 92 % and global radiation 7 Wm⁻³. Inversion layer is in approx. at height of 60 m. That means people living under the edge of the valley are under the inversion layer and PM₁₀ concentration, which exceeds the health limit, is relevant for them. Most of the observed inversions were at around 50 m height from the bottom of the valley.

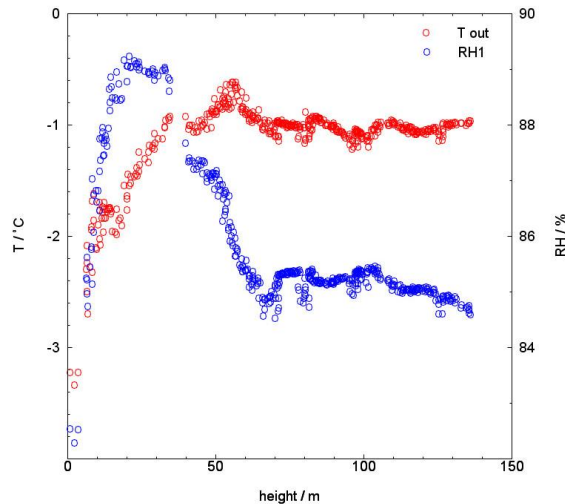


Fig. 4: Temperature (T/°C) and relative humidity (RH/%) vs the height (m), 12. 2. 2016, 22:25-22:30

CONCLUSIONS

The measurements confirmed frequent formation of temperature inversion within boundary layer. The inversions were observed mainly during mornings and nights and usually were reaching a height of 50 m. This height corresponds to valley depth so lid over the pot effect would be obvious during the smog. Air quality within the microscale of valley airshed strongly depends on extension of the inversion layer. Tethered balloon measurements have been proved being a good tool for completion comprehensive air quality measurements.

ACKNOWLEDGEMENT

This work was supported by the project CENATOX no: P503/12/G147 under the Grant Agency of the Czech Republic.

REFERENCES

- Hovorka, J., Pokorna, P., Hopke, P.K., et al. Wood combustion, a dominant source of winter aerosol in residential district in proximity to a large automobile factory in Central Europe, *Atmos. Environ.*, 113, 98-107, (2015).
- Topinka J., Rossner P., Jr., Milcova A. et al. Day-to-day variability of toxic events induced by organic compounds bound to size segregated atmospheric aerosol. *Environ. Pollut.*, 202, 135-145, (2015).
- Wallace, J. M., Hobbs, P. V.: Atmospheric Science, an Introductory Survey. *Academic Press*, ISBN13: 978-0127329512, (1977).

CHARAKTERIZACE ORGANICKÝCH SLOUČENIN V PM1 AEROSOLU V KLDNĚ V ZIMNÍM OBDOBÍ 2016

Kamil KŘŮMAL, Pavel MIKUŠKA, Zbyněk VEČEŘA

Ústav analytické chemie, Akademie věd České republiky, v. v. i., 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 main aerosol sources were measured in PM1 aerosol in a small town (Kladno-Švermov) near Prague. Monosaccharide anhydrides and resin acids (emissions from biomass combustion) were found especially. Polycyclic aromatic hydrocarbons (emissions from traffic and incomplete combustion), hopanes, steranes (traffic, coal combustion) and alkanes were other groups of analysed organic compounds. Markers were studied in the size fraction PM1 because this fraction of aerosols is more harmful to human health than higher PM fractions.

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 et al., 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 et al., 2012).

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

METODY MĚŘENÍ

Organické sloučeniny byly analyzovány v městském aerosolu v Kladně-Švermově (vzorky odebírány 2. 2. – 1. 3. 2016) ve frakci PM1. PM1 aerosol byl odebírán pomocí velkoobjemového vzorkovače DHA-80 (Digitel) na křemenné filtry o průměru 150 mm (průtok vzduchu 30 m³/h) ve 24 hodinových intervalech (začátek vždy v 10:00). Kladno (68 tisíc obyvatel) se nachází 25 km severozápadně od Prahy. Švermov je okrajová čtvrť Kladna (zhruba 4 tisíce obyvatel) nacházející se v severní části města.

Filtry s navzorkovanými aerosoly byly rozstříhány na 2 části. První část byla použita pro společnou extrakci anhydridů monosacharidů, pryskyřičných kyselin, methoxyfenolů, monosacharidů, disacharidů a polyolů (cukerných alkoholů) pomocí směsi dichlormethan/methanol (1:1 v/v) v ultrazvukové vodní lázni. Extrakty byly po derivatizaci analyzovány pomocí GC-MS (Křůmal et al., 2010). Ve druhé části filtrů byly

analyzovány alkany, hopany, sterany a polycyklické aromatické uhlovodíky (PAU). Extrakce probíhaly směsí hexan/dichlormethan (1:1 v/v). Extrakty byly po frakcionaci analyzovány pomocí GC-MS (Křůmal et al., 2013, Mikuška et al., 2015).

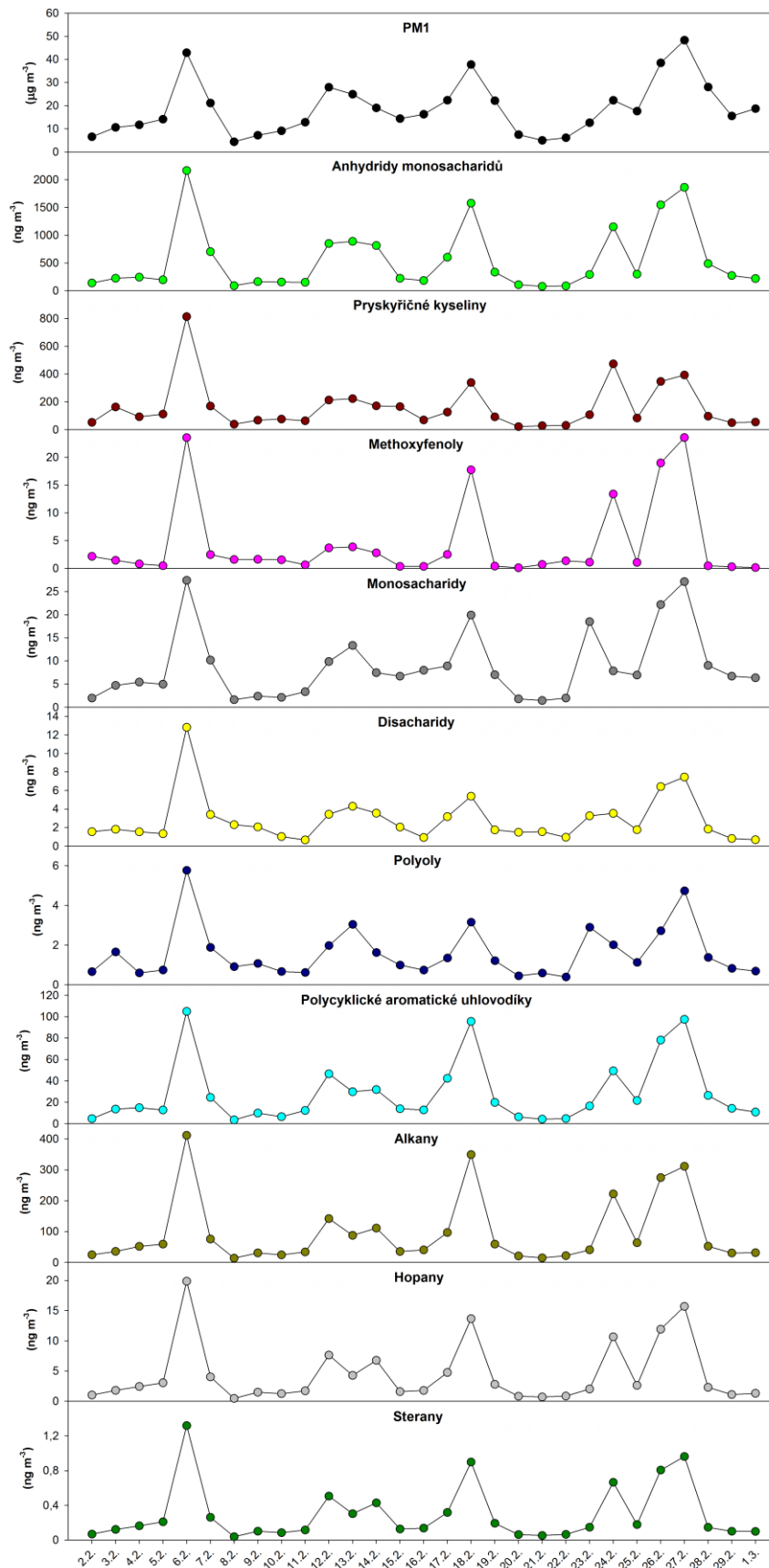
VÝSLEDKY A DISKUSE

Hmotnostní koncentrace PM1 aerosolu v Kladně-Švermově se pohybovaly mezi 4,34 – 48,3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. Průměrný procentuální příspěvek sumy analyzovaných organických sloučenin v PM1 činil 4,61 %.

Průběhy koncentrací analyzovaných organických sloučenin jsou uvedeny na Obr. 1. Nejvyšší koncentrace byly nalezeny pro anhydridy monosacharidů a pryskyřičné kyseliny, což souvisí s vyšším spalováním biomasy (dřeva) v zimním období. Emisním zdrojem PAU může být spalování jakéhokoliv organického materiálu (spalování biomasy, fosilních paliv, odpadů, emise z automobilové dopravy a průmyslu a další). Mezi organické markery dopravy a spalování uhlí patří hopany a sterany. Sterany se do ovzduší emitují pouze z motorových olejů, zatímco hopany z dopravy (motorové oleje) a ze spalování uhlí. Pro identifikaci spalování různých typů uhlí se užívají diagnostické poměry R- a S- isomerů 17 α (H),21 β (H)-homohopanu. Homohopanový index $[S/(S+R) = 0,11 (0,09 - 0,12)]$ a přítomnost picenu indikuje spalování hnědého uhlí. 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 NO_2 , O_3 a OH radikálů (Křůmal a kol, 2012; Křůmal a kol, 2013).

Koncentrace PAU se pohybovaly mezi 3,50 – 105 ng/m^3 (průměr 28,6 ng/m^3). Diagnostický poměr mezi benzo(a)pyrenem a benzo(e)pyrenem $[\text{BeP}/(\text{BeP}+\text{BaP})]$ byl nižší než 0,5, což indikuje emise aerosolu z místních zdrojů.

PM1 silně korelovaly se všemi analyzovanými organickými sloučeninami (převážně s anhydridy monosacharidů a PAU), což dokazuje spalování organického materiálu a dopravu jako hlavní emisní zdroje v Kladně-Švermově. Silné korelace byly nalezeny také mezi retenem a kyselinou dehydroabietovou (spalování jehličnatého dřeva) a mezi picenem, hopany a PAU (spalování uhlí).



Obr. 1: Průběhy hmotnostních koncentrací PM1 ($\mu\text{g/m}^3$) a sum analyzovaných organických sloučenin (ng/m^3) během měření v Kladně-Švermově.

ZÁVĚR

Nejvyšší koncentrace byly nalezeny pro anhydridy monosacharidů a pryskyřičné kyseliny, které pocházejí ze spalování biomasy (dřeva). Dalšími identifikovanými emisními zdroji byla doprava (hopany, sterany, alkany a PAU) a spalování uhlí (hopany, PAU). Vzhledem k tomu, že všechny skupiny analyzovaných organických sloučenin a markerů silně korelovaly s hmotnostními koncentracemi PM₁, je velmi obtížné specifikovat převažující emisní zdroj v Kladně-Švermově.

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).
- Mikuška, P., Křůmal, K., Večeřa, Z. Characterization of organic compounds in the PM_{2.5} aerosols in winter in an industrial urban area, *Atmospheric Environment*, 105, 97-108, (2015).

KONCENTRÁCIE A CHEMICKÉ ZLOŽENIE TUHÝCH ČASTÍČ PRODUKOVANÝCH Z POVRCHU ASFALTOVÝCH ZMESÍ

Daša FULLOVÁ, Daniela ĎURČANSKÁ, Dušan JANDAČKA

Žilinská univerzita v Žiline, Stavebná fakulta, Katedra cestného stavitel'stva, Slovensko,
dasa.fullova@fstav.uniza.sk

Kľúčové slová: Obrusovanie vozoviek, Asfaltové zmesi, Tuhé častice PM, Koncentrácie, Chemické zloženie

SUMMARY

The aim of this contribution is to confirm the abrasion of pavement surface as a source of particulate matter and to verify the impact of the composition of asphalt mixture on the PM production. The findings from chemical analyses are applied in the research and used for verification of this impact. The research deals with abrasion of bituminous wearing courses of pavements. The asphalt mixtures used in wearing courses are compared in terms of released particulate matter in the laboratory conditions.

ÚVOD

Asfaltové vozovky patria k najrozšírenejším typom konštrukcií vozoviek na všetkých druhoch cestných komunikácií. Na Slovensku bolo podľa údajov Slovenskej správy ciest k 1. 1. 2013 evidovaných 18 930 km cestných komunikácií. Z hľadiska druhu krytu vozoviek 99,08% predstavovali asfaltové vozovky (Decký et al., 2014). Vplyvom prejazdov vozidiel dochádza k mechanickému opotrebovaniu povrchu asfaltovej vozovky – obrusnej vrstvy pneumatikami vozidiel, ktoré zapríčiňujú postupné rozdrobovanie a obrusovanie kameniva. Intenzita dopravy sa neustále zvyšuje a nepríjemne ovplyvňuje životné prostredie a životnosť vozoviek.

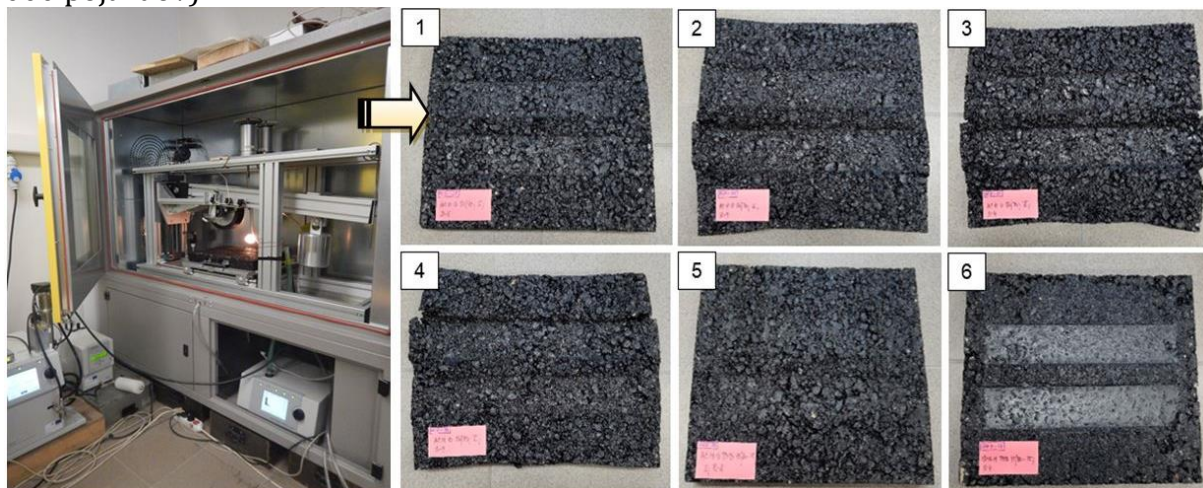
Na základe získaných informácií z viacerých zahraničných a slovenských vedeckých článkov a výskumov o tvorbe tuhých častíc z automobilovej dopravy (Ďurčanská, 2010, Gehrig et al., 2010, Gustafsson et al., 2009, Pirjola et al., 2009, Folkesson et al., 2009) sme sa rozhodli zaoberať **produkciou tuhých častíc z obrusu povrchu vozovky**. Merania tuhých častíc, ktoré patria v súčasnej dobe podľa posledných zistení medzi najzávažnejšie polutanty v Európe spolu s prízemným ozónom O₃ a oxidom dusičitým NO₂, sú vykonávané v laboratórnych podmienkach. Meraniami v laboratóriu sa odstránil do istej miery príspevok iných zdrojov znečistenia (spaľovacie emisie, emisie z opotrebovania vozidiel, resuspenzie cestného prachu) a vplyv meteorologických faktorov.

METODIKA LABORATÓRNYCH MERANÍ

Úlohou riešeného výskumu je potvrdiť obrus povrchu asfaltových zmesí a overiť vplyv zloženia asfaltovej zmesi na produkciu tuhých častíc. Dôležitou fázou výskumu je stanovenie zastúpenia chemických prvkov v nameraných tuhých časticiach a ich konfrontácia so zastúpením týchto prvkov v chemickom zložení asfaltovej zmesi.

Merania sú vykonávané v laboratóriu Katedry cestného stavitel'stva. Vzorok asfaltových zmesí (platne veľkosti 320 x 260 mm a hrúbky 40 mm) používaných do

obrusných vrstiev vozoviek sú vyjazd'ované vo vyjazd'ovacom zariadení DYNA-TRACK (obr. 1), ktoré sa používa na vyjazd'ovanie koľají. Každá zo skúšaných vzoriek je špecifická svojím zložením – druh asfaltu, množstvo asfaltu, druh kameniva, zloženie čiary zrnitosti kameniva. Počas vyjazd'ovania vzoriek je vzorkovaný vzduch z vnútra zariadenia prístrojmi APS 3321 (Aerodynamic Particle Sizer), SMPS 3080 (Scanning Mobility Particle Sizer) a Leckel LVS3. Zmesi sú vyjazd'ované v zariadení 12 hodín pri ustálených pracovných podmienkach. Počas 12 hodín prebehne 20 000 cyklov (t.j. 40 000 pojazdov).



Obr. 1: Vyjazd'ovacie zariadenie DYNA-TRACK a vzorky vyjazdených asfaltových zmesí

Pred samotným vyjazd'ovaním skúšobných vzoriek asfaltových zmesí sa vykonali skúšky chemického zloženia materiálov - *kamenivo, asfalt* týchto zmesí röntgen-fluorescenčnou spektroskopiou (XRF - X-ray fluorescence spectroscopy). Chemická analýza exponovaných filtrov tuhými časticami je realizovaná hmotnostnou spektrometriou s indukčne viazanou plazmou ICP-MS v laboratóriu Centra dopravného výzkumu v Brne.

VÝSLEDKY DOTERAJŠÍCH LABORATÓRNYCH MERANÍ

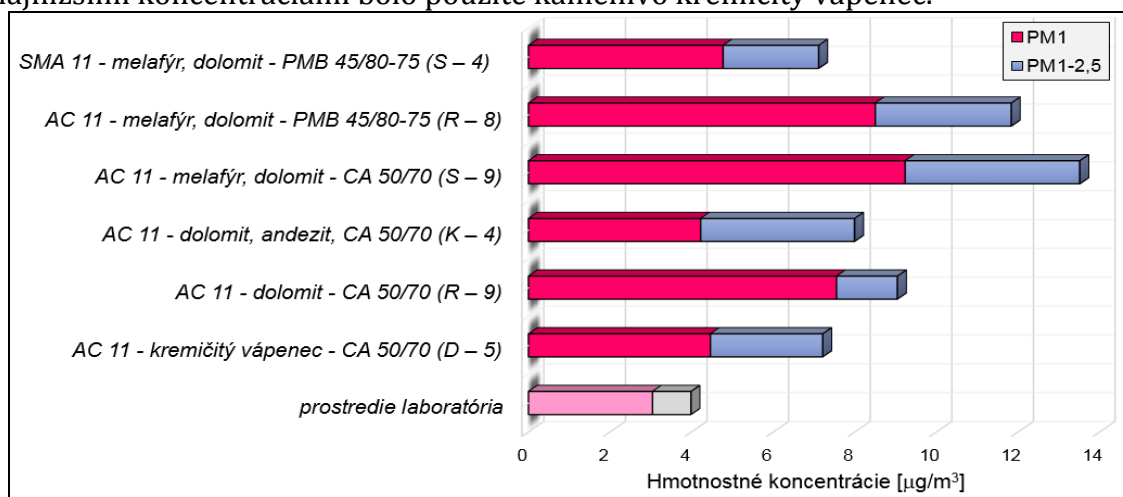
Prvotné merania obrusu vzoriek asfaltových zmesí boli uskutočnené na 6 vzorkách asfaltových zmesí používaných do obrusných vrstiev vozoviek, ktoré sú bližšie charakterizované v tab. 1.

Tab. 1: Popis vzoriek vyjazdených asfaltových zmesí

č.	Asfaltová zmes	Značka zmesi	Lom - kamenivo	Asfalt
1.	AC 11 O 50/70,II	D - 5	Tunežice - kremičitý vápenec	CA 50/70
2.	AC 11 O 50/70,II	R - 9	Biely potok - dolomit	CA 50/70
3.	AC 11 O 50/70,II	K - 4	Biely potok - dolomit Badín - andezit	CA 50/70
4.	AC 11 O 50/70,II	S - 9	Sološnica - melafýr Trstín - dolomit	CA 50/70
5.	AC 11 O PMB 45/80-75, I	R - 8	Malužiná - melafýr Biely potok - dolomit	PMB 45/80-75
6.	SMA 11 PMB 45/80-75	S - 4	Sološnica - melafýr Trstín - dolomit	PMB 45/80-75

Vo vyjazd'ovacom rariadení sa vyjazdili 2 platne z každej zmesi a každá platňa sa vyjazd'ovala 2 krát (24 vyjazd'ovaní, 288 hod. meraní). Všetkých 6 vzoriek malo počas vyjazd'ovania rovnaké podmienky v priestore vyjazd'ovania. Celková dĺžka merania bola 12 hodín. Počas každého merania prebehlo 180 vzorkovaní prístrojmi APS a SMPS. Podstatné zastúpenie tuhých častíc, ktoré boli namerané pri vyjazd'ovaní vzoriek prístrojmi APS a SMPS, sa pohybuje pod aerodynamickým priemerom 0,5 μm . Z toho dôvodu sú merané počas vyjazd'ovania dve frakcie tuhých častíc PM_1 a $\text{PM}_{2,5}$. Gravimetrickou metódou bola stanovená hmotnostná koncentrácia tuhých častíc PM_1 a $\text{PM}_{2,5}$ pre každé meranie.

Výsledky hmotnostných koncentrácií PM počas vyjazd'ovania vzoriek sú uvedené na nasledujúcom obrázku (obr. 2). Najvyššie priemerné hmotnostné koncentrácie ($13,51 \mu\text{g}/\text{m}^3$) boli namerané pri zmesi AC 11 s cestným asfaltom CA 50/70 s označením S – 9 a najnižšie koncentrácie ($7,21 \mu\text{g}/\text{m}^3$) boli zaznamenané pri zmesi AC 11 so spojivom CA 50/70 s označením D – 5. Zmesi sa líšia použitým druhom kameniva. Pri zmesi s najvyššími koncentraciami bolo použité kamenivo melafýr a dolomit a pri zmesi s najnižšími koncentraciami bolo použité kamenivo kremičitý vápenec.

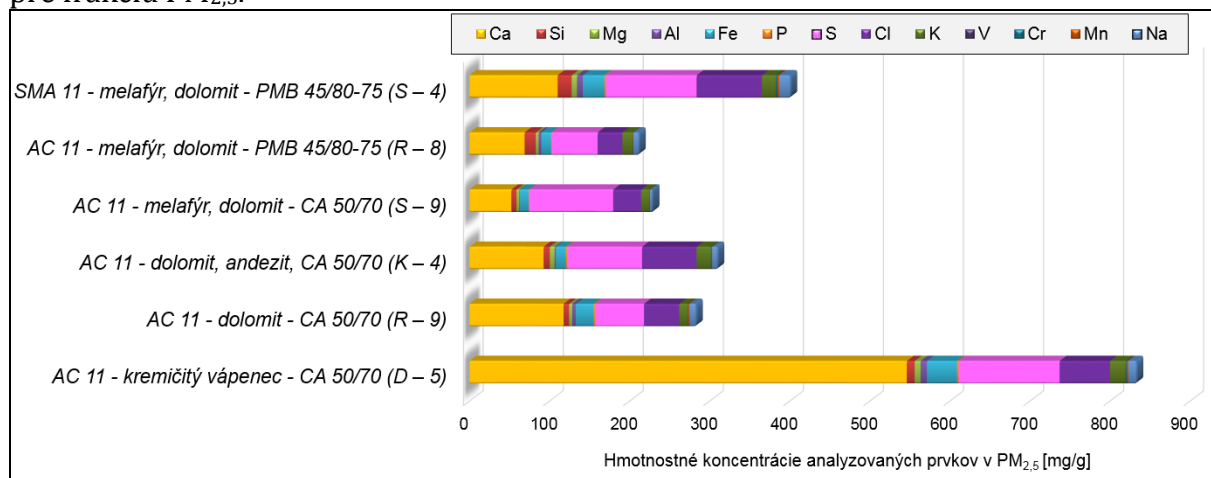


Obr. 2: Priemerné hmotnostné koncentrácie PM namerané pomocou Leckel LVS3

Pred samotnými meraniami obrusu vzoriek zmesí vo vyjazd'ovacom zariadení sa vykonali aj merania prostredia laboratória pomocou Lecklov, aby bolo možné potvrdiť rozdiel medzi laboratórnym prostredím a prostredím vo vnútri vyjazd'ovacieho zariadenia. Stanovili sa hmotnostné koncentrácie frakcií PM_1 a $\text{PM}_{2,5}$. Pre laboratórne prostredie boli namerané koncentrácie vo výške $3,98 \mu\text{g}/\text{m}^3$ pre $\text{PM}_{2,5}$ a $3,04 \mu\text{g}/\text{m}^3$ pre PM_1 . Rozdiel medzi prostredím laboratória a zmesou s najnižšími koncentraciami je $3,23 \mu\text{g}/\text{m}^3$ pre $\text{PM}_{2,5}$ a $1,42 \mu\text{g}/\text{m}^3$ pre PM_1 .

Skúškami chemického zloženia materiálov zmesí sa zistilo, že asfalt obsahuje približne 4,8 % anorganických prvkov a zvyšok predstavujú organické prvky. Najväčšie zastúpenie má síra S (4,19 %). Vyšší podiel mali prvky kremík Si (0,21 %) a chlór Cl (0,17 %). Chemické analýzy sa vykonali aj pre všetky druhy použitého kameniva vo vzorkách. Z výsledkov vyplynulo, že v kamenive majú najväčšie percentuálne zastúpenie prvky kremík Si a vápnik Ca. Prvky s nižším zastúpením v kamenive sú Mg, Al, Fe. Na základe analýz kameniva a asfaltu bolo vybraných 13 prvkov (Ca, Si, Mg, Al, Fe, P, S, Cl, K, V, Cr, Mn, Na) na potvrdenie obrusu povrchov vzoriek. Následne sa hmotnostnou spektrometriou s indukčne viazanou plazmou analyzovali exponované filtre (51 filtrov) na prítomnosť vybraných 13 prvkov.

Nasledujúci obrázok (obr. 3) prezentuje výsledky analýz vybraných prvkov. Pre každú zmes (2 platne, 4 vyjazd'ovania) sa analyzovali 4 filtre pre frakciu PM₁ a 4 filtre pre frakciu PM_{2,5}.



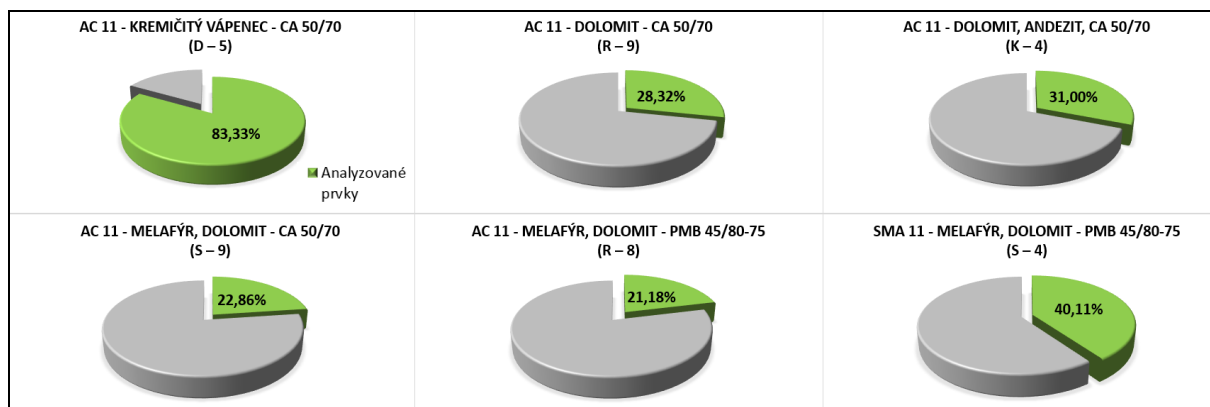
Obr. 3: Priemerné hmotnostné koncentrácie analyzovaných prvkov v PM_{2,5}

Obrázok prezentuje priemerné hmotnostné koncentrácie vybraných 13 prvkov v zachytených tuhých časticiach PM_{2,5} pre každú testovanú vzorku asfaltovej zmesi. Najväčšie zastúpenie predstavujú prvky Ca, S a Cl. Vo vzorke D - 5 sú analyzované najvyššie koncentrácie vybraných 13 prvkov, spolu predstavujú 833,34 mg/g tuhých častíc frakcie PM_{2,5}. Vo vzorke D - 5 má najväčšie zastúpenie vápnik Ca s koncentráciou 546,22 mg/g PM_{2,5} a síra S s najvyššou koncentráciou 126,15 mg/g PM_{2,5}. Chlór Cl má s koncentráciou 81,47 mg/g PM_{2,5} najväčšie zastúpenie vo vzorke označenej S - 4. Najnižšie koncentrácie boli zaznamenané pre prvok V (v rozmedzí od 10 do 140 µg/g PM_{2,5}) a pre prvky Cr, Mn a P.

Z grafov je zrejmé, že všetky vybrané prvky sa vyskytujú v zachytených tuhých časticiach. Chemickými analýzami sa preukázalo, že uvoľnené častice z obrusu povrchu vzoriek zmesí počas vyjazd'ovania majú podobné zloženie ako je zloženie základných materiálov týchto zmesí (kameniva, asfaltového spojiva).

Najvyššie koncentrácie vybraných prvkov boli analyzované vo vzorke D - 5. Aj napriek skutočnosti, že vzorka s označením D - 5 má najnižšie namerané hmotnostné koncentrácie častíc. Najvyššie hmotnostné koncentrácie vápnika boli namerané vo vzorke, v ktorom je použité kamenivo kremičitý vápenec. Kamenivo bohaté na vápence je náchylné na vyhladiteľnosť povrchu, kamenivo bohaté na živce má priemernú vyhladiteľnosť a kamenivo bohaté na kremeň je pomerne odolné voči vyhladeniu (Abaffyová, 2011).

Obrázok (obr. 4) prezentuje percentuálne zastúpenie vybraných analyzovaných prvkov v zachytených tuhých časticiach frakcie PM_{2,5}, ktoré charakterizujú základné materiály asfaltových zmesí. Analyzované prvky majú najväčšie zastúpenie v zmesi AC 11 s označením D - 5. Predstavujú 83,33 % celkovej hmoty častíc.



Obr. 4: Zastúpenie vybraných 13 prvkov v zachytených tuhých časticiach PM_{2,5}

ZÁVERY A DISKUSIA K RIEŠENEJ PROBLEMATIKE

V rámci výskumu prebehli počiatočné laboratórne merania 6 vzoriek asfaltových zmesí pre obrusné vrstvy vozoviek. Boli namerané početné a hmotnostné koncentrácie tuhých častíc uvoľnených počas vyjazdovania vzoriek. Zo zatiaľ testovaných asfaltových zmesí sa vykonalo celkovo 24 testov pre 6 vzoriek zmesí. Vzorky sa odlišovali použitým druhom kameniva a asfaltu. Najvyššie priemerné hmotnostné koncentrácie PM_{2,5} boli namerané pri zmesi s označením S – 9 (AC 11 s klasickým spojivom) a najnižšie koncentrácie boli zaznamenané pri zmesi s označením D – 5 (AC 11 s klasickým spojivom). Pri zmesi s najvyššími koncentraciami bolo použité kamenivo melafýr a dolomit a pri zmesi s najnižšími koncentraciami bolo použité kamenivo kremičitý vápenec.

Boli uskutočnené chemické analýzy základných materiálov zmesí röntgenfluorescenčnou spektroskopiou XRF a tuhých častíc zachytených na nitrocelulóзовých filtroch hmotnostnou spektrometriou s indukčne viazanou plazmou ICP-MS. Na základe analýz kameniva a asfaltu bolo vybraných 13 prvkov Ca, Si, Mg, Al, Fe, P, S, Cl, K, V, Cr, Mn, Na na potvrdenie obrusu povrchov vzoriek.

Z analýz exponovaných filtrov sa zistili hmotnostné koncentrácie skúmaných prvkov pre každú testovanú zmes. Najväčšie zastúpenie predstavujú prvky Ca, S a Cl. Z výsledkov je zrejmé, že všetky vybrané prvky sa vyskytujú v zachytených tuhých časticiach. Chemickými analýzami sa preukázalo, že uvoľnené častice z obrusu povrchu vzoriek zmesí počas vyjazdovania majú podobné zloženie ako je zloženie základných materiálov týchto zmesí (kameniva, asfaltového spojiva).

Cieľom experimentálnych meraní je overiť vplyv zloženia asfaltovej zmesi na produkciu tuhých častíc pri vyjazdovaní vzorky. Poznatky z chemických analýz je možné ďalej aplikovať v ďalšej fáze výskumu pri skúmaní a overení tohto vplyvu.

V meraniach sa naďalej pokračuje, sú očakávané ďalšie vyhodnotenia koncentrácií častíc a obsahov jednotlivých skúmaných prvkov v PM, aby bolo možné porovnať zmesi medzi sebou z pohľadu produkcie PM. V ďalšej fáze experimentálnych meraní sa vykonali aj merania prostredia laboratória počas každého vyjazdovania a merania na slepej vzorke za účelom zistenia potencionálneho rozdielu medzi prostredím laboratória a prostredím vo vnútri vyjazdovacieho zariadenia.

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

- Abaffyová, Z. Vplyv receptúry asfaltových zmesí na drsnosť vozovky. In Zborník prednášok SAAV: *Výstavba a rehabilitácia asfaltových vozoviek*, (2011).
- Decký, M., Drličiak, M., Komačka, J., Múčka, P., Papán, D., Remišová, E., Schlosser, F. Mechanika vozoviek pozemných komunikácií. *Vysokoškolská učebnica*, EDIS – vydavateľstvo Žilinskej univerzity 2014. ISBN 978-80-554-0934-4.
- Ďurčanská, D. Analysis of Particulate Matter Composition. In: *Communications: scientific letters of the University of Žilina*. - ISSN 1335-4205. - Vol. 12, no. 3A/2010, pp. 17-22.
- Folkesson, et al. SPENS: Sustainable Pavements for European New Member States, Guidelines for the environmental assessment of various pavement types including recommendations to road authorities in NMS, European commission DG research, Sixth framework programme, 29 May 2009.
- Gehrig, R., Zeyer, K., Bukowiecki, N., Lienemann, P., Poulidakos, L. D., Furger, M., Buchmann, B. Mobile load simulators - A tool to distinguish between the emissions due to abrasion and resuspension of PM10 from road surfaces. *Atmospheric Environment*, 44(38), 4937-4943, (2010).
- Gustafsson, M., Blomqvist, G., Gudmundsson, A., Dahl, A., Jonsson, P., & Swietlicki, E. Factors influencing PM10 emissions from road pavement wear, *Atmospheric Environment*, 43(31), 4699-4702, (2009).
- Pirjola, L., Kupiainen, K. J., Perhoniemi, P., Tervahattu, H., Vesala, H. Non-exhaust emission measurement system of the mobile laboratory SNIFFER, *Atmospheric Environment*, 43(31), 4703-4713, (2009).

I/O AEROSOL IN A KINDERGARTEN – CASE STUDY

Jakub ONDRÁČEK, Nicholas TALBOT, Michael CUSACK, Petr VODIČKA, Vladimír ŽDÍMAL,
Jaroslav SCHWARZ

LACP, ICPF, AS CR, Prague, Czech Republic, ondracek@icpf.cas.cz

Keywords: I/O aerosol, Kindergarten, Number size distribution, Chemical composition

INTRODUCTION

In last decades, people spend more and more time indoors. When various indoor sources (e.g. cooking, cleaning, smoking and even presence of people in the case of common household) are present, the indoor air quality is driven mainly by these sources (He et al., 2004). Without the presence of significant indoor sources, the situation is very different and the concentration of aerosol particles in indoor environment follows behavior of outdoor particles (taking into account losses of aerosol particles due to deposition on indoor surfaces and during penetration indoors; Hussein et al., 2005). Many epidemiological studies show direct link between dose/exposition to fine ($< 1\mu\text{m}$) and ultrafine ($< 100\text{ nm}$) particles and adverse health effects. With regards to the fact that indoor environment is besides the adults occupied usually also by kids in longer time periods (nursery, kindergarten, school), it is very important to study the indoor environment in a great detail and to understand the behavior of aerosol particles indoors. In the case of the kids being exposed to the indoor aerosol particles, the adverse health effect can be more pronounced and the consequences more dangerous (Schwartz, 2004; Sousa et al., 2012; Mainka and Zajusz-Zubek, 2015). Nevertheless, at the same time it is necessary to monitor the outdoor environment as well by observing its changing daily pattern and trying to identify the possible sources of outdoor air pollution.

EXPERIMENTAL SETUP

Following previously mentioned facts and the request of local kindergarten, we performed a two week lasting I/O measurement campaign in a kindergarten in a small town 25 km north-east of Prague. This town has a moderate industry including iron casting and plastic tubing production. The kindergarten is located in a residential area in a large 3-storey family house. There are two classrooms each with kitchen in the ground floor, 2 bedrooms in first floor and a private apartment in the second floor. The large garden behind the house serves as a playground for the kids, when the weather conditions allow to stay outside.

The instruments used in this campaign included online aerosol spectrometers for highly time resolved information about particle number size distribution as well as offline low volume samplers for information about PM_{10} and $\text{PM}_{2.5}$ daily concentrations and following chemical analysis of the collected samples. The online instrumentation consisted of SMPS spectrometer, covering the size range of 15-700 nm (64 size channels/decade), and two OPS spectrometers, measuring in size range of 300 nm – 10 μm (16 size channels). The low volume samplers were equipped with quartz fiber filters (PM_{10} and $\text{PM}_{2.5}$) and Teflon filters ($\text{PM}_{2.5}$). The SMPS was equipped with a switching valve system allowing for alternate indoor/outdoor sampling. The other instruments were separated into two sets to cover indoor and outdoor environment simultaneously

(see Fig. 1). Indoor instruments were located in a cabinet next to a cloakroom of one of the classrooms. Due to excessive noise it was not possible to place the instruments inside the classroom. Also the OPS measuring outdoors was located inside this cabinet and equipped with a sampling tubing leading outdoors. The outdoor instruments (low volume samplers) were placed in the garden.

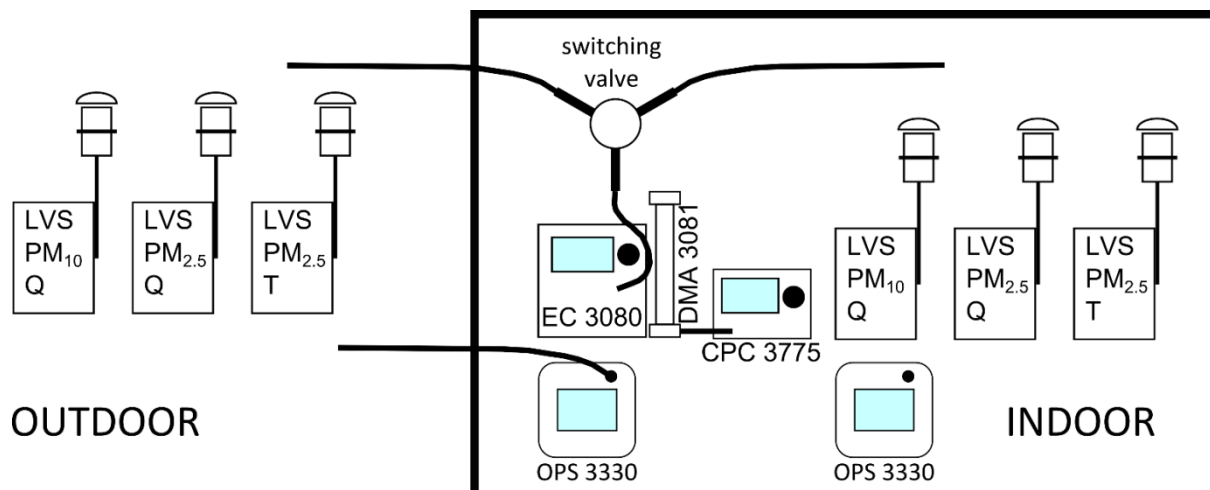


Fig. 1: Measurement setup.

The chemical analysis included ion chromatography (IC), OC/EC analysis and PIXE elemental analysis. The analysis of water soluble ions was performed on quartz fiber filters using IC Dionex ICS-5000 (Thermo Scientific, USA). The analysis of OC/EC was conducted on samples from quartz fiber filters using field OC/EC analyzer (Sunset Lab. Inc., USA). The PIXE analysis will be performed on Teflon filters to obtain detailed information about elemental composition of PM_{10} and $PM_{2.5}$ samples.

RESULTS AND CONCLUSIONS

The online data were analysed mainly from SMPS spectrometer. The data were divided into four groups including indoor and outdoor data and working and non-working hours. Working hours include measurements between 7 a.m. and 5 p.m. which corresponds to operational hours of the kindergarten. Correspondingly, the non-working hours involve the periods from 5 p.m. to 7 a.m. during working days and the weekends. Figure 2 shows the average size distributions for the respective periods mentioned in the previous text. There is obvious difference between working and non-working periods for both indoor and outdoor environments - the concentrations are lower and the size distribution is close to unimodal shape during non-working hours. Overall, the lowest concentration and the lowest interquartile span was observed for non-working period and indoor environment, which corresponds to no indoor sources present and very stable conditions indoors. The only source of particles indoors in this case is the penetration from outdoor air. On the other hand, the highest concentration (especially for smallest particles) and the largest interquartile span can be seen for working hours and outdoor environment. Based on the multimodal shape of the particle size distribution the particles are most probably resulting mainly from traffic, domestic heating and close industrial sources.

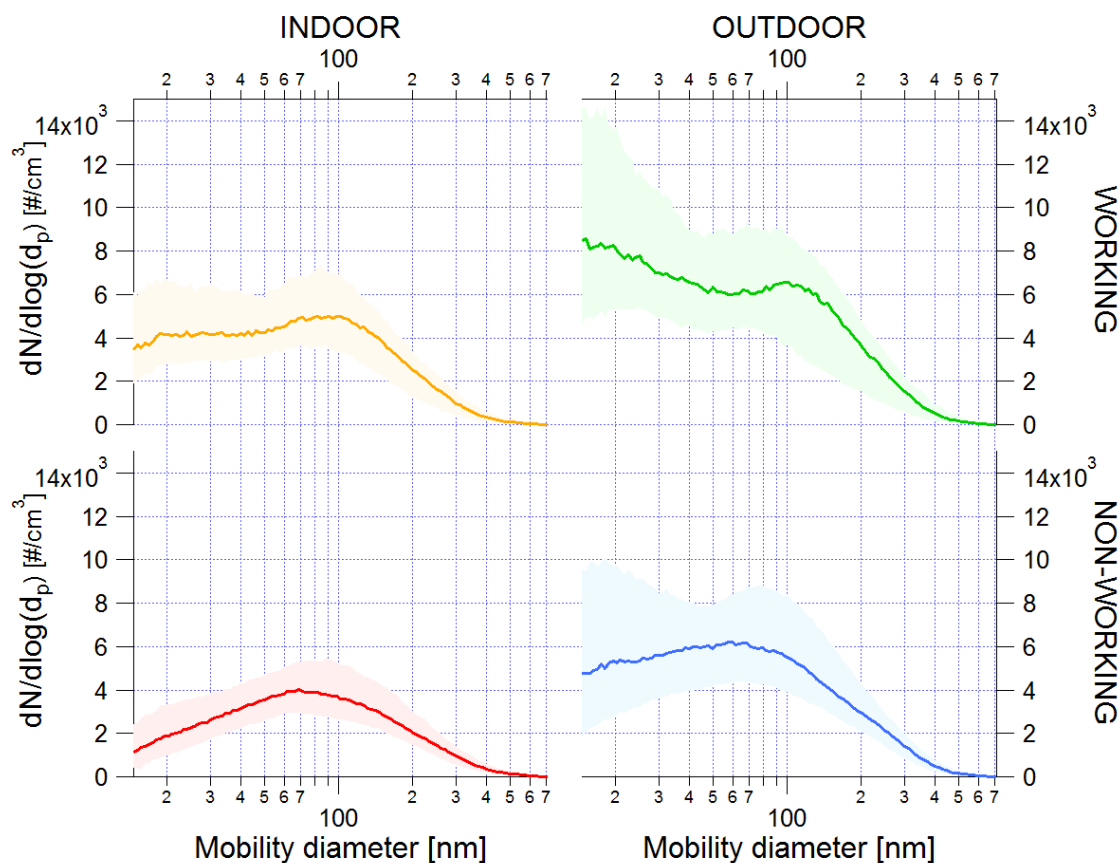


Fig. 2: Average particle size distributions measured by SMPS for working and non-working hours indoors and outdoors, shaded areas depict the interquartile span.

The average mass closure calculated from available data on chemical composition shows similar behavior for both PM_{10} and $PM_{2.5}$ samples. Therefore, only $PM_{2.5}$ mass closure is discussed in this abstract (see Fig. 3). The results are split again into four groups – indoor/outdoor and working days and weekends. In this case, only the whole days were taken into account, because the low volume samplers were operating for 24 hours or 48 hours in the case of the weekends. The mass closure revealed that the highest percentage can be attributed to organic matter, which is connected with traffic and industrial sources mainly. In the case of $PM_{2.5}$, the outdoor contribution of organic matter is higher than indoors for both working days and weekends, which points to most of the part of organic matter being in the fine size range with higher particle losses when penetrating from outdoor to indoor environment. Another easily visible feature is the dissociation of nitrates with much higher percentage outdoors compared to indoor values in both working days and weekends. This can be attributed to dissociation of nitrates when penetrating from colder outdoor environment into much warmer indoor environment. Increased concentrations of Ca^{2+} indoors are most probably caused by the presence of kids/people in the kindergarten inducing resuspension of coarse particles. The most surprising fact was very high contribution of Cl^- in indoor environment. Such a high concentration is not very usual for indoor environment, but in this case can be ascribed to cleaning using some chloride cleaning agents and partially also to a road salt.

Nevertheless, for complete mass closure it would be useful to have also the results from elemental analysis which is not yet available.

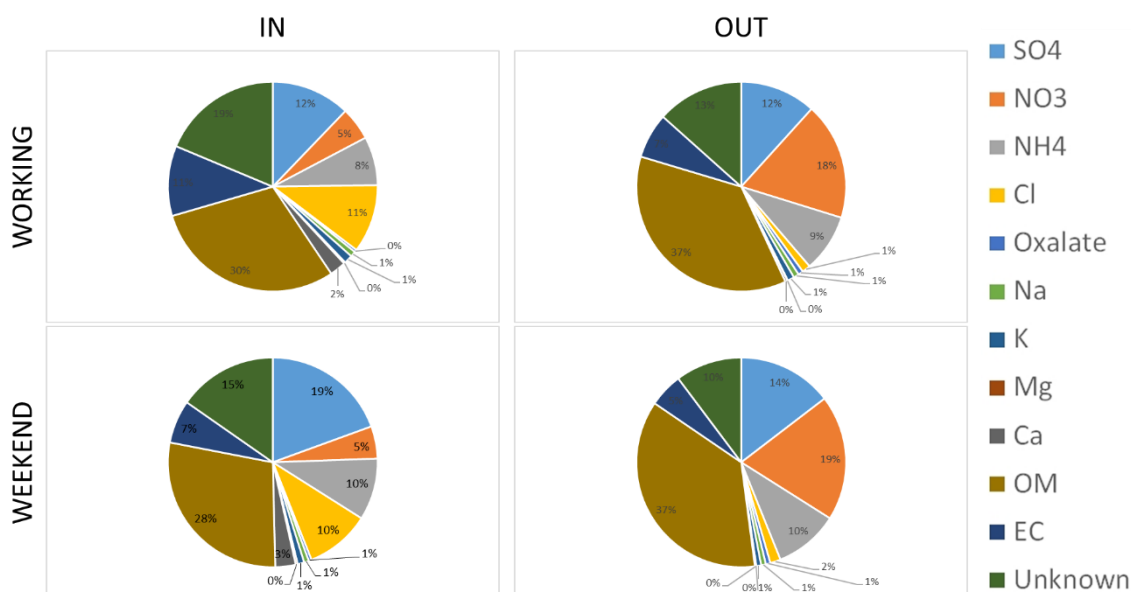


Fig. 3: PM_{2.5} average mass closure for working and non-working hours indoors and outdoors obtained from low volume samplers and following chemical analysis.

ACKNOWLEDGEMENT

This work was supported by European Union Seventh Framework Programme (FP7/2007-2013) under grant agreement n° 315760 HEXACOMM.

REFERENCES

- He, C., Morawska, L., Hitchins, J., & Gilbert, D. Contribution from indoor sources to particle number and mass concentrations in residential houses. *Atmospheric Environment*, 38(21), 3405-3415, (2004).
- Hussein, T., Hameri, K., Aalto, P., Asmi, A., Kakko, L., & Kulmala, M. Particle size characterization and the indoor-to-outdoor relationship of atmospheric aerosols in Helsinki. *Scand J Work Environ Health*, 30 Suppl 2, 54-62, (2004).
- Mainka, A., & Zajusz-Zubek, E. Indoor air quality in urban and rural preschools in upper Silesia, Poland: Particulate matter and carbon dioxide. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 12(7), 7697-7711, (2015).
- Schwartz, J. Air Pollution and Children's Health. *Pediatrics*, 113(Supplement_3), 1037-1043, (2004).
- Sousa, S. I. V, Ferraz, C., Alvim-Ferraz, M. C. M., Vaz, L. G., Marques, A. J., & Martins, F. G. Indoor air pollution on nurseries and primary schools: impact on childhood asthma-study protocol. *BMC Public Health*, 12, 435, (2012).

AMMONIA AND AMMONIUM NITRATE IN ARCHIVES

Ludmila MAŠKOVÁ¹, Jiří SMOLÍK¹, Michal ĎUROVIČ^{2,3}, Magda SOUČKOVÁ⁴

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

²University of Chemistry and Technology Prague, Prague, Czech Republic

³National archives, Prague, Czech Republic

⁴National Library of the Czech Republic, Prague, Czech Republic

Keywords: Indoor environment, Indoor/outdoor ratio, Indoor source

INTRODUCTION

Ammonia in libraries and archives can damage stored materials such as pigments and metals (Grzywacz, 2006) and mediate microbial decomposition (Petushkova and Lyalikova, 1986). The aim of this study was to investigate concentrations and sources of ammonia in the indoor air of five different types of archives, and to establish the relationship between the indoor and outdoor environments.

EXPERIMENTAL SETUP

The measurements were carried out in five depositories located in four buildings in the Czech Republic, each representing a different outdoor environment: (1) the State Regional Archives in Třeboň (small town), (2) the Depository of the Research Library of South Bohemia in Zlatá Koruna (rural), (3) the Library in the Regional Museum in Teplice (industrial area), and (4) two depositories (Land Rolls – LR and New Vault – NV) in the National Archives in Prague (large city). The archives in Třeboň, Zlatá Koruna and Teplice are naturally ventilated, whereas the depositories in the Prague are equipped by ventilation and filtration systems. The sampling sites have already been described in details in previous publications (Mašková et al., 2015, Vichi et al., 2016).

Ammonia was collected by Analyst diffusive samplers (Marbaglass, Italy) during a 12-month period at every location. Sampling was performed on a monthly basis both indoors and outdoors. The analyses were done by an ion chromatography (Watrex Ltd., Czech Republic) with a SHODEX CD-5 conductivity detector. In parallel, measurements of particulate matter (PM) were performed on a daily basis during four intensive campaigns in different seasons of the year at every location. Particles from the indoor and outdoor air were collected by two Berner type Low Pressure Impactors (25/0.018/2, Hauke, Austria) and further the main ions were analysed by an ion chromatography (Dionex ICS-5000, Thermo Scientific, USA).

RESULTS AND CONCLUSIONS

Indoor concentrations of ammonia, in all archives, were usually higher than in the outdoor environment (Fig. 1). Similar results have been observed in many studies, and as a possible source decomposition of infiltrated ammonium nitrate the generation of gaseous ammonia and nitric acid was usually considered (Lunden et al., 2003, Andělová et al., 2010, López-Aparicio et al., 2011, Skytte et al., 2012, Talbot et al., 2016).

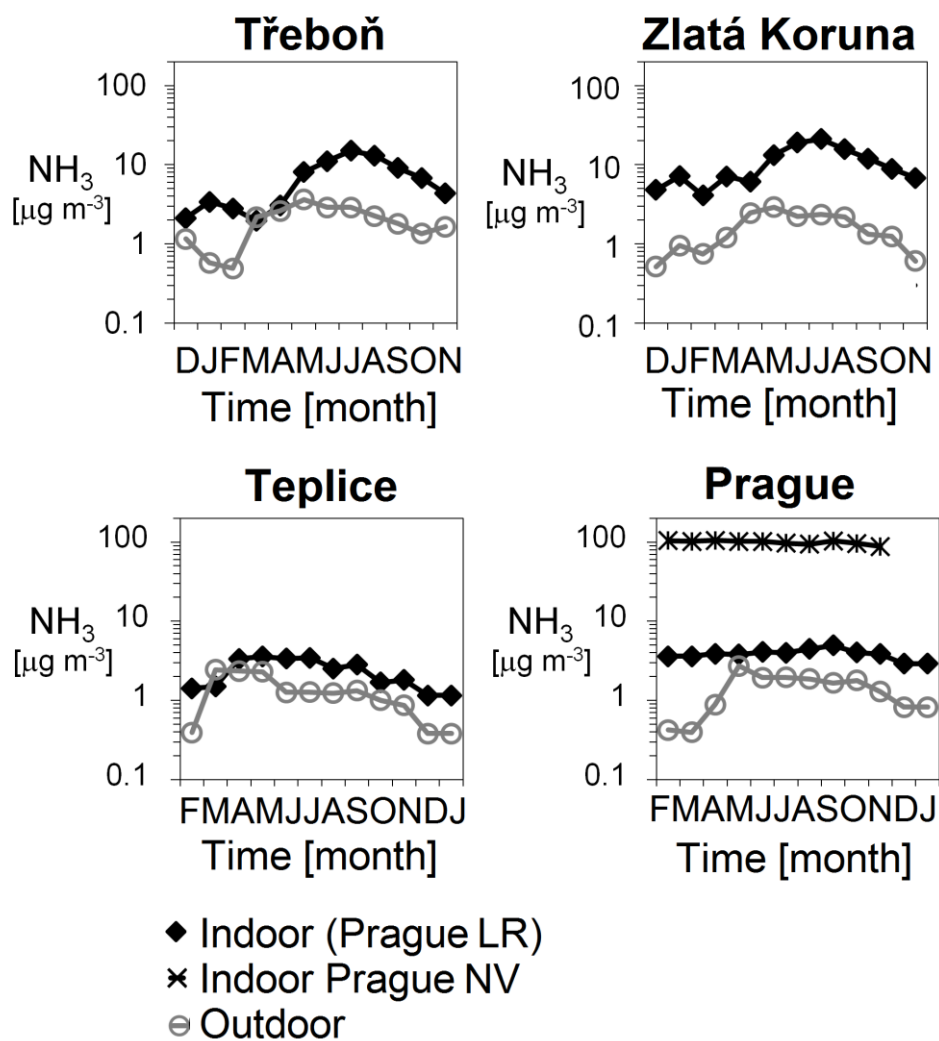


Fig. 1: Time behavior of ammonia concentrations in the indoor and outdoor environments

Concentrations of indoor ammonia from decomposition of ammonium nitrate were estimated. The results revealed that the penetration of ammonium nitrate and ammonia from outdoors can explain only approximately 20-80% of indoor ammonia levels in the naturally ventilated archives (Fig. 2). Moreover, in the depositories in Prague the ammonium nitrate contribution was negligible because the indoor PM concentrations were significantly reduced by the filtration system.

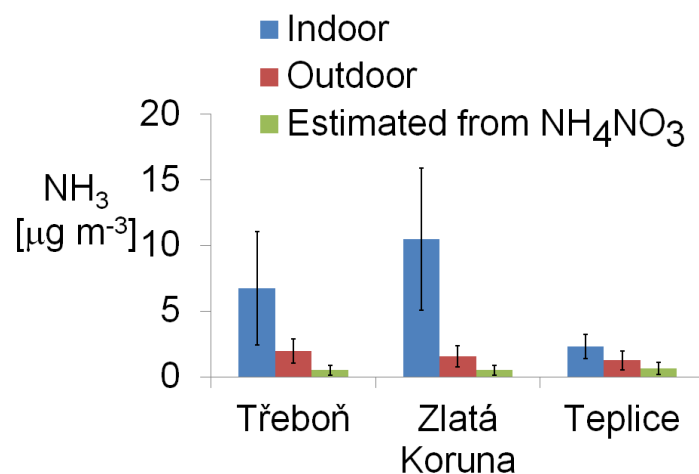


Fig. 2: Annual average indoor and outdoor concentrations of NH_3 and estimated NH_3 concentrations produced by decomposition of ammonium nitrate penetrated from outdoors (\pm standard deviation)

This indicates another source of ammonia in all of the archives. Typical indoor sources, such as cleaning products (Šišovič et al., 1987), metabolic activities of visitors (Dahlin et al., 1997), smoking (Morton and Laffoon, 2008), were absent. Therefore, emissions from the degradation of organic compounds, such as animal urine, a traditional mortar additive (Snow and Torney, 2014), or urea-based compounds used as concrete additives (Demirboga et al., 2014), were considered. To test this two passive NH_3 samplers were exposed in each depository. The first was exposed to the open indoor air while the second was exposed in parallel under a sealed glass cover. The results confirmed that the building material is the source of ammonia in all of the archives. Emissions from the building material also explained very high values of ammonia in the NV depository in Prague. The air quality in this depository was subsequently improved by employing filters for removing ammonia through the ventilation system. After three months the indoor ammonia concentrations decreased from the initial values approximately $100 \mu\text{g m}^{-3}$ to less than $1 \mu\text{g m}^{-3}$.

ACKNOWLEDGEMENT

The work was supported by the Ministry of Culture of the Czech Republic under grant DF11P010VV020.

REFERENCES

- Andělová, L., Smolík, J., Ondráčková, L., Ondráček, J., López-Aparicio, S., Grøntoft, T., Stankiewicz, J. Characterization of Airborne Particles in the Baroque Hall of the National Library in Prague. *e-Preservation Sci.*, 7, 141-146, (2010).
- Dahlin, E., Henriksen, J.F., Anda, O. Assessment of environmental risk factors in museums and archives. *Eur. Cult. Herit. Newsl. Res.*, 10, 94-97, (1997).
- Demirboga, R., Karagöl, F., Polat, R., Kaygusuz, M.A. The effects of urea on strength gaining of fresh concrete under the cold weather conditions. *Construct. Build. Mater.*, 64, 114-120, (2014).
- Grzywacz, C.M. Monitoring for gaseous pollutants. The Getty Conservation Institute: Los Angeles, USA, (2006).

- López-Aparicio, S., Smolík, J., Mašková, L., Součková, M., Grøntoft, T., Ondráčková, L., Stankiewicz, J. Relationship of indoor and outdoor air pollutants in a naturally ventilated historical building envelope. *Build. Environ.*, 46, 1460-1468, (2011).
- Lunden, M.M., Revzan, K.L., Fischer, M.L., Thatcher, T.L., Littlejohn, D., Hering, S.V., Brown, N.J. The Transformation of Outdoor Ammonium Nitrate Aerosols in the Indoor Environment. *Atmos. Environ.*, 37, 5633-5644, (2003).
- Mašková, L., Smolík, J., Vodička, P. Characterisation of Particulate Matter in Different Types of Archives, *Atmos. Environ.*, 107, 217-224, (2015).
- Morton, M.J., Laffoon, S.W. Cigarette smoke chemistry market maps under Massachusetts Department of Public Health smoking conditions. *Regulat. Toxicol. Pharmacol.*, 51 (1), 1-30, (2008).
- Petushkova, J.P., Lyalikova, N.N. Microbiological degradation of lead-containing pigments in mural paintings. *Stud. Conserv.*, 31, 65-69, (1986).
- Skytte, L., Rasmusen, K.L., Ryhl-Svendsen, M., Svensmark, B., Brimblecombe, P. Ammonia chemistry within Danish churches. *Sci. Total Environ.*, 417-418, 13-20, (2012).
- Snow, J., Torney, C. Lime mortars in Traditional buildings. National Conservation Centre: Edinburgh, UK, (2014).
- Šišovič, A., Šega, K., Kalinić, N. Indoor/outdoor relationship of ammonia concentration in selected office buildings. *Sci. Total Environ.*, 61, 73-77, (1987).
- Talbot, N., Kubelová, L., Makeš, O., Cusack, M., Ondráček, J., Vodička, P., Schwarz, J., Ždímal, V. Outdoor and Indoor Aerosol Dynamics from Urban Background Measurements during Warm Season. *Atmos. Environ.*, 131, 171-184, (2016).
- Vichi, F., Mašková, L., Frattoni, M., Imperiali, A., Smolík, J. Simultaneous Measurement of Nitrous Acid, Nitric Acid, and Nitrogen Dioxide by Means of a Novel Multipollutant Diffusive Sampler in Libraries and Archives. *Heritage Science*, 4(4), 1-8, (2016).

SPATIALLY AND TEMPORALLY DETAILED INDOOR AND OUTDOOR WOODSMOKE DETECTION

Naděžda ZÍKOVÁ^{1,2}, Philip K. HOPKE¹, David C. CHALUPA³, David Q. RICH⁴,
Andrea FERRO⁵

¹Center for Air Resources Engineering and Science, Clarkson University, Potsdam, NY

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

³Department of Environmental Medicine, University of Rochester, Rochester, NY

⁴Department of Medicine, University of Rochester, Rochester, NY

⁵Department of Civil and Environmental Engineering, Clarkson University, Potsdam, NY
nada.zikova@natur.cuni.cz

Keywords: Wood smoke, Indoor/outdoor ratio, Low cost monitors

INTRODUCTION

Residential wood combustion for heat production is becoming more common in suburban areas of developed countries. As the emissions from wood combustion depend considerably on the combustion device, fuel quality, and operating conditions (Bolling et al., 2009), a limited number of monitors cannot characterize the fluxes resulting from urban emissions, atmospheric transformations, and transport (Holstius et al., 2014), and cannot describe personal exposures, a critical link between ambient air pollution and human health effects (Snyder et al., 2013). Networks of low-cost monitors could provide intensive environmental surveillance producing representative and reliable information for an area of interest (Kumar et al., 2015).

EXPERIMENTAL SETUP

This work describes the results from an extended measurement in Rochester, NY (ca 210,000 inhabitants) and Monroe County between November 2015 and April 2016 using 52 low cost PM monitors, Speck (Airviz Inc., Carnegie Mellon University, Pittsburgh, PA, USA), located at 26 sampling sites with wood burning appliances or in areas with reported wood smoke. The study participants, mostly employees of the University of Rochester, also completed a survey on house type and age, heating fuel and frequency, and other activities influencing indoor air quality data.

At each location, one indoor and one outdoor monitor in weatherproof housing were installed, and concurrently measured 1-minute particle number concentrations and estimated particle mass concentrations of indoor and outdoor PM between 0.5 and 3 μm (Manikonda et al., 2016). Additionally, a CO monitor was placed inside each household to help distinguish between combustion and non-combustion sources of indoor PM.

Two additional outdoor Speck instruments were placed at the Rochester New York Department of Environmental Conservation (DEC) site with continuous PM measurement (Thermo Scientific TEOM, model 1405-DF [FEM]).

RESULTS AND CONCLUSIONS

Mean indoor ($9.6 \mu\text{g}/\text{m}^3$) and outdoor ($5.7 \mu\text{g}/\text{m}^3$) PM concentrations are below the 24-hour and annual U.S. National Ambient Air Quality Standards (NAAQS) for $\text{PM}_{2.5}$. The concentrations, however, show large spatial variability (Fig. 1). Weekly and hourly cycles are in accordance with expectations, with outdoor peaks during rush hours and working days, and indoor peaks in the evenings and during weekends. The indoor air quality is further dependent on heating type and candles burning.

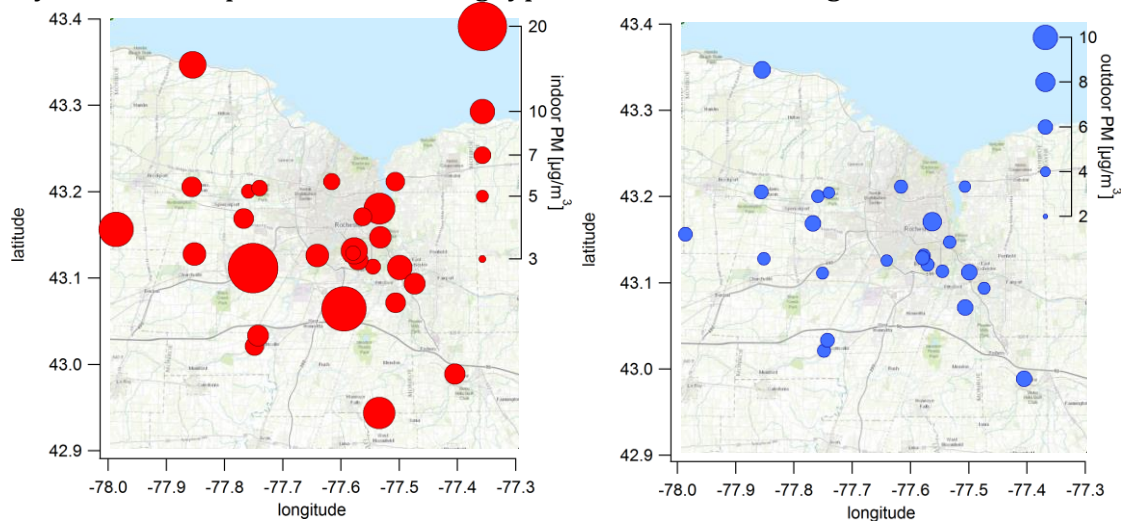


Fig. 1: Mean indoor (left) and outdoor (right) PM concentrations measured at the 26 locations in Monroe County between 11/2015 and 4/2016.

Speck monitors capture the peaks at the DEC site, and correlate with the FEM measurements ($r \sim 0.24$). The results are similar to those of an earlier comparison of the Speck monitors using the Grimm 1.109 as a reference (Zíková et al., 2016).

ACKNOWLEDGEMENT

This work was supported by the New York State Research and Development Authority (NYSERDA) under grant 63040.

REFERENCES

- Bolling, A.K., et al. Health effects of residential wood smoke particles: the importance of combustion conditions and physicochemical particle properties. *Particle and fibre toxicology*, 6, 29, (2009).
- Holstius, D.M., et al. Field calibrations of a low-cost aerosol sensor at a regulatory monitoring site in California. *Atmospheric Measurement Techniques*. 7 (4), 1121–31, (2014).
- Snyder, E.G., et al. The changing paradigm of air pollution monitoring. *Environmental science & technology*. 47 (20), 11369–77, (2013).
- Kumar, P., et al. The rise of low-cost sensing for managing air pollution in cities. *Environment international*. 75, 199–205, (2015).
- Manikonda, A., et al. Laboratory Assessment of Low-Cost PM Monitors, *Journal of Aerosol Science*, 102, 29–40, (2016).
- Zikova, N., et al. Evaluation of new low-cost particle monitors for $\text{PM}_{2.5}$ concentration measurements. *Journal of Aerosol Science*, submitted.

VÝSLEDKY MĚŘENÍ PROFESIONÁLNÍ EXPOZICE POLETAVÝM AEROSOLŮM V PRACOVNÍM OVZDUŠÍ

Šárka BERNATÍKOVÁ, Radka PŘICHYSTATOVÁ, Lucie SIKOROVÁ, Lucie MASLÁKOVÁ

Vysoká škola báňská – Technická univerzita Ostrava, sarka.bernatikova@vsb.cz

Klíčová slova: Ultrajemná frakce aerosolu, Nanorozměrné částice, Vzorkování

SUMMARY

Summary presents measurements of occupational exposure to airborne aerosols with possible occurrence of ultrafine particles emitted during the handling of products containing small polymeric microspheres. Standard air monitoring method for determining the mass of dust exposure has been complemented by measuring and analysing the number concentration and particle size distribution of ultrafine aerosol fraction. The results provide a broader picture of occupational exposure to nano-objects and could be used for following risk assessment.

ÚVOD

Z epidemiologických studií je znám negativní zdravotní účinek jemných prachových částic v ovzduší (Dockery et al., 1993, Brook et al., 2010, Rückerl et al., 2011). Většina těchto studií však používá jako ukazatel expozice hmotnostní koncentraci a to z důvodu, že je dobře měřitelná. Nicméně je to ukazatel dost obecný, protože prachové částice vznikají z mnoha různých zdrojů a mají odlišné morfologické, chemické i fyzikální parametry. Bylo zjištěno, že se zmenšující se velikostí aerosolových částic jejich toxicita roste (Pope et Dockery, 2006).

Cílem měření bylo zjistit úroveň profesionální expozice na vybraném pracovišti jako podklad pro odhad a řízení rizik plynoucích z této expozice, tzv. Control banding.

METODY MĚŘENÍ

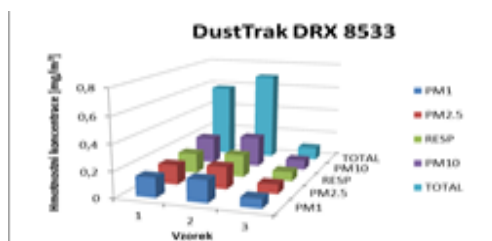
Měření bylo provedeno na vybraném pracovním místě, vzorky ovzduší byly odebírány z hlediska prostorového uspořádání standardním způsobem v blízkosti dýchací zóny pracovníka. Byla monitorována hmotnostní koncentrace celková, PM₁₀, respirabilní frakce, PM_{2,5} a PM₁ aerosolu pomocí přístroje DustTrak DRX 8533, početní koncentrace částic o velikosti 10 – 1000 nm přístrojem CPC 3007 a monitoring početní koncentrace částic a velikostní distribuce částic v rozmezí 10 - 350 nm přístrojem NanoScan SMPS 3910.

Před zahájením pracovní operace byla změřena po dobu 15 min pozad'ová charakteristika pracovního ovzduší – tzv. pozadí (vzorek 1). Následně bylo provedeno měření koncentrace aerosolu v pracovním ovzduší v průběhu pracovní operace – vzorek 2. Na závěr bylo pro srovnání proměřeno ještě venkovní ovzduší – vzorek 3.

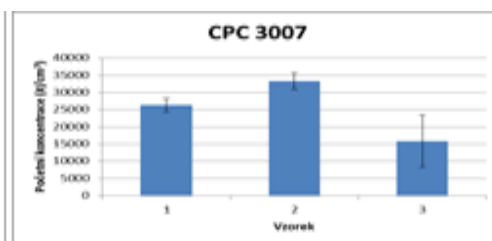
VÝSLEDKY A DISKUSE

Průběh měření potvrdil poměrně nízké hmotnostní koncentrace částic poletavého aerosolu zastoupených ve všech sledovaných frakcích, hodnoty koncentrací celkové a

respirabilní frakce jsou nízké ve srovnání s limitními hodnotami expozice pro pracovní ovzduší. V grafu 1 je přehled naměřených koncentrací všech velikostních frakcí pro jednotlivé odběry – vzorky 1 – 3. Výsledky jsou doplněny o průměrné hodnoty početních koncentrací částic na jednotlivých měřených místech a jsou uvedeny v grafu 2.

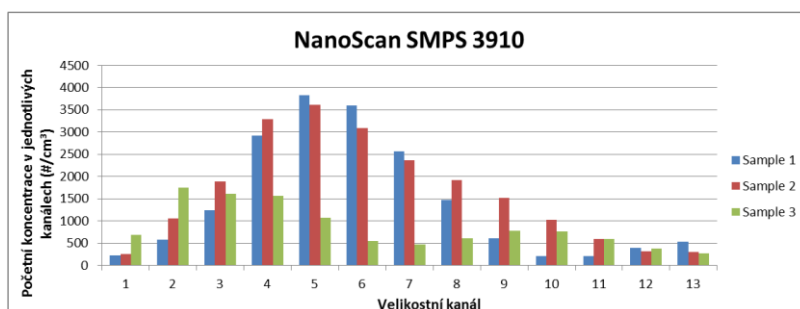


Obr. 1: Hmotnostní koncentrace



Obr. 2: Početní koncentrace

Jak vyplývá z výsledků měření počtu a distribuce částic naměřených pomocí SMPS 3910 (Obr. 3), majoritní zastoupení (vyjádřené mediánem počtu) částic na vybraném pracovním místě se nachází v 5. velikostním kanálu s průměrem částic 36,5 nm. V grafu 3 je viditelná změna průměrného počtu částic pozad'ových koncentrací oproti pracovní operaci a jejich zvýšeným počtem zejména od velikostního kanálu 8, tj. velikosti 86,6 nm.



Obr. 3: Početní koncentrace částic podle jejich distribuční velikosti

ZÁVĚR

Monitoringem koncentrace frakce aerosolu v reálném čase byl zjištěn rozdíl mezi pozad'ovými koncentracemi a koncentracemi během pracovní operace a to jak u hmotnostních tak početních koncentrací.

PODĚKOVÁNÍ

Tento příspěvek vzniknul díky podpoře grantu VŠB – TUO č. SP2016/52 Komplexní hodnocení profesionální expozice vyráběným nanomateriálům.

LITERATURA

- Brook RD, Rajagopalan S, Pope CA, et al. Particulate Matter Air Pollution and Cardiovascular Disease: An Update to the Scientific Statement From the American Heart Association. *Circulation*, 121, 2331-2378, (2010).
- Pope III, C.A., Dockery, D.W. Health effects of fine particulate air pollution: lines that connect. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 56(6), 709–742, (2006).
- Rückerl, R., Schneider, A., Breitner, et al. Health effects of particulate air pollution: A review of epidemiological evidence. *Inhalation Toxicology*, 23, 555-592, (2011).

KONCENTRACE PM_x NA VYBRANÝCH PRACOVIŠTÍCH POVRCHOVÉHO LOMU NA HNĚDÉ UHLÍ

Barbora BASSLEROVÁ, Jan HOVORKA

Laboratoř pro studium kvality ovzduší, Ústav pro životní prostředí,
Přírodovědecká Fakulta Univerzity Karlovy, Benátská 2, 12801 Praha 2,
basslerb@natur.cuni.cz

Klíčová slova: PM₁₀, Hrubý aerosol, Prach, Povrchová těžba uhlí, Personální expozice

SUMMARY

This work compares PM₁, PM_{2,5}, PM₁₀ and (PM₁₀-PM₁) as coarse aerosol mass, between the driver's cabine and the outdoor walkway of the bucket wheel excavator in the brown coal strip mine Doly Nástup Tušimice between March 16-23, 2015. Twin portable laser nephelometers were used to measure individual aerosol size fractions. On average, outdoor PM₁₀ was mostly composed of coarse particles 82 %. PM₁₀ fraction predominated outside and changed throughout the day depending on the activity carried out by a worker. Regular cleaning by sweeping stretches of dunes had an impact on PM₁₀ concentrations. Maximum concentration of PM₁₀ during regular clearing was 62,2 mg·m⁻³ and minimum concentration of PM₁₀ was 12,5 mg·m⁻³. Fluctuations in the concentration of PM₁ were detected in the driver cab due to smokers stay at this workplace. The concentration of PM₁ with smokers in the driver cab average grew about 0,6 mg·m⁻³. For these reasons there is a concentration difference between work shifts.

ÚVOD

Povrchové lomy jsou zejména zdrojem hrubých aerosolových částic o aerodynamickém průměru větším nežli 1 μm. Ten vzniká především v důsledku rozrušení těžných hornin kolesovými rýpadly a současně činností dalších těžebních technologií (pásová doprava, úprava těžných nerostných surovin). Pracovníci, kteří těžební stroje obsluhují, jsou vystaveni znečištění ovzduší, což má vliv na jejich zdraví.

Hlavním cílem této práce je změřit a diskutovat rozdíl frakcí PM₁, PM_{2,5}, PM₁₀ a hrubého aerosolu mezi kabinou řidiče a venkovním ochozem kolesového rýpadla K 800 N/2 v hnědouhelném povrchovém lomu Libouš v dolu Nástup Tušimice - DNT. Navazujícím cílem je zjistit příčiny naměřených hodnot PM_x v kabině řidiče a vysledovat, jak se chovají koncentrace prachu v průběhu jednotlivých pracovních směn, případně jaký vliv na koncentrace mají konkrétní pracovní činnosti.

METODY MĚŘENÍ

Měření proběhlo ve dnech od 16. 3. do 23. 3. 2015, na kolesovém rýpadle v hnědouhelném lomu v DNT. Kolesové rýpadlo K 800 N/2, nacházející se v uhelném řezu na lomu Libouš Sever II, bylo zvoleno na základě vysoké těžební činnosti a tedy i předpokladu vyšší expozice pracovníků koncentracím prachu. Výběr stanovišť reprezentoval vnitřní prostředí (kabinu řidiče) a prostředí venkovní (část ochozu kolesového rýpadla).

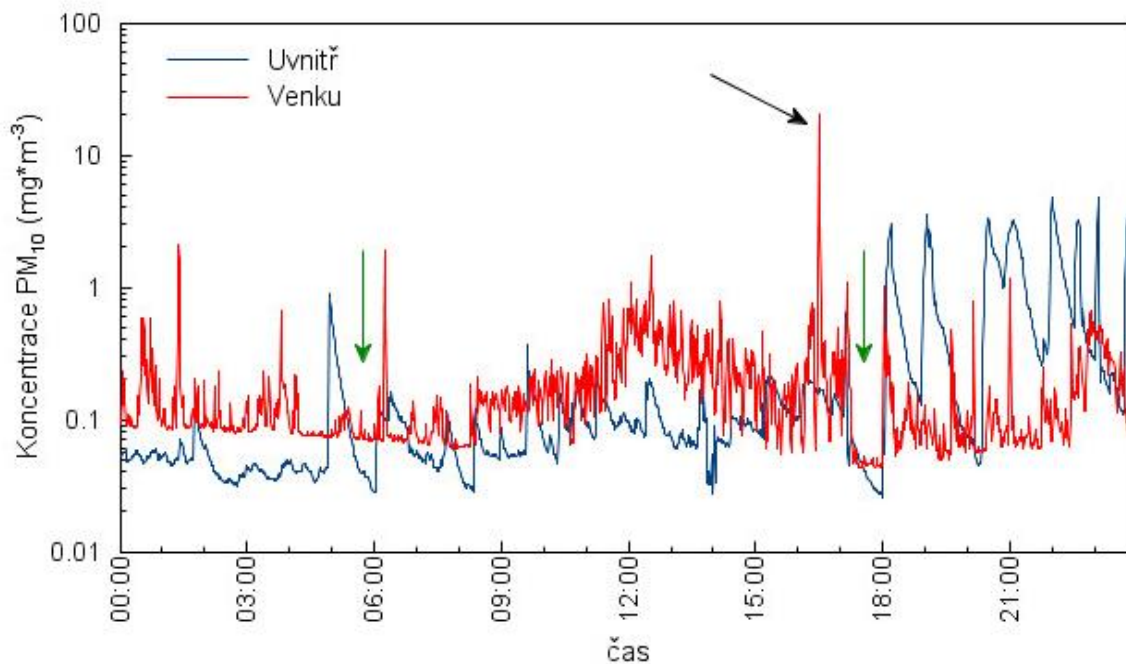
Pro měření prachových částic byly použity přenosné laserové nefelometry DustTrak DRX, (model 8533, TSI), které detekují částice o velikostech od 0,1 do 10 μm . Oba DustTraky byly uloženy do vodotěsných kufříků (Environmental Enclosure, model 8535, TSI) se vzorkovací hlavicí ve výšce dýchací zóny stojících pracovníků 150 až 170 cm nad zemí ve venkovním prostředí, zatímco v kabině řidiče by dýchací zónu sedícího pracovníka reprezentovala výška 80 cm. Tu ovšem z důvodu nedostatečného prostoru nebylo možné dodržet, a proto byl DustTrak č. 2 instalován ve výšce pouze 50 cm. DustTrak č. 1 byl umístěn na spodním ochozu v úrovni venkovního přesypu ve vzdálenosti cca 2 m od pásového dopravníku v těsné blízkosti odpočinkového prostoru. Koncentrace aerosolu byly zaznamenávány s integrační dobou 1 min.

Průběhy teploty a vlhkosti zaznamenávaly digitální záznamové teploměry-vlhkoměry (D3121, AirFlow) v minutových intervalech.

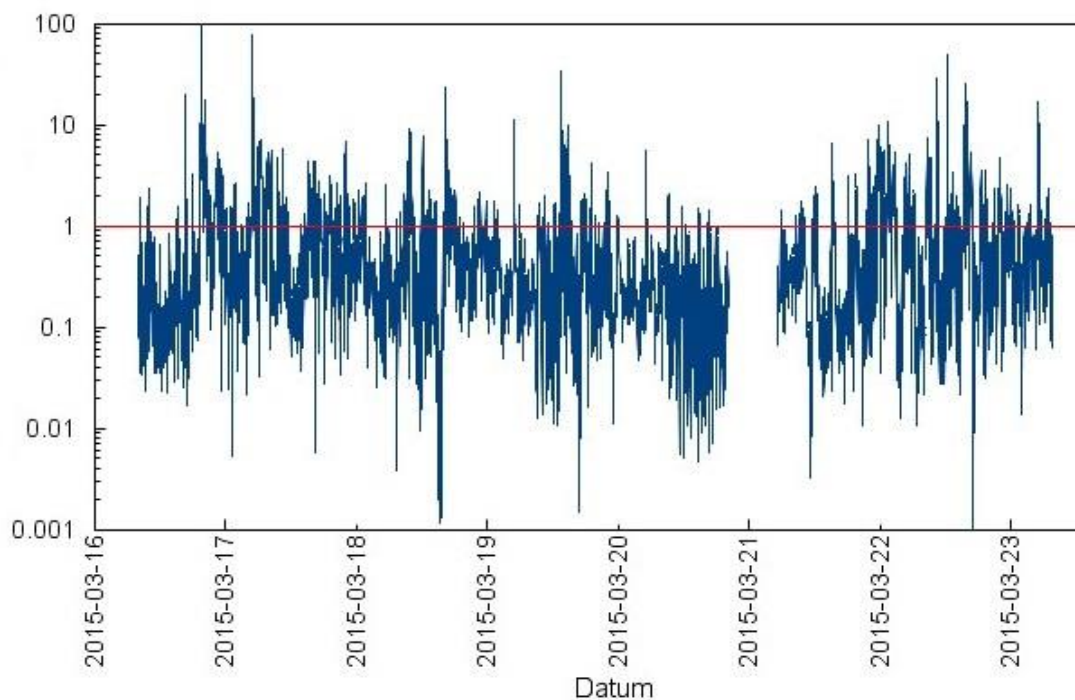
Data byla zpracována v programu CoPlot a CoStat.

VÝSLEDKY A DISKUSE

Hrubý aerosol převažuje v prostředí venkovním z 82 %, ale na výsledné koncentrace mají vliv jednak mikroklimatické podmínky a především konkrétní činnosti prováděné na venkovních ochozech rýpadla. Nejvyšších koncentrací PM_{10} se dosahuje během pravidelného úklidu rýpadla (ruční zametání v blízkosti přesypů). Během tohoto úklidu, který se provádí většinou mezi 16. – 17. hodinou, dochází ke zvýšení koncentrací PM_{10} ve venkovním prostředí v průměru až o $30,0 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$. Minimální koncentrace PM_{10} během této činnosti dosahují hodnot $12,5 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$ a maximální koncentrace až $62,2 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$ (obr. 1). Po dokončení úklidu částice rychle sedimentují. Ve venkovním prostředí se proto zjištěná maxima a minima liší mezi ranními a nočními směnami, neboť v noci se úklid neprovádí (tab. 1). V kabině řidiče (vnitřním prostředí) tyto faktory nemají na množství částic PM_{10} takový vliv.



Obr. 1: Průběh koncentrace PM_{10} ve venkovním i vnitřním prostředí v úterý 17. 3. 2015. Zelené šipky znázorňují střídání směn, černá šipka pravidelný úklid zametáním.



Obr. 2: Poměr hrubé frakce mezi vnitřním a venkovním prostředím od 16. 3. do 23. 3. 2015. Situace, kdy hrubý aerosol převažoval v kabině řidiče, nastává při otevření dveří do kabiny.

Tab. 1: Porovnání statistických hodnot venkovní koncentrace PM_{10} ($mg \cdot m^{-3}$) mezi denní a noční pracovní směnou.

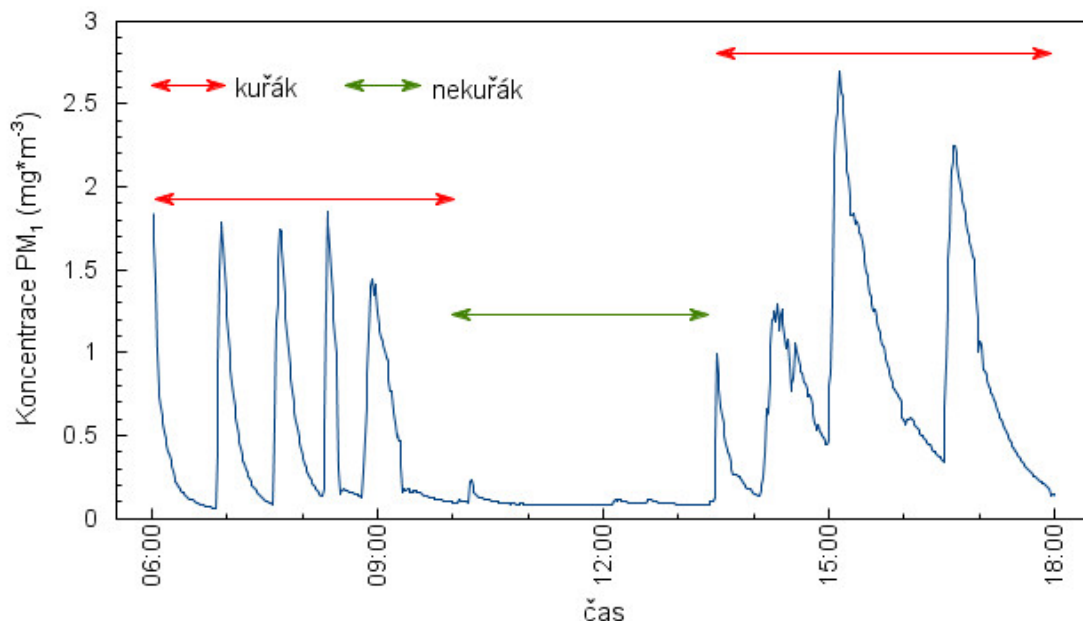
Směna	Střední hodnota	Maximum	Minimum	95% kvantil	75% kvantil	50% kvantil	25% kvantil	5% kvantil
Denní	0,41	62,20	0,02	1,04	0,29	0,18	0,12	0,05
Noční	0,21	2,92	0,03	0,54	0,27	0,15	0,09	0,06

Dalším faktorem, který ovlivňuje koncentrace PM_{10} ve vnějším ovzduší je střídání směn (obr. 1). Pokles koncentrací lze pozorovat vždy před 6:00 a 18:00 hodinou, kdy končí jedna směna a je střídána jinou. Při střídání směn kolesové rýpadlo vždy zastaví těžbu, čímž dojde k poklesu částic PM_{10} . Následné zahájení těžby se pak projeví zvýšením koncentrací PM_{10} průměrně o $0,64 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ na venkovním ochoze a v kabině řidiče je průměrný nárůst o $1,15 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$.

Z průběhů koncentrací PM_1 jsou nápadné značné výkyvy v kabině řidiče. Tyto fluktuace, kdy koncentrace PM_1 prudce vystoupají obvykle na $1,50$ až $2,80 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$, jsou charakteristické stejným průběhem (rychlým nárůstem a pomalým poklesem), což značí, že jde o jednu opakovanou činnost. Kolísání je znázorněno v obrázku 3. Jelikož se jedná o tak malé částice, jejichž vznik nesouvisí s těžbou, lze předpokládat jejich původ z cigaretového kouře.

Řidiči na všech těžebních strojích pracují vždy ve 12 hodinových pracovních směnách, přičemž samotné řízení rýpadla je vždy po dobu 4 hodin, pak následuje 4 hodinová bezpečnostní přestávka, kdy je řidič střídán jiným pracovníkem. Z průběhu záznamu lze vyzpozorovat, zdali pracovník, který řídí rýpadlo, je kuřákem či nikoli.

V případě přítomnosti kuřáka je průměrná koncentrace PM_1 v kabině $0,71 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$, zatímco v přítomnosti nekuřáka je průměrná koncentrace PM_1 $0,13 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$.



Obr. 3: Detailní průběh PM_1 z kabiny řidiče ze dne 19. 3. od 06:00 do 18:00

ZÁVĚR

Experimentálním stanovením bylo prokázáno, že frakce PM_{10} převažovala ve venkovním prostředí a měnila se v průběhu dne, v závislosti na vykonávané činnosti pracovníka. Významný vliv na koncentraci PM_{10} měl pravidelný úklid zametáním v úsecích přesypů. Jednalo se o opakovanou činnost, avšak prováděnou pouze v denních směnách. V kabině řidiče byly zjištěny výkyvy koncentrací PM_1 vlivem pobytu kuřáků, což se projevilo nárůstem PM_1 průměrně o $0,6 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$. Z těchto příčin dochází k rozdílům koncentrací mezi jednotlivými pracovními směnami.

Pro snížení rozdílů v expozici PM_{10} mezi denními a nočními směnami se nabízí provádět úklid v okolí přesypů jinými prostředky, než je ruční zametání, a sice uhelný spad odstraňovat vysavačem nebo proudem vody. Zároveň je nutné, aby pracovníci provádějící tuto činnost používali ochranné prostředky (respirátory).

PODĚKOVÁNÍ

Za umožnění měření na těžebním stroji v uhelném lomu Libouš v Dolech Nástup Tušimicích a za poskytnutí informací týkající se těžby děkuji Ing. Jiřímu Kučerovi a panu Petru Richterovi.

PROPERTIES OF AEROSOL PRODUCED BY LASER ABLATION OF STANDARD MATERIALS FOR ICP-MS ANALYSIS

Markéta HOLÁ¹, Hana NOVÁKOVÁ¹, Jakub ONDRÁČEK², Michal VOJTÍŠEK³,
Viktor KANICKÝ^{1,4}

¹CEITEC, Masaryk University, Brno, Czech Republic, mhola@sci.muni.cz

²Institute of Chemical Process Fundamentals of the ASCR, Prague, Czech Republic,
Ondracek@icpf.cas.cz

³Faculty of Mechanical Engineering, CTU of Prague, michal.vojtisek@fs.cvut.cz

⁴Department of Chemistry, Faculty of Science, Masaryk University, Brno, Czech Republic,
viktork@chemi.muni.cz

Keywords: Laser ablation, ICP-MS, SMPS, EEPS

INTRODUCTION

Laser ablation (LA), together with inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) as a detection system, has become a routine method for the direct analysis of various solid samples. The product of laser ablation contains a mixture of vapour, droplets and solid particles (Figure 1). All components are finally transported to a plasma by a carrier gas as a dry aerosol including mainly agglomerates of primary nanoparticles. In general, characterisation of aerosols by their particle size distribution (PSD) represents indispensable tool for fundamental studies of the interaction of laser radiation with various materials.

The particle size distribution of dry aerosol originating from laser ablation of standard material was monitored by two aerosol spectrometers – Fast Mobility Particle Sizer (EEPS) and Scanning Mobility Particle Sizer (SMPS) simultaneously with laser ablation - ICP-MS analysis.

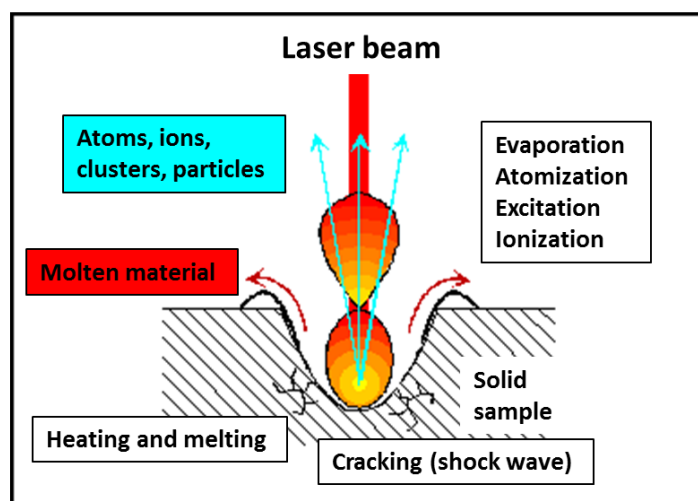


Fig. 1: Laser beam-sample interaction.

EXPERIMENTAL SETUP

The particles produced by laser ablation of standard materials were analysed by ICP-MS and various aerosol spectrometers giving information about the physical properties of generated particulates. The arrangement of the experiment shows Figure 2. This work is focused on the comparison of EEPS (model 3090, TSI) and SMPS (EC 3080, DMA 3081 and CPC 3775, all TSI) results.

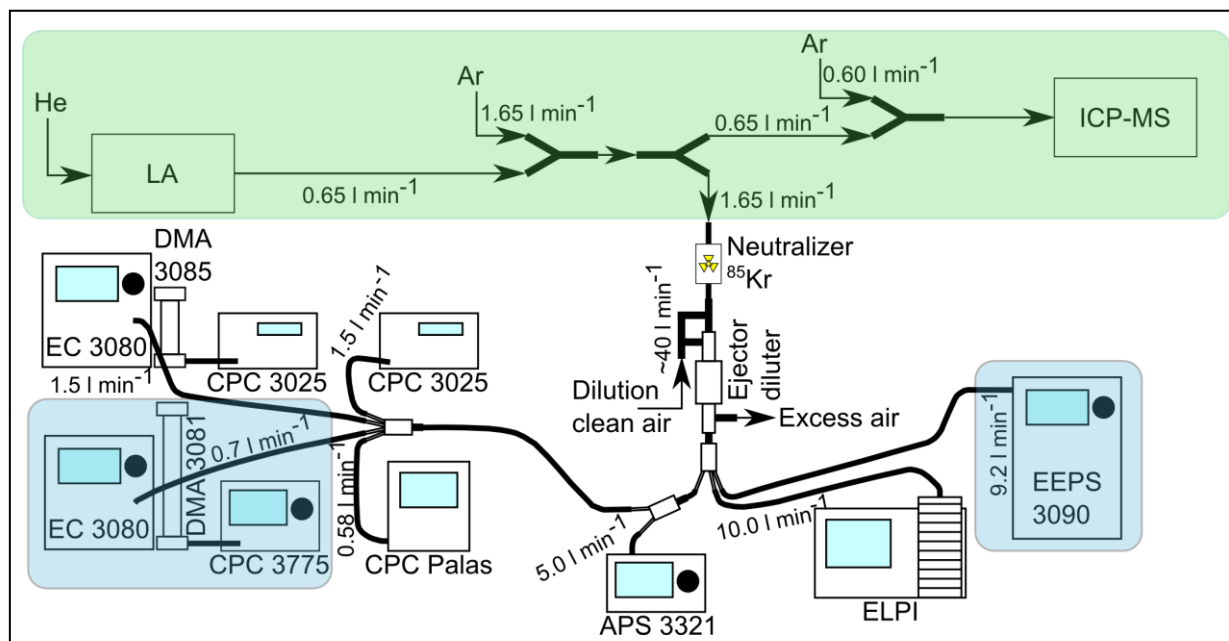


Fig. 2: Schematics of measurement set-up (green – LA-ICP-MS system, blue – aerosol spectrometers used for this study).

The instrumentation of the *LA-ICP-MS* system consisted of an excimer laser ablation system Analyte G2 (Photo Machines Inc., Redmond, WA, USA) and *ICP-MS* with a quadrupole analyzer Agilent 7500ce and a collision-reaction cell (Agilent, Japan). The laser operates at a wavelength of 193 nm with a pulse duration ≤ 4 ns. Using helium as a carrier gas with a flow rate of 0.65 l min^{-1} , the aerosol was washed out from the chamber (HelEx) and transported through a polyurethane tube (i.d. 4 mm) to the aerosol spectrometers and ICP-MS. Two ablation modes - spot and line scan - were performed. Spot ablation with different spot sizes and line scan ablation using $85 \mu\text{m}$ spot size and different scan speed were compared. Selected isotopes were monitored with the total integration time of 1 s which was similar to the FMPS scanning rate.

SMPS spectrometer is an aerosol instrument measuring particle number size distribution in size range starting at units of nanometers up to approximately 1 micron. This instrument sizes the particles according to their mobility in electrostatic field and counts their number in individual size bins using Condensation Particle Counter (CPC). *SMPS* 3936 including EC 3080, DMA 3081, aerosol charger ^{85}Kr (10 mCi) and CPC 3775 (all TSI) was used in this work. The measurement size range was set to 10 – 300 nm and the scanning time was set to 1 minute per sample.

EEPS spectrometer is another aerosol instrument allowing to measure number size distribution in fixed particle size range of 5.6 – 560 nm with a high time resolution (down to 1 second per sample). The *EEPS* again sizes the particles according to their

mobility in electrostatic field and counts their number using set of 22 electrometers. The Engine Exhaust Particle Sizer (EEPS, Model 3090, TSI), which is, according to the manufacturer, functionally similar to the FMPS (Model 3091, TSI), was used for this work.

RESULTS AND CONCLUSIONS

The particle size distribution was monitored using SMPS and FMPS simultaneously with ICP-MS signal for the spot and line ablation. The records of PSD for the whole ablation time (80 s) were compared. Fig. 3 shows PSD for spot laser ablation, repetition rate 10 Hz, Fluence 8 J cm^{-2} and spot size of $85 \mu\text{m}$. The error bars indicate standard deviation of 5 measurements.

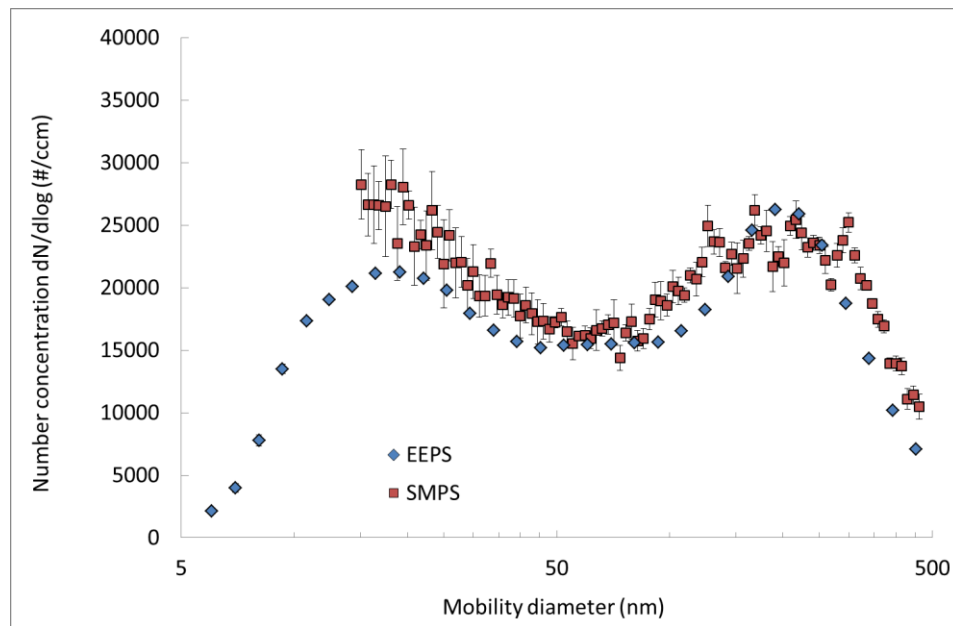


Fig. 3: Particle size distribution graphs (average of 80 s spot ablation).

Both size distributions are bimodal with the first mode in nucleation size range (10-22 nm) and the second mode in fine size range (190 nm). The smaller particles represent the primary particles produced by laser ablation, the larger particles are most probably a product of coagulation/agglomeration of primary nanoparticles or particles originated from the droplets' solidification.

The FMPS records particle size distribution for each second of the entire ablation process using 32 size channels. To show some specific dynamic features of ablation and to demonstrate the high scan time of the FMPS device, maps representing the change in PSD over time were created. Figure 4 shows distribution maps for temporal behaviour of particle number concentration in individual size channels for spot size of $85 \mu\text{m}$. The particle concentration scale is shown to the right $dN/d\log(dp)$ (particles cm^{-3}).

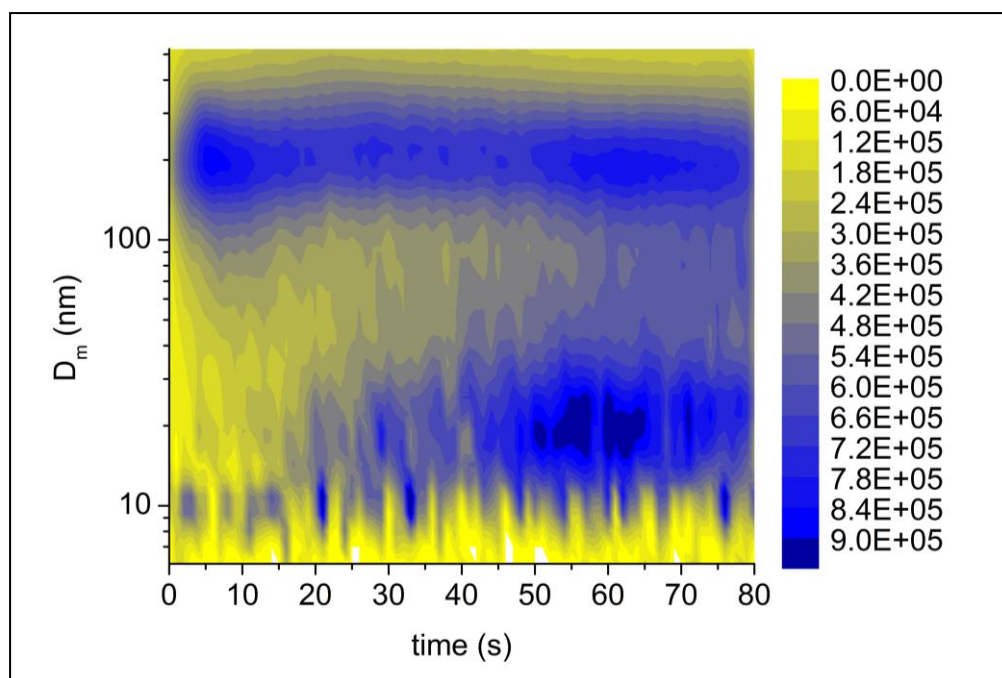


Fig. 4: EEPs distribution map.

Increased production of particles ($D_m \sim 190$ nm) was observed during single hole drilling within the first 10 s of laser ablation. The production of primary nanoparticles starts approximately 20 s after the start of ablation, which corresponds to a deeper crater. Furthermore, the number concentration of particles with $D_m < 50$ nm rises with increasing crater depth. Such behaviour at the beginning of the surface layer ablation confirms the theory of nanoparticles being scavenged by larger particles of the standard material. When the crater becomes deeper, the production of larger particles is diminished and the relative concentration of smaller nanoparticles thus increases. Generally, the spot ablation is dynamically changing during the ablation process.

ACKNOWLEDGEMENT

The results of this research have been acquired within CEITEC 2020 (LQ1601) project with financial contribution made by the Ministry of Education, Youths and Sports of the Czech Republic within special support paid from the National Programme for Sustainability II funds. The work was also supported by the Czech Science Foundation for grant P503/12/G147 and Czech Ministry of Education, Youth and Sports program NPU I (LO), project LO1311.

REFERENCES

Russo, R.E., Mao, X., Liu, H., Gonzalez, J., Mao, S.S. Laser ablation in analytical chemistry - a review, *Talanta*, 57, 425-451, (2002).

VLIV TYPU KOTLE, VÝKONU KOTLE A SPALOVANÉHO PALIVA NA EMISNÍ FAKTORY PLYNNÝCH A TUHÝCH ZNEČIŠŤUJÍCÍCH LÁTEK

Kamil KRPEC¹, Jiří HORÁK¹, Vendula LACIOK^{1,2}, František HOPAN¹

¹Výzkumné energetické centrum, VŠB – TU Ostrava, Česká republika,
kamil.krpec@vsb.cz

²Fakulta bezpečnostního inženýrství, VŠB – TU Ostrava, Česká republika

Klíčová slova: Emisní faktor, PM, Malá spalovací zařízení

SUMMARY

Emission factors of CO, TOC and PM were determined during combustion of different solid fuels (biomass, lignite, mixed fuel) in widely used small scale hot-water boilers. The effect of the fuel type, mode of operation of boiler (nominal a reduced heat output) on emission factors was evaluated.

ÚVOD

Podle odhadů Světové zdravotnické organizace (WHO 2006, WHO 2013) je znečištění ovzduší PM zodpovědné za zkrácení průměrné délky života obyvatel Evropské unie o téměř 9 měsíců. Velikost PM je rozhodující faktorem ovlivňující průnik a ukládání v dýchacím ústrojí. Větší PM jsou zachyceny v horních cestách dýchacích, odkud mohou být částečně vykašlány a částečně spolknuty. Menší PM jsou deponovány hluboko do plic.

Spalování zaujímá velký podíl v kontaminaci ovzduší PM. Studie (ČHMU 2014, Kim et al. 2013) uvádí, že PM ze spalování patří mezi nejrizikovější, protože na sebe sorbují nebezpečné škodliviny například polycyklické aromatické uhlovodíky (PAHs), polychlorované bifenylly (PCB) a polychlorované di-benzo-para-dioxiny a furany (PCDD/F).

Spalování různých paliv v různých typech malých spalovacích zařízení (MSZ) je stále oblíbenou formou vytápění rodinných domů, ale z epidemiologických studií vyplývá, že PM, které takto vznikly, jsou zdraví škodlivé (karcinogenní, mutagenní) a mohou způsobovat nežádoucí účinky na zdraví (Jalava et al. 2006, Jalava et al. 2012, Tapanainen et al. 2012, Sarnat et al. 2008). Za rok 2013 se dle Českého hydrometeorologického ústavu (ČHMU, 2014) podílely MSZ na produkci PM₁₀ 41 % a PM_{2,5} 59 % z celkových zdrojů znečišťování.

Současné studie zaměřené na emise ze spalovacích zařízení (Kaivosoja et al. 2013, Torvela et al. 2014) se nejčastěji zabývají velikostní frakcí PM₁, neboť se ukazuje, že přibližně 90 %_{hm} tvoří frakce PM₁ z celkových PM (Boman et al. 2005, Martiník et al. 2013). Studie (Boman et al., 2011, Lamberg et al., 2011) poukazují na artifact, že při efektivním spalování biomasy je sice produkována menší hmotnostní koncentrace frakce PM₁, nicméně frakce PM_{0,1} tvoří větší část této frakce než při spalování na snížený výkon a tedy ze zdravotního hlediska může být tento stav nebezpečnější než stav, který nastává při neefektivním spalování – větší koncentrace částic PM₁ s menším zastoupením PM_{0,1} (nižší výkon, doutnání).

Proto se příspěvek zaměřuje na spalování při různých režimech spalování (jmenovitý, snížený výkon), při použití různých druhů paliv (hnědé uhlí, suché a mokré smrkové dřevo, dřevní pelety, palivo mix), v různých typech spalovacích zařízení (automatický kotel, zplyňovací kotel, odhořivací kotel, prohořivací kotel), které jsou v zemích EU nejčastěji používány k vytápění rodinných domů. Je třeba poukázat na rozdílné hmotnostní zastoupení menších částic ve frakci PM₁₀ jako možnou příčinu větší nebezpečnosti této frakce při různých režimech spalování v různých typech kotlů a při spalování různých druhů paliv. Menší PM totiž i při nižší hmotnosti navážky mají mnohem větší aktivní povrch částic, který dokáže sorbovat jiné nebezpečné polutanty, čímž se zvyšuje jejich škodlivost pro člověka.

METODY MĚŘENÍ

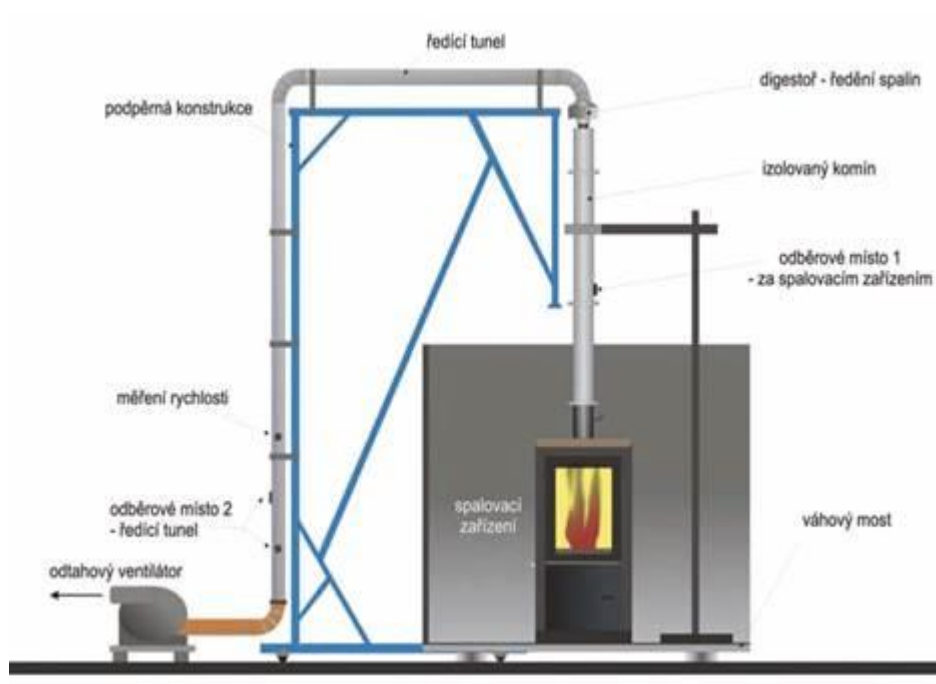
Ke spalovacím zkouškám byly použity spalovací zařízení, které jsou v zemích střední a východní Evropy nejčastěji používány k vytápění rodinných domů. Byl vybrán typický zástupce automatických kotlů, prohořivacích kotlů, odhořivacích kotlů a zplyňovacích kotlů.

Při spalovacích zkouškách bylo použito 6 různých paliv – hnědé uhlí (HU1, HU2), mokré smrkové dřevo, suché smrkové dřevo, dřevní pelety a palivo MIX. Granulometrie (HU1, HU2, pelet) a rozměry polen (suchého a mokrého smrkového dříví) byly přizpůsobeny doporučením uvedeným výrobcem kotlů. Palivo MIX bylo tvořeno touto směsí: HU1 + mokré smrkové dříví + PET láhve naplněné dřevní štěpkou, která byla zalita použitým rostlinným fritovacím olejem. Přibližný poměr jednotlivých složek paliva MIX byl tento: HU1 – 44 %, mokré smrkové dříví – 34 %, štěpka – 9 %, fritovací olej – 13 %. Fritovacím olejem byla štěpka zalita cca 14 h, pak byl přebytečný olej z PET láhve vylit. Toto palivo představovalo extrém, který je v některých oblastech České republiky používán a cílem spalování tohoto paliva byla kvantifikace emisí znečišťujících látek pro toto palivo. U každého paliva bylo před měřením stanoveno elementární složení paliva a výhřevnost paliva (Tab. 1). V případě paliva MIX bylo elementární složení a výhřevnost paliva vypočítány ze znalosti složení jednotlivých složek a výsledného váhového poměru složek v dávce paliva.

Tab. 1: Parametry použitých paliv (původní surový vzorek)

		HU1	HU2	Mokré smrkové dřevo	Palivo MIX	Dřevní pelety	Suché smrkové dřevo
Uhlík	[% _{nm}]	54,62	61,72	34,15	45,62	47,43	45,19
Vodík	[% _{nm}]	4,46	5,10	4,35	4,82	6,10	5,75
Dusík	[% _{nm}]	0,76	0,90	0,06	0,40	0,04	0,08
Kyslík	[% _{nm}]	19,05	14,44	29,85	26,57	40	39,5
Síra	[% _{nm}]	0,72	1,36	0,02	0,36	0,05	0,03
Celková voda	[% _{nm}]	15,51	9,04	31,2	19,88	6,00	8,98
Popel	[% _{nm}]	4,87	7,45	0,37	2,35	0,39	0,49
Výhřevnost	[MJ/kg]	22,61	25,84	11,89	20,13	17,02	16,52

Všechny zkoušky byly provedeny v akreditované zkušebně spalovacích zařízení. Výzkumného energetického centra. Spalovací zařízení bylo hydraulicky připojeno k testovací smyčce. Na výstup spalin z kotle byl připojen standardizovaný komín (EN 303-5:2012). Odtah spalin z komína byl zajištěn ředícím tunelem (viz Obr. 1), ve kterém byl prováděn odběr spalin pro stanovení koncentrace plyných emisí a emisí prachových částic. Ředící vzduch byl nasáván z laboratoře. Stanovení ředícího poměru bylo provedeno pomocí poměru koncentrace CO_2 za spalovacím zařízením a v ředícím tunelu. Teploty vstupní a výstupní otopné vody byly měřeny pomocí odporových snímačů PT100. Průtok vody byl měřen pomocí magnetoindukčního průtokoměru Krohne. Teplota spalin za spalovacím zařízením a v ředícím tunelu byla měřena pomocí termočlánků typu K.



Obr. 1: Schéma zkušební sestavy

Vzorek spalin pro stanovení složení plyných složek spalin byl odebírán pomocí nerezové odběrové sondy napojené na filtr pevných částic. Vzorek byl dále veden vedením vzorku do jemného filtru pevných částic a dále do jednotlivých analyzátorů. Všechny části odběrové trasy byly ohřívány na teplotu $>180\text{ }^\circ\text{C}$. Pro stanovení koncentrace CO , CO_2 a NO byl použit NDIR analyzátor. Pro stanovení koncentrace O_2 byl použit paramagnetický analyzátor. Koncentrace celkového organického uhlíku (TOC, OGC) byla stanovena pomocí FID (flame ionization detector) analyzátoru. Všechny použité analyzátoři byly před měřením zkalibrovány etalonovým a nulovým plynem.

Vzorek spalin, pro stanovení koncentrace prachu a jeho velikostní distribuce, byl odebírán v ředícím tunelu (Obr. 1, odběrové místo 2) izokinetickým způsobem ve středu proudu spalin. Ke vzorkování byl použit cyklon Tecora a nízkotlaký kaskádový impaktor DLPI. Pro zamezení kondenzace byl cyklon i DLPI během odběrů vytápěny na teplotu vyšší nebo přibližně stejnou jako byla teplota spalin v ředícím tunelu. V případě cyklonu to byla teplota $100\text{ }^\circ\text{C}$ a v případě DLPI to byla teplota $80\text{ }^\circ\text{C}$.

VÝSLEDKY, DISKUSE, ZÁVĚRY

Během spalovacích zkoušek bylo zjištěno, že s některými palivy nelze dosáhnout tepelných výkonů blízkých jmenovitému výkonu nebo sníženému výkonu použitých kotlů. Problémy byly způsobeny zejména tím, že nastavení regulačních prvků kotlů s manuálním přikládáním paliva do spalovací komory je spíše orientační. Zkoušky byly tedy provedeny při reálně dosažitelných výkonech.

Vzhledem k nízkému stupni ředění nebylo možno pokrýt odběrem DLPI celou spalovací periodu. K dispozici byly sice 2 impaktory, které byly během spalovacích zkoušek měněny, ale vyčištění a složení impaktoru zabralo cca 20-30 min a přehřátí impaktoru na požadovanou teplotu trvalo cca 10 min. Pokrytí odběru pomocí DLPI bylo v případě některých zkoušek velmi nízké. Pro účely vyhodnocení byly v případě DLPI brány pouze zkoušky, u nichž je procento pokrytí spalovací zkoušky odběrem větší než 50 %. Pro úseky spalovací periody, ve kterých byly prováděny výměny impaktorů, byly do výpočtu emisního faktoru (EF) brány průměrné hodnoty naměřené v sousedících odběrech.

Hlavní poznatky získané z provedených spalovacích zkoušek jsou následující:

- EF CO závisel zejména na typu kotle a na typu provozu kotle (minimální nebo jmenovitý výkon). Závislost EF CO na typu paliva byla malá. (Rozsah 150 - 14 000 mg/MJ).
- EF OGC závisel, stejně jako EF CO, hlavně na typu kotle a způsobu provozu kotle. U EF OGC byla však zjištěna větší závislost na typu paliva. (Rozsah 2 - 4 700 mg/MJ).
- EF PM_{2,5} závisel zejména typu kotle a na způsobu provozu kotle. Závislost na typu paliva byla malá. U automatického kotle a zplyňovacího kotle byl rozdíl mezi EF při P_{nom} a P_{min} minimální. (Cyklon, rozsah 10 - 1 500 mg/MJ).
- EF PM získané měřením pomocí DLPI byly nižší než EF získané pomocí cyklonu.
- Přes 80 %_{hm.} všech PM bylo tvořeno částicemi o velikosti PM₁.
- U kotlů s lepším spalovacím procesem tvořila frakce PM_{0,1} cca 15-30 %_{hm.} všech PM. U kotlů s horším spalovacím procesem byl podíl nižší (5-10 %_{hm.}).

PODĚKOVÁNÍ

Tento příspěvek byl vypracován v rámci projektů „Inovace pro efektivitu a životní prostředí – Growth“, identifikační kód LO1403 za finanční podpory MŠMT v rámci programu NPU I a SP2016/152 Stanovení parametrů sporáků na tuhá paliva a charakterizace popelů ze spalování tuhých paliv v domácnostech.

LITERATURA

- Air quality guidelines for particulate matter, ozone, nitrogen dioxide and sulphur dioxide. Global update 2005. Summary of risk assessment. *WHO*, Geneva, (2006).
- Boman, C., Nordin, A., Westerholm, R., Pettersson, E. Evaluation of a constant volume sampling setup for residential biomass fired appliances—influence of dilution conditions on particulate and PAH emissions. *Biomass Bioenergy*, 29, 258-268, (2005).
- Boman, C., Pettersson, E., Westerholm, R., Boström, D., Nordin, A. Stove Performance and Emission Characteristics in Residential Wood Log and Pellet Combustion, Part 1: Pellet Stoves. *Energy Fuels*, 25, 307–314, (2011).
- Český hydrometeorologický ústav (ČHMU). (2014). Dostupné z: http://chmu.cz/portal/dt?portal_lang=cs&menu=JSPTabContainer/P3_0_Informace_pro_Vas/P3_17_Vyuka_a_prezentace&last=false (citováno 9. 9. 2016)
- Jalava, P., Salonen, R., Hälinen, A., Penttinen, P., Pennanen, A., Sillanpää, M., Sandell, E., Hillamo, R., Hirvonen, M. In-vitro inflammatory and cytotoxic effects of size segregated particulate samples collected during long-range transport of wildfire smoke to Helsinki. *Toxicol. App. Pharmacol.*, 215, 341-353, (2006).
- Jalava, P., Happonen, M., Kelz, J., Brunner, T., Hakulinen, P., Mäki-Paakkanen, J., Hukkanen, A., Jokiniemi, J., Obernberger, I., Hirvonen, M. In vitro toxicological characterization of particulate emissions from residential biomass heating systems based on old and new technologies. *Atmos. Environ.*, 50, 24-35, (2012).
- Kaivosoja, T., Jalava, P.-I., Lamberg, H., Virén, A.-L., Tapanainen, M., Torvela, T., Tapper, U., Sippula, O., Tissari, J., Hillamo, R., Hirvonen, M.-E., Jokiniemi, J. Comparison of emissions and toxicological properties of fine particles from wood and oil boilers in small (20–25 kW) and medium (5–10 MW) scale. *Atmos. Environ.*, 77, 193-201, (2013).
- Kim, K.H., Jahan, S.A., Kabir, E., Brown, R.J.C. A review of airborne polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and their human health effects. *Environ. Int.*, 60, 71-80, (2013).
- Lamberg, H., Sippula, O., Tissari, J., Jokiniemi, J. Effects of Air Staging and Load on Fine-Particle and Gaseous Emissions from a Small-Scale Pellet Boiler. *Energy Fuels*, 25, 4952–4960, (2011).
- Martiník, L., Drastichová, V., Horák, J., Jankovská, Z., Krpec, K., Kubesa, P., Hopan, F., Kaličáková, Z. Combustion of Waste Biomass in Small Devices. *Chemické listy*, 108, 156-162, (2014).
- Review of evidence on health aspects of air pollution – REVIHAAP; *WHO*, Technical Report, (2013).
- Sarnat, J., Marmur, A., Klein, M., Kim, E., Russel, A., Sarnat, S., Mulholland, J., Hopke, P., Tolbert, P. Fine particle sources and cardiorespiratory morbidity: an application of chemical mass balance and factor analytical source-apportionment methods. *Environ. Health Perspect.*, 116, 459-466, (2008).

- Tapanainen, M., Jalava, P., Mäki-Paakkanen, J., Hakulinen, P., Lamberg, H., Ruusunen, J., Tissari, J., Jokiniemi, J., Hirvonen, M. Efficiency of log wood combustion affects the toxicological and chemical properties of emission particles. *Inhal. Toxicol.*, 24, 343-355, (2012).
- Torvela, T., J., Tissari, O., Sippula, T., Kaivosoja, J., Leskinen, A., Virén, A.-L., Jokiniemi J. Effect of wood combustion conditions on the morphology of freshly emitted fine particles. *Atmos. Environ.*, 87, 65-76, (2014).

FILTRAČNÍ ÚČINNOST MEMBRÁN NA BÁZI DUTÝCH VLÁKEN PŘI ODSTRAŇOVÁNÍ ČÁSTIC ZE VZDUCHU

Pavel BULEJKO¹, Tomáš SVĚRÁK^{1,2}, Mirko DOHNAL³, Jiří POSPÍŠIL⁴, Ondřej KRIŠTOF¹,
Pavel KEJÍK¹, Josef KALIVODA¹

¹Laboratoř přenosu tepla a proudění, Fakulta strojního inženýrství, VUT Brno, Česká republika, Pavel.Bulejko@vut.cz

²Ústav chemie materiálů, Fakulta chemická, VUT Brno, Česká republika

³Fakulta podnikatelská, VUT Brno, Česká republika

⁴Energetický ústav, Fakulta strojního inženýrství, VUT Brno, Česká republika

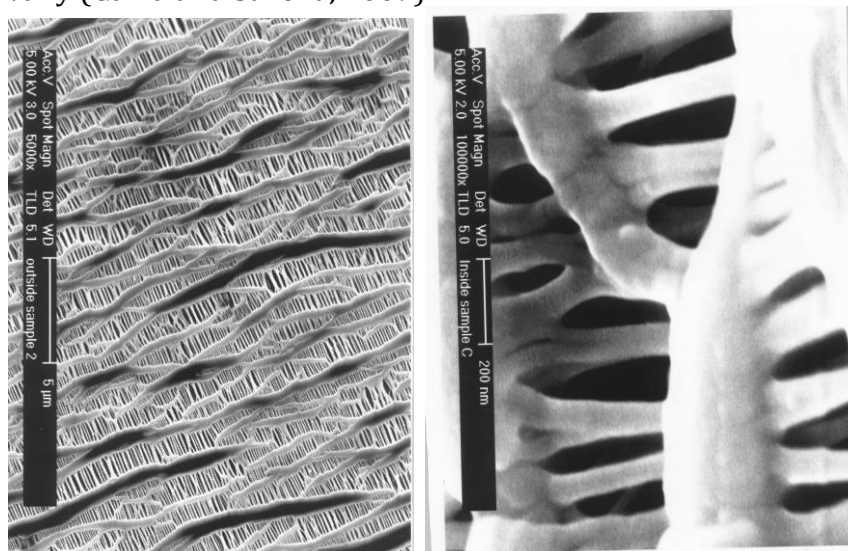
Klíčová slova: Membrána na bazi dutých vláken, Prach, Filtrační účinnost

SUMMARY

The effort of this work was to determine filtration efficiency of hollow fiber membranes to remove solid particles from air. This type of membranes can be used for microfiltration of air and to provide high efficiencies in particulate matter removal down to 0.3 μm sizes which is comparable with HEPA filters.

ÚVOD

Vzduchové filtry hrají důležitou roli v mnoha průmyslových zařízeních, ventilačních systémech budov a dalších speciálních aplikacích jako například v ultra-čistých prostorech (tzv. cleanrooms). Jelikož vnitřní vzduch budov je dvakrát až pětkrát více znečištěn než venkovní (Fedel, 2012), systémy k čištění vzduchu jsou jejich neodmyslitelnou součástí. Jejich hlavní funkcí je odstranit částice, které mohou být vdechnuty, např. prach, různé alergeny a mikroorganismy, což souvisí s různými zdravotními riziky (Buonanno et al., 2013, Orona et al., 2014, Yamamoto et al., 2014). Použití membrán pro filtraci vzduchu se stává čím dál významnější díky jejich účinnosti, povrchovým a fyzikálně-chemickým vlastnostem, proto jsou v mnoha aplikacích filtrace vzduchu preferovány (Galka and Saxena, 2009).

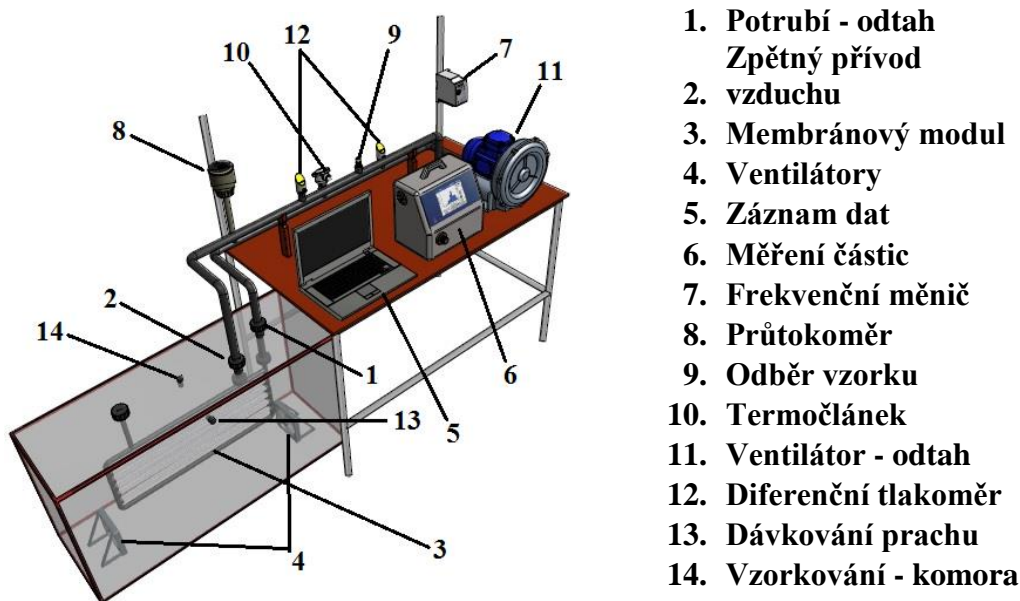


Obr. 1: Morfologie porézní struktury membrán z dutých vláken

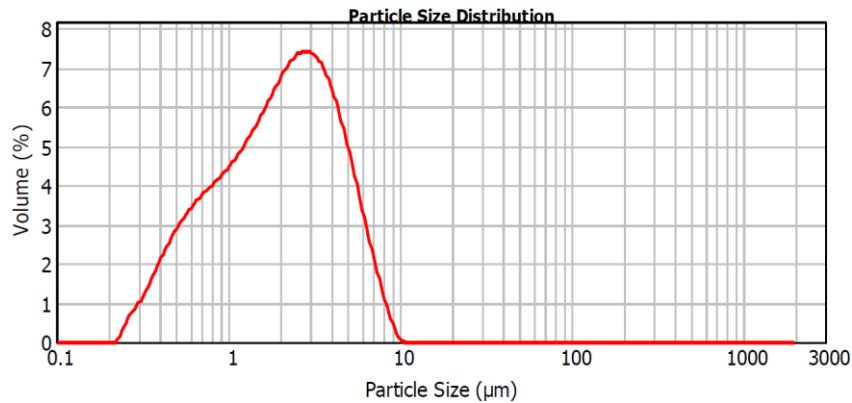
Membrány z dutých vláken jsou speciální typ membrán, které se skládají z několika stovek (v některých případech i tisíců) dutých vláken, které mají přesně definovanou porézní strukturu (Obr. 1). Cílem této práce bylo změřit účinnost odstranění prachových částic ze vzduchu pomocí těchto membrán.

METODY MĚŘENÍ

Měření bylo provedeno ve skleněné komoře o objemu 256 litrů (Obr. 2). Komora byla připojena na vakuum vytvářené ventilátorem (11), potrubím (1), které bylo napojeno na svazek dutých vláken (3). Komora byla dále napojena na zpětný přívod vzduchu do komory s možností jeho odpojení (2). Rozptýlení prachových částic v komoře bylo udržováno pomocí dvou proti sobě natočených ventilátorů tak, aby prach byl udržován ve vznosu. Jako testovací prach byl použit vápenec jemně namletý pomocí tryskového mlýna (distribuce velikostí částic viz Obr. 3). Testovací prach byl dávkován do komory otvorem ve stěně (13) tak, že byl přímo rozfukován do prostoru komory a následně držen ve vznosu pomocí ventilátorů. Na potrubí na straně vakua byl umístěn průtokoměr (8), termočlánek pro měření teploty vzduchu (10) a diferenční tlakoměr (12). Tyto senzory byly připojeny k PC k zaznamenávání dat v reálném čase. Částice, které nejsou zachyceny membránou, jsou odebírány pomocí čítače částic (6) na vývodu (9) hned za membránou umístěném na potrubí (1). Počet částic dávkovaný do komory je měřen skrz spot (14). Měřič částic je napojen k PC s příslušným software k záznamu dat. Měření a výpočet filtrační účinnosti bylo provedeno podle upravené metody popsané v EN 779.



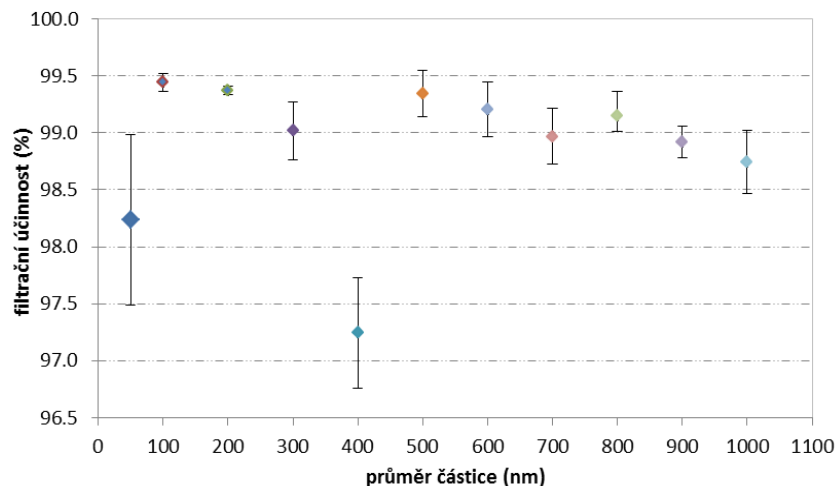
Obr. 2: Testovací komora s příslušenstvím



Obr. 3: Distribuce velikostí částic testovacího prachu

VÝSLEDKY, DISKUSE, ZÁVĚRY

Obr. 4 ukazuje filtrační účinnost pro různé velikosti částic. Nejnižší účinnost má membrána pro částice o velikosti 400 nm. Tato velikost částic (resp. i velikost částic rovna 300 nm) je problematická. K separaci na membráně dochází kombinací difúzního mechanismu a intercepce (zachycení nárazem částice na vlákno popř. stěnu membrány). Kombinace těchto dvou mechanismů má za následek nižší separační účinnost membrán pro částice o výše zmíněné velikosti (Earnest a Gressel, 2003).



Obr. 4: Filtrační účinnost membrán z dutých vláken pro různé velikosti částic

První výsledky ukázaly možnost použití membrán z dutých vláken pro filtraci vzduchu. Nicméně kvůli vyšším tlakovým ztrátám je nutné hledat aplikace s nižšími průtoky vzduchu. Dále je nutné provést testy zahrnující dlouhodobou expozici membrán znečištěnému vzduchu, resp. simulace reálných podmínek, které o samotné použitelnosti těchto membrán v různých aplikacích napoví více.

PODĚKOVÁNÍ

Tato práce vznikla za podpory projektu MŠMT LO1202.

LITERATURA

- Buonanno, G., Marks, G.B., Morawska, L. Health effects of daily airborne particle dose in children: Direct association between personal dose and respiratory health effects. *Environmental Pollution.*, 180, 246-250, (2013).
- Earnest, G., Gressel, M. Guidance on the Use of Filtration and Air Cleaning Systems for Protecting Building Environments From Airborne Chemical, Biological, or Radiological Attacks [online], (2003).
- EN 779 Particulate air filters for general ventilation – Determination of the filtration performance, (2012).
- Fedel, T. Air filtration: Evaluating filtration efficiency. *Filtration Separation.* 49(6), 37-39, (2012).
- Galka, N., Saxena, A. High efficiency air filtration: The growing impact of membranes. *Filtration.*, 46(4), 22-25, (2009).
- Orona, N.S., Astort, F., Maglione, G.A., Saldiva, P.H.N., Yakisich, J.S., Tasat, D.R. Direct and indirect air particle cytotoxicity in human alveolar epithelial cells. *Toxicology in Vitro.*, 28(5), 796-802, (2014).
- Yamamoto, S.S., Phalkey, R., Malik, A.A. A systematic review of air pollution as a risk factor for cardiovascular disease in South Asia: Limited evidence from India and Pakistan. *International Journal of Hygiene and Environmental Health.*, 217(2-3): 133-144, (2014).

ANALÝZA ZDRAVOTNÍCH RIZIK PM₁₀ A PM_{2,5} V LOKALITÁCH MĚSTA BRNA

Pavel BULEJKO¹, Vladimír ADAMEC², Barbora SCHÜLLEROVÁ², Kristýna HRABOVÁ²,
Robert SKEŘIL³

¹ Fakulta strojního inženýrství, VUT Brno, Česká republika pavel.bulejko@vut.cz

² Ústav soudního inženýrství VUT Brno, Česká republika

³ Český hydrometeorologický ústav, Pobočka Brno, Česká republika

Klíčová slova: Doprava, pevné částice, Znečištění ovzduší, Hodnocení rizik, Veřejné zdraví

SUMMARY

The aim of this work was to evaluate the PM concentration in selected regions of Brno during five years and to estimate associated health risks. The results have shown the concentrations of suspended particles exceed limits every year, especially in high traffic regions, where the number of exceedances of PM₁₀ is almost three times higher in some cases.

ÚVOD

Brno je druhým největším městem v České republice s celkovým počtem 400 000 obyvatel, přičemž dalších 100 000 osob přichází do města za prací a studiem. Z toho důvodu je zatížení dopravou v Brně příčinou vysoké koncentrace pevných částic ve vzduchu. To může vést ke zvýšenému riziku pro zdraví člověka v souvislosti s respiračními a kardiovaskulárními onemocněními. Hlavním cílem této práce je vyhodnotit situaci ovzduší ve vybraných lokalitách města Brna v letech 2009-2013 a zároveň odhadnout související zdravotní rizika. Tabulka 1 znázorňuje horní hranici vybraných znečišťujících látek. V případě PM₁₀ bylo rozlišováno mezi ročním průměrem a 24 hodinovým průměrem. Horní limit 24 hodinového průměru je 50 µg.m⁻³ a nemůže být překročena více než 35krát za rok.

Tab. 1: Imisní limity – roční průměry (Zákon 201/2012 Sb., Směrnice 2008/50/EC)

Látka	PM ₁₀ (rok)	PM ₁₀ (24-h)	PM _{2,5}
Limit (µg·m ⁻³)	40	50 (max 35× ročně)	25

METODY MĚŘENÍ

Vzorkování bylo provedeno ve čtyřech lokalitách s různými stupni automobilové dopravy využívající FJ 95 SEQ sekvenční částicový vzorkovač s průtokem vzduchu 1 m³.h⁻¹. Sledovány byly celkem dvě pozad'ové oblasti (obytná zóna) a dvě oblasti zatížené dopravou. Líšeň (označená jako B1) a Masná (označená jako B2) jsou pozad'ové lokality s nízkou zátěží automobilové dopravy. Naopak, Úvoz (označený jako T1) se vyznačuje vysokou zátěží automobilové dopravy. Měřicí stanice byly lokalizovány v blízkosti křižovatek ulice Údolní a Úvoz ve vzdálenosti 2 m od hlavní silnice. Podobně tomu bylo na ulici Zvonařka (označená jako T2), která je rovněž vysoce zatížena automobilovou dopravou. Koncentrace PM₁₀ byly měřeny ve všech oblastech. Koncentrace PM₁₀ byly představeny pro roky 2009-2013. Měření koncentrace PM_{2,5} bylo

uvedeno pouze pro T2 v průběhu let 2009 – 2013 a také rok 2011 pro B1 (údaje uvedené do konce roku 2013).

Hodnocení zdravotních rizik

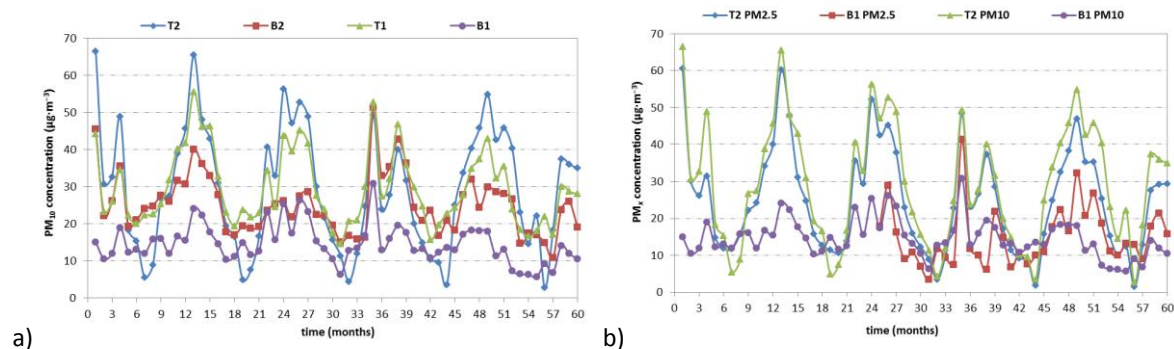
Pro hodnocení rizik dlouhodobé expozice PM, byly využity závěry Americké společnosti pro výzkum rakoviny (American Cancer Society, ACS), které jsou také doporučovány Světovou zdravotnickou organizací (World Health Organization, WHO). Autoři zjistili, že nárůst koncentrace PM_{2,5} v ročním průměru o 10 µg·m⁻³ vede k 6% nárůstu celkové úmrtnosti exponované populace. Tento vztah je upraven pro PM₁₀ kdy nárůst roční koncentrace o 10 µg·m⁻³ vede k 3% nárůstu úmrtnosti v exponované populaci. Základní koncentrace pro PM₁₀ je 20 µg·m⁻³ (dle WHO), u které úmrtnost nemůže být vyšší než 95% pravděpodobnost (Amann et al., 2006). Vztah byl vyjádřen následující rovnicí:

$$I_{M\%} = \frac{I_{MB\%} (C_{MAX} - C_{BASE})}{C_{INCR}}$$

kde $I_{M\%}$ je celkový nárůst úmrtnosti u exponované populace, C_{MAX} je maximální roční koncentrace PM_x , C_{BASE} je základní koncentrace (v rovnici µg·m⁻³ a 10 µg·m⁻³ pro PM₁₀ a PM_{2,5}), $I_{MB\%}$ (v rovnici do 3 % a 6 % pro PM₁₀ a PM_{2,5}) je nárůst celkové úmrtnosti jestliže C_{BASE} narůstá s C_{INCR} (10 µg·m⁻³).

VÝSLEDKY A DISKUSE

Obrázek 4a znázorňuje vývoj koncentrací PM₁₀ ve sledovaných lokalitách. Nejvyšší koncentrace PM₁₀ je v lokalitách T1 a T2, která je přiměřená vysokému dopravnímu zatížení. Nejvyšší hodnoty jsou pozorovatelné na začátku (v roce 2009). V průběhu dalších let koncentrace PM₁₀ klesá (např. v oblasti T2 koncentrace klesá mezi lety 2009-2013 ze 70 µg·m⁻³ na 40 µg·m⁻³). Obrázek 4b ukazuje rozdíl koncentrací PM₁₀ a PM_{2,5} v oblastech T2 a B1. Koncentrace PM₁₀ v průběhu let klesá, zatímco koncentrace PM_{2,5} je v oblastech téměř stejná nebo trochu nižší. Ve všech regionech bývá koncentrace PM v zimním období vyšší než v letním období. To se děje z důvodu lokálního vytápění, které uvolňuje velké množství produktů spalování včetně pevných částic.



Obr. 1: Měsíční průměr koncentrace PM₁₀ (a) a koncentrace PM₁₀ a PM_{2,5} (b) na pozad'ové lokalitě (B1) a dopravou zatíženě lokalitě (T2) v letech 2009-2013.

V tabulce 2 jsou znázorněny koncentrace PM₁₀ a procenta odhadu nárůstu úmrtnosti. Oblast B1 vykazuje nižší procento zvýšení úmrtnosti než ostatní oblasti. Nicméně maximální koncentrace v roce 2013 dosáhla 107 µg·m⁻³, což představuje nárůst ve srovnání s předchozími roky. Dlouhodobější vystavení takové koncentrace by mohlo vést ke zvýšení úmrtnosti o 26,1 %.

Tab. 2: Odhad zvýšení úmrtnosti v závislosti na PM₁₀ (maximální roční koncentrace (µg·m⁻³) / zvýšení úmrtnosti (%))

	B1	B2	T1	T2
2009	68 / 14.4	96 / 22.8	86 / 19.8	152.8 / 39.8
2010	97 / 23.1	78 / 17.4	149 / 38.7	170.9 / 45.3
2011	101 / 24.3	148 / 38.4	110 / 27.0	126.6 / 32.0
2012	84 / 19.2	103 / 24.9	111 / 27.3	120.1 / 30.0
2013	107 / 26.1	56 / 10.8	123 / 30.9	138.9 / 35.7

Tabulka 3 znázorňuje maximální roční koncentrace a odhad zvýšení úmrtnosti pro PM_{2,5}. Nejhorší situace byla v roce 2010 v oblasti T2. Maximální hodnota přesahuje 160 µg·m⁻³, což v přepočtu na odhad zvýšení úmrtnosti představuje 91,1 %. Koncentrace se během posledních 3 let snížila, ale pořád je na hodnotách kolem 120 µg·m⁻³, což odpovídá 65% nárůstu úmrtnosti.

Tab. 3: Odhad zvýšení úmrtnosti v závislosti na PM_{2,5} (maximální roční koncentrace (µg·m⁻³) / zvýšení úmrtnosti (%))

	2009	2010	2011	2012	2013
B1	-	-	127/ 70.2	90/ 48.0	100/ 54.0
T1	137.3/ 76.4	161.8/ 91.1	115.3/ 63.2	117.7/ 64.6	124.5/ 68.7

ZÁVĚR

Znečištění ovzduší je v centru města Brna na velmi vysoké úrovni. Koncentrace částic překračují všechny povolené limity, koncentrace PM₁₀ jsou v některých oblastech až třikrát vyšší než povolené limity. Výjimkou je oblast B1, která není zatížena dopravou. V této oblasti nedochází k překročení povolených limitů koncentrací.

LITERATURA

- Air Protection Act. Act no. 201/2012 Coll., Supplement no. 1 to Act no. 201/2012 Coll.
The limit and the permitted number of exceedances per calendar year.
- Amann, M., Derwent, R., Forsberg, B., Hurley, F., Krzyzanowski, M., Kuna-Dibbert, B., Larssen, S., de Leeuw, F., Liu, S. J., Schneider, J., Schwarze, P. E., Simpson, D., Stedman, J., Straehl, P., Tarrasón, L. and van Bree, L. Health risks of particulate matter from long-range transboundary air pollution, *WHO*; 2006.
- Directive 2008/50/EC of the European parliament and of the council of 21 May 2008 on ambient air quality and cleaner air for Europe (2008) OJ L152/1.

KONTINUÁLNÍ ODBĚR ATMOSFÉRICKÉHO AEROSOLU PRO STANOVENÍ POČETNÍ KONCENTRACE AZBESTOVÝCH VLÁKEN VE VENKOVNÍM OVZDUŠÍ NA PLZEŇSKU

Miroslav KLÁN, Petra POKORNÁ, Jan HOVORKA

Ústav pro životní prostředí, PŘF UK, Praha, miroslav.klan@natur.cuni.cz

Klíčová slova: PM₁₀, PM_{2,5-10}, Rotační impaktor 3DRUM/8DRUM, SEM EDX

SUMMARY

The sampling campaign was conducted during two periods in early spring and summer 2013 in Plzeň – Litice. The 3 and 8 size fractions of atmospheric aerosol were sampled by 3DRUM/8DRUM impactor with an integration time of 30, 60 and 120 minutes. Also hourly averages of PM₁₀, PM_{2.5} and PM₁ concentrations by GRIMM and the 10 minutes averages of wind speed and direction together with precipitation were measured. The five DRUM samples were chosen for detailed SEM EDX analysis according to PM₁₀, PM_{2.5-10} and PM₁₋₁₀ concentrations and meteorological conditions. The number of the critical actinolite fibres increased with PM₁₀/PM₁₋₁₀ and PM₁₀/PM_{2.5-10} ratio increase, WS > 2 m.s⁻¹ and precipitation < 1 mm. Based on the results the number of the critical actinolite fibres is WD independent thus the actinolite fibres sources are ubiquitous.

ÚVOD

Problematika výskytu a vnášení azbestových vláken do venkovního ovzduší se zdá být dnes již vyřešena a nejedná se nijak o nové téma. Avšak i přes jednoznačnou schodu minimalizovat manipulaci a těžbu tohoto nebezpečného karcinogenního materiálu se můžeme v dnešní době setkat s vysokými koncentracemi azbestových vláken ve venkovním ovzduší (Sakai et al., 2001, Larson et al., 2010). V České republice byly v roce 2002 poprvé zjištěny nadlimitní koncentrace azbestových vláken aktinolitu ve venkovním ovzduší města Plzně a jeho okolí (Červenka, 2005).

METODY MĚŘENÍ

Vzorky aerosolu, rozlišené do 3 nebo 8 velikostních frakcí, byly odebírány v Plzni – Liticích v období 4.4. – 14.5. a 12.8. – 10.9. 2013 rotačními impaktory 3DRUM/8DRUM s integrační dobou 30, 60 a 120 minut. Současně s odběrem velikostně segregovaných vzorků aerosolu DRUM impaktory probíhala měření 60 minutových průměrů koncentrací PM₁₀, PM_{2,5} a PM₁ monitorem Grimm (ČHMÚ) a 10 minutových průměrů rychlosti a směru větru a srážkového úhrnu (Plzeň-Mikulka, ČHMÚ).

Mylarové fólie s depozitem první velikostní frakce 3DRUM (1,15 – 10 μm) a první tři velikostních frakcí 8DRUM (10 – 5 μm, 5 – 2,5 μm a 2,5 – 1,15 μm) byly analyzovány SEM (TESCAN-Vega) s EDX (X-MAX 50, Oxford Instruments). Na základě koncentrací PM₁₀, PM_{2,5-10}/PM₁₋₁₀ a meteorologických podmínek bylo pro SEM EDX analýzu vybráno 5 míst depozitu. Vzhledem k rozměrům vzorku 0,5 mm x 6 mm odpovídající u 8DRUM 60 nebo 120 minutám a 0,5 x 10 mm odpovídající u 3DRUM 30 nebo 60 minutám byl vzorek rozdělen na tři až čtyři části o rozměrech 0,5 x 0,5 mm, kde byla počítána zrna a vlákna aktinolitu.

VÝSLEDKY, DISKUSE, ZÁVĚRY

U vybraných vzorků byly na základě vysokých koncentrací Si, Mg, Ca a Al detekována zrna a vlákna aktinolitu (Tab. 1). V průměru bylo analyzováno 40 částic na třech až čtyřech snímcích pro každý vzorek, celkem tedy více než 120 analýz.

SEM EDX analýza vzorků z 8DRUM s integrační dobou 60 a 120 minut byla v porovnání s analýzou vzorků 3DRUM s integrační dobou 30 a 60 minut vzhledem k nižšímu průtoku vzduchu přístrojem méně časově náročná. Doba analýzy se dle koncentrací PM₁₋₁₀ nebo PM_{2,5-10} pohybovala v rozmezí dvou až pěti hodin.

Tab. 1: Souhrnný přehled výsledků pro měřicí období 4.4. – 14.5. 2013 ze SEM EDX.

		Počet zrn na 1mm ²	Počet vláken na 1 mm ²	Počet zrn na 1 m ³ vzduchu	Počet vláken na 1 m ³ vzduchu
Vzorek 1	5 - 10 μm	33	12	290	131
	2,5 - 5 μm	41	20	348	193
	Celkem	75	32	588	282
Vzorek 2	5 - 10 μm	6	3	41	27
	2,5 - 5 μm	14	7	73	45
	Celkem	20	10	97	57
Vzorek 3	5 - 10 μm	20	8	97	49
	2,5 - 5 μm	56	20	227	97
	Celkem	76	28	297	126

Počet vláken aktinolitu rostl s koncentrací PM₁₋₁₀ nebo PM_{2,5-10}, rychlostí větru > 2 m.s⁻¹ bez ohledu na směr proudění při srážkách do 1 mm. Z výsledků vyplývá, že počet vláken aktinolitu nevykazuje závislost na směru větru.

K získání podrobné charakteristiky atmosférického aerosolu, morfologie a elementární složení jednotlivých částic, v ovzduší města Plzně se jeví jako vhodné kontinuální vzorkování pomocí 8DRUM s integrační dobou 60 minut s následnou SEM EDX analýzou vzorků velikostní frakce 10 – 5 μm a 5 – 2,5 μm.

PODĚKOVÁNÍ

Studie byla finančně podpořena z Fondu životního prostředí města Plzně.

LITERATURA

- Červenka, V., Zpráva o kontaminaci venkovního ovzduší amfibolovým azbestem z neznámého zdroje, Foster Bohemia spol. s r.o., závěrečná zpráva, Praha, (2005).
- Larson, T.C., Vinicius, C., Bove, F.J. Vermiculite worker mortality: Estimated effect of occupational exposure to Libby amphibole. *Journal of Occupational and Environmental Medicine*, 5, 555-560, (2010).
- Sakai, K., Hisanaga, N., Kohyama, N., Shibata, E., Takeuchi, Y. Airborne fiber concentration and size distribution of mineral fibers in area with serpentinite outcrops in Aichi Prefecture, Japan. *Industrial Health*, 39, 132-140, (2001).

ZVÝŠENÍ ÚČINNOSTI KONTINUÁLNÍHO AEROSOLOVÉHO VZORKOVAČE

Pavel MIKUŠKA, Lukáš ČAPKA, Zbyněk VEČEŘA

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

Klíčová slova: Kontinuální vzorkovač, On-line analýza, Atmosférický aerosol

SUMMARY

The original of ACTJU sampler under optimum conditions collects quantitatively aerosol particles down to 300 nm in diameter while the collection efficiency of smaller particles decreases. A combination of original ACTJU sampler with a water-based condensation growth tube (GT) located upstream of the ACTJU allows quantitative sampling of aerosol particles down to a few nm in diameter. The ACTJU effluent is permanently sucked out from the sampler and on-line analysed for particulate water-soluble species.

ÚVOD

Atmosférické aerosoly hrají důležitou roli při různých environmentálních problémech a potvrdila se i souvislost aerosolů se zvýšenou úmrtností obyvatelstva.

Pro stanovení chemického složení aerosolů je dnes většinou využíván jejich záchyt na filtrech s následnou off-line analýzou. Nevýhodou je integrální informace o chemickém složení a také mnoho vzorkovacích artefaktů. Alternativou jsou odběrová zařízení využívající kondenzace přesycené vodní páry na částicích aerosolu (Khlystov a spol., 1995; Weber a spol., 2001), kdy analyzovaný vzduch je smícháván s přesycenou vodní párou, po ochlazení směsi dochází ke kondenzaci páry na částicích. Přestože kondenzační princip v současné době při kontinuálním vzorkování aerosolů převažuje, použití horké páry neumožňuje spolehlivé vzorkování aerosolů obsahujících těkavé sloučeniny (SVOC, NH_4NO_3). Mimoto, reakce horké páry s oxidem dusičitým, vede ke vzniku pozitivních artefaktů při následné analýze dusitanů a dusičnanů na částicích.

Na odlišném principu záchytu aerosolů pracuje aerosolový vzorkovač (tzv. Aerosol Counter-flow Two Jets Unit, ACTJU), který pro záchyt aerosolových částic využívá deionizovanou vodu při laboratorní teplotě (Mikuška a Večeřa, 2005). Nevýhodou aktuální verze vzorkovače je postupně klesající účinnost záchytu pro částice menší než 300 nm.

Příspěvek se zabývá zvýšením účinnosti vzorkovače i pro záchyt částic menších než 300 nm. Použitím tzv. „růstové trubky“ (RT), která je umístěna před vzorkovačem, vzroste velikost částic na několik μm . Zvětšené částice jsou pak následně snadno zachyceny v ACTJU vzorkovači.

EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Záchyt aerosolů v aerosolovém vzorkovači ACTJU byl studován pomocí standardního polydisperzního aerosolu $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$. Distribuce a základní charakteristiky generovaného aerosolu (mod 23,3 nm, geometrický průměr 25,3 nm, celková koncentrace $2,73 \times 10^5 \text{ \#/cm}^3$) byly změřeny pomocí spektrometru SMPS (TSI, USA).

Distribuce aerosolu na výstupu z růstové trubky byla měřena pomocí optického spektrometru Welas 3000 (Palas, Německo).

Růstová trubka (RT) se skládá ze tří na sebe navazujících skleněných trubic ve svislé poloze. Povrch vnitřních stran trubek je speciálně upraven pro zabezpečení dokonalé smáčivosti pro vodu. Do každé trubky je přiváděna na horním konci deionizovaná voda (1 mL/min), která je pak na dolním konci zase odebírána. Analyzovaný vzduch (průtok 5 L/min) je nasáván přes RT do ACTJU.

VÝSLEDKY

Pro zvýšení účinnosti záchytu i pro částice aerosolu menší než 300 nm byla před ACTJU vzorkovač předřazena tzv. "růstová trubka" pracující na principu kondenzace vodní páry. RT je složena ze 3 částí, které jsou postupně chlazeny, zahřívány a opět chlazeny (Hering et al., 2014). Během průchodu vzduchu s aerosoly přes RT vzroste velikost původně nanometrových částic na několik μm . Zvětšené částice jsou pak následně snadno zachyceny v ACTJU vzorkovači. Účinnost záchytu částic je 100% (ověřeno pro částice v rozmezí 10-200 nm a koncentraci 10^3 - 10^5 P/cm³). Interference plynných polutantů jsou odstraněny použitím anulárního difúzního denuderu (Mikuška a spol., 2012). Postupně bylo testováno několik vývojových verzí RT, výsledky budou presentovány. Funkčnost systému RT-ACTJU byla ověřena při vzorkování městského aerosolu s následnou analýzou NH_4^+ , levoglukosanu nebo dikarboxylových kyselin. Jako referenční metoda bylo použito paralelní vzorkování aerosolu na filtr.

ZÁVĚRY

Původní verze ACTJU sampleru byla modifikována předřazením růstové trubky, což zabezpečilo kvantitativní záchyt i částic v nanometrovém rozmezí.

PODĚKOVÁNÍ

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

LITERATURA

- Hering, S., Lewis, G., Spielman, S., Moderated, water-based condensational particle growth in a laminar flow, *Aerosol Sci. Technol.*, 48, 401-408, (2014).
- Khlystov, A., Wyers, G. P., Slanina, J., The steam-jet aerosol collector, *Atmos. Environ.*, 29, 2229-2234, (1995).
- Mikuška, P., Večeřa, Z., Broškovičová, A., Maenhaut, W., Annular diffusion denuder for simultaneous removal of gaseous organic compounds and air oxidants during sampling of carbonaceous aerosols, *Anal. Chim. Acta*, 714, 68-75, (2012).
- Mikuška, P. and Večeřa, Z., Aerosol counterflow two-unit for continuous measurement of the soluble fraction of atmospheric aerosols, *Anal. Chem.* 77, 5534-5541, (2005).
- Weber, R. J., Orsini, D., Daun, Y., Lee, Y. N., Klotz, P. J., Brechtel, F., A particle-into-liquid collector for rapid measurement of aerosol bulk chemical composition, *Aerosol Sci. Technol.*, 35, 718-727, (2001).

DOPAD DNE BEZ AUT NA NÁRODNÍ TŘÍDĚ NA KONCENTRACE ČÁSTIC V OVZDUŠÍ

Michal VOJTÍŠEK

Centrum vozidel udržitelné mobility, České vysoké učení technické v Praze,
michal.vojtisek@fs.cvut.cz

Klíčová slova: Atmosférické aerosoly, Kvalita ovzduší, Nanočástice, Velikostní distribuce, Výfukové emise, Doprava, Automobily

SUMMARY

This study attempts to assess the effects of the closure of Národní street in downtown Prague to motorized traffic during a sustainable mobility event on particle number concentrations in the air. Compared to the previous day with normal traffic, particle size distributions measured by an electric mobility classifier show a reduction of total particle count by about three quarters, with nanoparticle peak around 10 nm being nearly eliminated. Particle counts measured by a diffusion charger show absence of spatial and temporal “hotspots” originating from passing vehicles. Mobile measurements also show the high contribution of high emitting vehicles to total particle concentrations.

ÚVOD

Spalovací motory, které pohánějí většinu motorových vozidel a pojízdných pracovních strojů, emitují částice o rozměru převážně jednotek až stovek nanometrů v bezprostřední blízkosti občanů. Tyto částice, deklarované jako rakovinotvorné, mají vysokou pravděpodobnost záchytu v plicních sklípcích a mají schopnost pronikat buněčnou membránou do krevního oběhu. Pobyt v blízkosti frekventovaných silnic byl spojen s vyšším rizikem široké řady onemocnění, a odhadovaný počet předčasných úmrtí řádově přesahuje počet obětí dopravních nehod v ČR i v EU. Tyto informace jsou shrnuty ve (Štolcpartová et al., 2015), spolu s výsledky mobilních měření, které poukazují na to, že spalovací motory jsou zdrojem většiny částic nacházejících se na ulicích ve výšce, ve které dýcháme.

Cílem této práce je odhadnout dopad změny v dopravním plánování, v tomto případě dočasného uzavření Národní třídy v centru Prahy pro motorizovanou dopravu, na koncentrace velmi jemných částic v ovzduší.

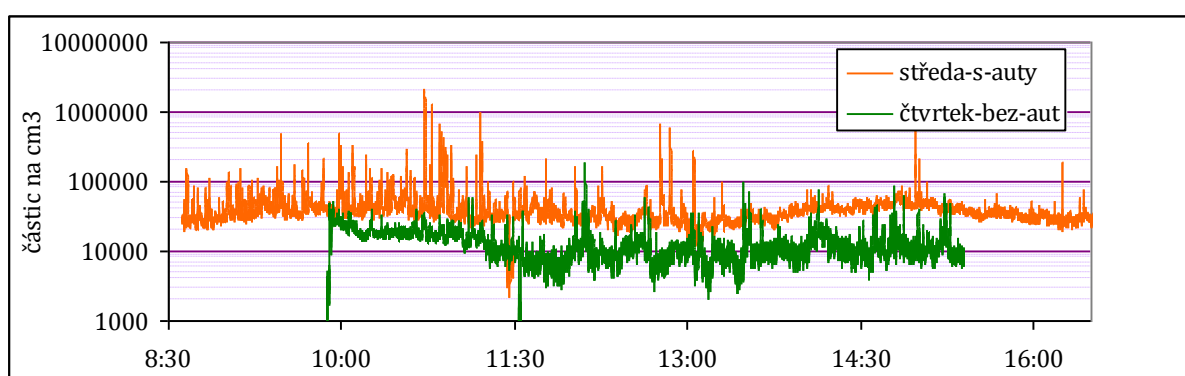
METODY MĚŘENÍ

Měření proběhla ve středu 21.9.2016 za normálního provozu a ve čtvrtek 22.9.2016 během akce Čistou stopou Prahou, při které byla v u příležitosti Mezinárodního dne bez aut Národní třída uzavřena pro automobilovou dopravu. Velikostní distribuce částic byly měřeny klasifikátorem pracujícím na bázi elektrické mobility (32 kategorií od 5 do 560 nm, Engine Exhaust Particle Sizer, TSI), který byl umístěn na Národní třídě cca 50 m východně od středu křižovatky se Spálenou ulicí, ve středu v zaparkovaném automobilu, ve čtvrtek u podia. Celkový počet a střední velikost částic byly měřeny přenosným analyzátozem DiscMini (Testo AG), ve kterém částice získávají unipolární náboj, který je následně detekován dvěma elektrometry. Přístroj byl přenášen ručně ve výšce cca 1,2 m spolu s GPS (eTrex, Garmin) pro záznam okamžité polohy po trase zahrnující Národní

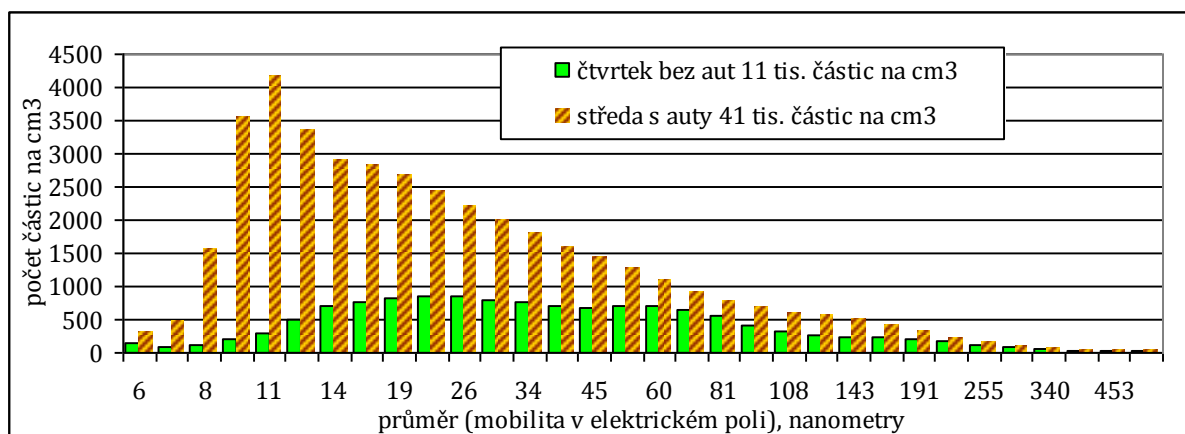
třidu, Smetanovo nábřeží (silný provoz automobilů oba dny) a Karlův most (pouze pěší a nemotorizovaná doprava).

VÝSLEDKY, DISKUSE, ZÁVĚRY

Celkové koncentrace částic měřené klasifikátorem jsou vyneseny v čase na obr. 1. Zde lze pozorovat krátké epizody s koncentracemi až o dva řády převyšující medián, které lze přičíst blízkosti zdroje, ve středu jednotlivým projíždějícím motorovým vozidlům, ve čtvrtek pak kuřákům. Špičkové i celkové koncentrace byly ve čtvrtek výrazně nižší. Průměrná velikostní spektra za celý den jsou vynesena na obr. 2, ve středu je patrný velký příspěvek nukleačního módu kolem 10 nm, typického pro primární částice ze spalovacích motorů, který ve čtvrtek absentuje. U větších částic se rozdíl mezi středou a čtvrtkem snižují.



Obr. 1: Celkové koncentrace naměřené klasifikátorem EEPS na Národní třídě



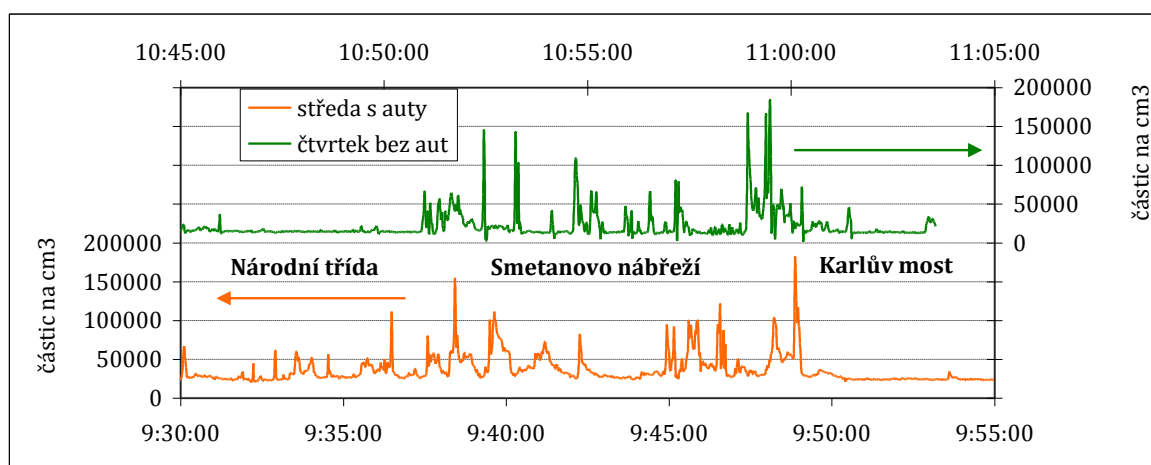
Obr. 2: Průměrná velikostní distribuce částic na Národní třídě

Celkové počty částic měřené přenosným přístrojem DiscMini jsou vyneseny na obr. 3 na časové ose a graficky znázorněny jako průměrné koncentrace (průměrná délka intervalu 25 s) v závislosti na poloze na obr. 4. Přítomnost automobilů na Národní třídě ve středu a na Smetanově nábřeží v oba dny se projevila nerovnoměrnými výkyvy v poloze i čase, které byly při absenci automobilů ve čtvrtek na Národní třídě a na Karlově mostě spíše sporadické, vysoké špičkové hodnoty jsou zde přičítány kuřákům.

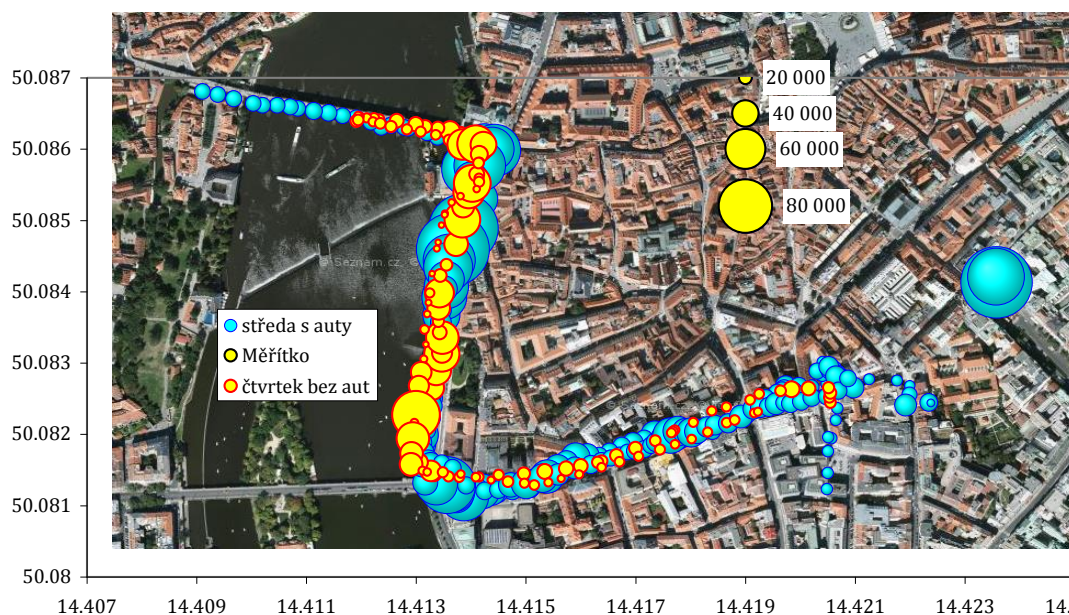
Rozdíl „místního pozadí“, tj. základní linie křivky koncentrací při pomyslné absenci špičkových hodnot, je patrný ve všech úsecích, i na Karlově mostě, a vypovídá o odlišných pozadových koncentracích ve středu a ve čtvrtek. Ty jsou vyneseny jako první

decil (hodnoty, která není vyšší než 10% a není nižší než 90% naměřených koncentrací) v plovoucím okně hodinové délky, spolu s průměrnými koncentracemi, na obr. 5. Tamtéž jsou pro porovnání vyneseny i průměrné koncentrace na Karlově mostě, koncentrace z městské pozadové stanice Praha-Suchdol, a hmotnostní koncentrace z monitorovací stanice na náměstí Republiky.

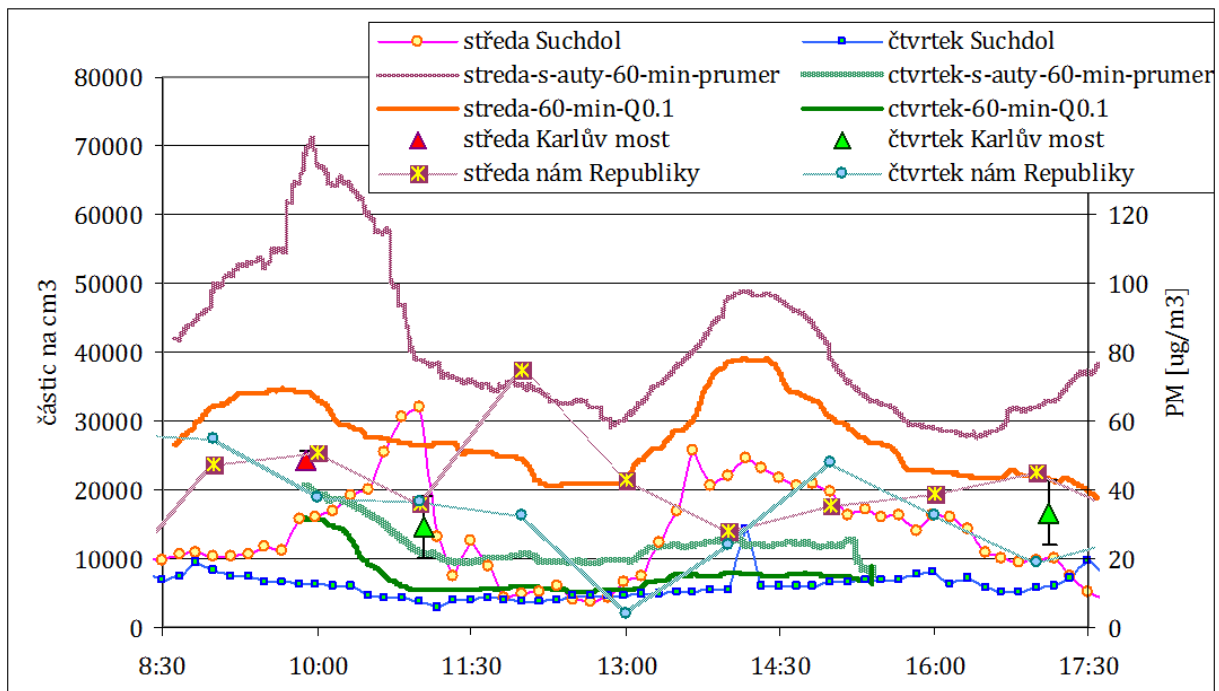
Trendy u obou referenčních stanic nejsou shodné, například na náměstí Republiky byly ve čtvrtek nižší hmotnostní koncentrace kolem 12-13 h, zatímco na Suchdole byly v tuto dobu celkové počty srovnatelné. Všechny soubory dat spíše napovídají o tom, že „pozadové“ koncentrace částic byly ve čtvrtek obecně nižší. Porovnáme-li však zjevný příspěvek individuálních zdrojů, vyjádřený jako rozdíl mezi průměrem a prvním decilem v každé hodině měření, s rozdíly mezi oběma dny na Karlově mostě a na stanici Praha-Suchdol, je zřejmé, že tento příspěvek výrazně převyšuje vlivy rozdílných pozadových koncentrací.



Obr. 3: Koncentrace částic naměřené přenosným přístrojem DiscMini na Národní třídě, na Smetanově nábřeží (oba dny s auty) a na Karlově mostě (oba dny bez aut)



Obr. 4: Početní koncentrace částic ($\#/cm^3$) na Karlově mostě (vlevo), Smetanově nábřeží (svisle), Národní třídě, a u stánků s uzeninami na Můstku (vpravo)



Obr. 5: Hodinové průměrné koncentrace a první decil koncentrací na Národní třídě porovnané s koncentracemi na Karlově mostě, nám. Republiky a stanici Praha-Suchdol.

Charakteristika mobilních zdrojů, kdy většina emisí daného vozu pochází z relativně krátkých epizod s vysokými emisemi a většina emisí částic vozového parku z relativně malého podílu vozidel, se promítá i do značné variability koncentrací v čase a místě, ke které se přičítají další „běžné“ vlivy jako meteorologické podmínky a místně specifická geometrie. Z tohoto důvodu je přesnější vyčíslení ať již celkových koncentrací, nebo i změny v koncentracích, s omezeným množstvím dat obtížné, ne-li nemožné.

I přesto je možné konstatovat, že uzavření Národní třídy pro automobilovou dopravu přineslo výrazné (nelze určit přesně, pravděpodobně mezi 50 a 75%) snížení počtu částic, zejména nanočástic, na Národní třídě.

PODĚKOVÁNÍ

Autor děkuje Lukášovi Eršilovi za motivaci a zajištění měření, Miroslavu Mocovi a Martinovi Dragounovi z firmy Testo (Praha, CZ) za zapůjčení a obsluhu analyzátoru DiscMini, Jakubovi Ondráčkovi z Ústavu chemických procesů AV ČR za poskytnutí dat z měřicí stanice v Praze-Suchdole, Janu Šilhavému z Českého hydrometeorologického ústavu za poskytnutí dat z měřicí stanice na náměstí Republiky v Praze, Vítu Beránkovi z ČVUT za asistenci, a projektu MŠMT NPU LO1311 za financování provozu EEPS.

LITERATURA

Štolcpartová, J., Pechout, M., Dittrich, L., Mazač, M., Fenkl, M., Vrbová, K., Ondráček, J., Vojtíšek, M. Internal Combustion Engines as the Main Source of Ultrafine Particles in Residential Neighborhoods: Field Measurements in the Czech Republic. *Atmosphere*, 6, 1714-1735, (2015).

CHARAKTERIZACE (NANO)ČÁSTIC PRODUKOVANÝCH DOPRAVOU

Roman LIČBINSKÝ¹, Jitka HEGROVÁ¹, Stefan TANDA², Walter GOESSLER²

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

² Karl-Franzens Universität, Graz, Austria, stefan.tanda@uni-graz.at

Klíčová slova: Vzdušné nanočástice, Distribuce prvků, Pevné částice, ELPI+

SUMMARY

Paper presents results of pilot study of traffic related (nano)particles characterisation that was performed in the underground garage. (Nano)particle number concentrations and (nano)particle size distribution were measured using Electrical Low Pressure Impactor ELPI+™ (Dekati Ltd., Finland) and simultaneously (nano)particle samples were taken in 14 size fractions. Particle number concentrations clearly indicate the movement of vehicles in garage. Different elements concentrations in separate particle fractions indicate different particle sources in this environment.

ÚVOD

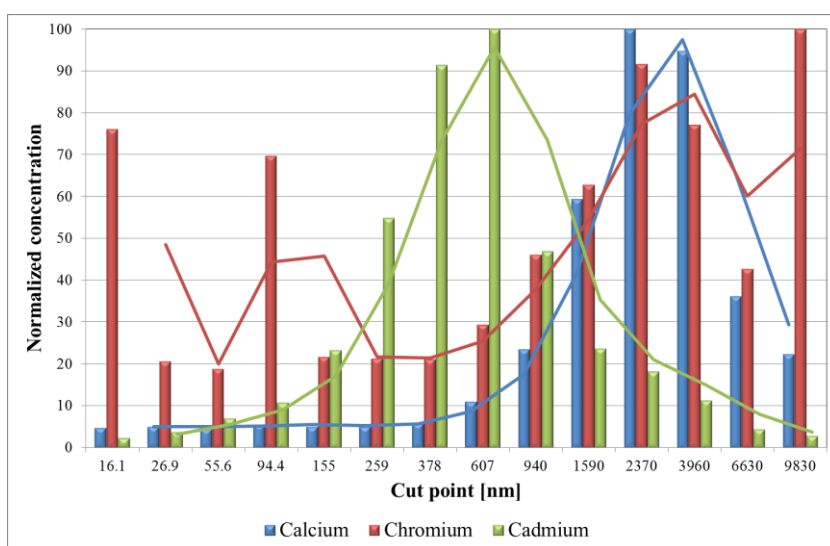
Jemná frakce částic a ultrajemné částice či nanočástice jsou předmětem řady environmentálních studií (Sanderson et al., 2014), jelikož jsou považovány za nejnebezpečnější pro životní prostředí a zdraví člověka (Oberdörster et al., 2005, Bakand et al., 2012). Nejvýznamnějším zdrojem nanočástic jsou spalovací procesy zahrnující průmyslové a dopravní emise. Pokrok v technologiích spalovacích motorů vedl k dokonalejšímu spalování paliva, ale současně významně poklesla velikost produkovaných částic ve výfukových plynech z mikrometrových do nanometrových rozměrů (Morawska et al., 2009).

METODY MĚŘENÍ

Pilotní studie za účelem detailní charakterizace (nano)částic pocházejících z dopravy byla realizována v prostorách podzemní garáže Centra dopravního výzkumu v.v.i. Měření charakteristik (nano)částic vč. odběrů vzorků byl realizován elektrickým nízkotlakým impaktorem (Electrical Low Pressure Impactor ELPI+™, Dekati Ltd. Finland) velikostně selektující částice v rozsahu 6-10,000 nm do 14 velikostních frakcí. Měřena byla velikostní distribuce částic v reálném čase, koncentrace (nano)částic v jednotlivých velikostních frakcích a současně probíhal odběr vzorků velikostně selektovaných (nano)částic. (Nano)částice byly zachytávány na speciální polykarbonátové membrány Whatman® pro následnou chemickou analýzu. Za účelem stanovení obsahů prvků byly (nano)částice zachycené na filtrech rozloženy v uzavřených křemenných nádobách s použitím mikrovlákného rozkladného zařízení ultraClaveIII® (EMLS GmbH, Leutkirch, Germany) v laboratořích Karl-Franzens Universität v Grazu ve směsi ultračistých kyselin (HCl a HNO₃) za vysokých teplot a tlaků. Rozložené vzorky byly analyzovány přístrojem na principu indukčně vázaného plazmatu s hmotnostním detektorem, konkrétně 8800 ICP-MS Triple Quad (Agilent Technologies, Japan).

VÝSLEDKY, DISKUSE, ZÁVĚRY

Početní koncentrace částic naměřené v prostředí podzemní garáže vykazují dvě maxima v rámci dne resp. 24 hodin, která velmi přesně odráží pohyb vozidel v těchto prostorách. První zvýšení početních koncentrací ultrajemných částic je patrné ráno cca. od 6:30 do 9:00, kdy zaměstnanci přijíždí do práce. Druhé maximum je patrné v rozmezí mezi 16:30 a 19:00, kdy dosahují hodnoty až ke 14 000 částic na cm^{-3} , kdy zaměstnanci opouští pracoviště. Následné chemické analýzy jednotlivých velikostních frakcí (nano)částic prokázaly rozdílné distribuce různých prvků v rámci velikostních frakcí částic, které indikují pravděpodobně různé zdroje těchto částic v prostředí podzemní garáže, zahrnující spalovací procesy, obrus povrchu nebo různých částí vozidel.



Obr. 1: Příklad distribuce prvků (Ca, Cr, Cd) na částicích v prostředí podzemní garáže.

PODĚKOVÁNÍ

Tento článek byl vytvořen za finanční podpory Ministerstva školství, mládeže a tělovýchovy v rámci programu Národní program udržitelnosti I, projektu Dopravní VaV centrum (LO1610) na výzkumné infrastruktuře pořízené z Operačního programu Výzkum a vývoj pro inovace (CZ.1.05/2.1.00/03.0064).

LITERATURA

- Bakand, S., Hayes, A., Dechsakulthorn, F. Nanoparticles a review of particle toxicology following inhalation exposure. *Inhal. Toxicol.*, 24(2), 125–135, (2012).
- Morawska L., Wang, H., Ristovski, Z., Jayaratne, E.R., Johnson, G., Cheung, H.C., Ling, X, He, C. JEM Spotlight: Environmental monitoring of airborne nanoparticles *J. Environ. Monit.*, 11, 1758–1773, (2009)
- Oberdörster, G., Oberdörster, E., Oberdörster, J. Nanotoxicology: an emerging discipline evolving from studies of ultrafine particles. *Environ. Health Perspect.*, 113(7), 823–839, (2005).
- Sanderson, P., Delgado-Saborit, J., Harrison, R. M. A review of chemical and physical characterisation of atmospheric metallic nanoparticles. *Atmos. Environ.*, 94, 353–365, (2014).

PARAMETERIZATION OF PM₁₀ CONCENTRATION CHANGES AFTER PRECIPITATION OF RAIN AND SNOW

Tomasz OLSZOWSKI

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

Keywords: Troposphere, Precipitation, Aerosol, Urban area, ANCOVA

INTRODUCTION

Particulates are the main pollutants of the troposphere, and one of its qualitative indicators is the mass concentration of PM₁₀ (Wu et al., 2015). Suspended particles, enriched with a number of elements, substances and chemical compounds with toxic influence, have proven negative impact on human health. The concentration of pollutants depends not only on the amount and activity of emission sources, but also on the meteorological mechanisms including scavenging from the atmosphere.

Solid particles scavenging processes take the form of dry and wet deposition. Wet deposition is the atmospheric pollution capturing by clouds and/or precipitation droplets in liquid or solid form. Captured contaminants are then delivered to the ground. Dry deposition brings down particles directly to the surface of litho- or hydrosphere without precipitation (Seinfeld and Pandis, 2006). Wet deposition is divided into two types, classified by the place where the process occurs. Namely in-cloud (rainout,) and below-cloud (washout) processes (Santachiara et al., 2013).

There are a number of parameterizations to determine the effectiveness of wet deposition in below-clouds processes of the troposphere purification. The most popular is scavenging coefficient Λ [s⁻¹], which indicates the relative change in the aerosol number concentration per second for a particle of a given diameter (Pruppacher and Klett, 1997, Laakso et al., 2003).

The concentration of PM₁₀ is still an important indicator characterizing the state of the quality of the troposphere. Throughout the world, urban and background air quality monitoring stations provide information on the mass concentration of PM₁₀. Announcements regarding to the potential exceeding of the permissible concentrations are also presented in form of mass concentration. At the same time, parameterization of the dust concentration changes used, usually refers to the concentration quantity of particles of fixed size. It causes a problem in the interpretation and prediction of potential improvement of aerosanitary conditions following precipitation events. Hence, primary objective of the study was the construction and verification of the model to estimate changes in the PM₁₀ mass concentration after precipitation of different types. The model was built based on the results of the field tests.

EXPERIMENTAL SETUP

The mass concentration of PM₁₀ measured at background area, in the vicinity of the Kotórz Mały village (Poland, 50°43'57"N; 18°03'92"E; 1 025 inhabitants). The measurement site was located on the meadows area - 9.5 km north-east from the city of Opole, 1.6 km from the nearest rural built-up area and less than 2 km from the border of area NATURA 2000 (PLB160004).

In the research high-volume (68 m³/h), automatic dust sampler was used. Measurements were provided according to/with accordance of (BS EN 12341:1999 standard).

The meteorological parameters occurring during the measurements were determined on the basis of indications of a portable weather station Davis Vantage Vue®. The sensors, which determined relative humidity (RH), temperature (T), atmospheric pressure (Ap), wind speed (Ws), wind direction (Wd) and precipitation intensity (R), were installed at a height of 2 m above the ground and 10 m from the dust sampler.

Concentrations of PM₁₀ were measured just before atmospheric precipitation (C_0) and after 0.5 h of duration (C_1). During the 7-year measurement campaign, 161 observations of convective liquid precipitation (K), 192 observations in terms of large-scale liquid precipitation (W), and 77 observation in terms of large-scale solid precipitation (S) were analyzed.

One of the atmosphere components is water vapor. Its influence on PM₁₀ elution from troposphere has to be considered under below-cloud wet deposition processes. It is reasonable to assume that absolute concentration of water (absolute humidity) in air affects effectiveness of PM removal from atmospheric air (Kyro et al., 2009). Removal of PM from air requires contact of a matter particle with surface of water drop. Though the surface area of a drop with a given mass depends on its size, the total number of drops is related to absolute humidity. It can be assumed that a probability of PM immobilization in water drop depends on number of drops and hence on the absolute humidity of air.

To describe the changes in the PM₁₀ mass concentration after precipitation, series of linear models were created, in which, the explanatory variables were; the level of PM₁₀ before precipitation, absolute humidity of the air and the type of precipitation. The criteria for selection of the best model were: high coefficient of determination, normal distribution of model residuals, homoscedasticity of decomposition residues, and results of linearity relationship tests. Parameters of the model were estimated using ANCOVA method. Distribution of error term e was assessed with help of normal quintile – experimental quintile plots. Normality of error term e was verified using Shapiro-Wilk test. Assessment of relation linearity was made with “rainbow” and “RESET” tests.

RESULTS AND CONCLUSIONS

The relationship between C_0 and C_1 was studied. Commonly, in estimation of washing effectiveness a C_0/ C_1 ratio was considered. Utilization of C_0 and C_1 proportion imposes a linear model of the relationship between concentrations. To verify whether concentrations proportion is appropriate in description, the relationship between C_0 and C_1 was examined. Table 1 shows statistical parameters of measured physical quantities.

Research and tests have shown no conclusive relationship between the intensity of precipitation and decrease the PM₁₀ mass concentration. On the other hand, it was assumed that the water dispersed in atmosphere controls a process of PMs removal (Laakso et al., 2003). But in contrast to usually considered in studies relative humidity (Pudykiewicz, 1989, Paramonov et al., 2010, Kyro et al.,2009), in this work absolute humidity Wb [$\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$] was used. This approach was derived from the simple idea that washing effectiveness is directly related to the volume of the water dispersed in the air.

Tab. 1: Statistical parameters of temperature (T), relative humidity (RH), precipitation intensity (R), wind speed (Ws), PM₁₀ mass concentration before (C₀) and after 0.5 h of precipitation (C₁) for observed types of hydrometeors (during measuring period).

	T [°C]	RH [%]	R [mm/h]	Ws [m/s]	C ₀ µg/m ³	C ₁ µg/m ³
For (K); n = 161						
MIN	8.50	0.58	0.20	0.00	3.40	2.70
MED	18.9	0.84	0.80	2.30	16.2	13.6
MAX	28.9	0.94	7.40	16.3	46.0	44.0
AVG	19.0	0.81	1.56	3.13	16.9	13.9
SD	3.63	0.12	1.71	2.91	7.79	6.56
For (S); n = 77						
MIN	-10.4	0.59	0.20	0.00	4.20	3.50
MED	0.90	0.87	0.40	3.20	25.0	21.1
MAX	4.30	0.95	1.90	19.6	54.0	46.0
AVG	0.43	0.85	0.51	4.21	26.0	21.6
SD	2.50	0.07	0.35	4.60	12.0	9.77
For (W); n = 192						
MIN	1.60	0.63	0.20	0.00	3.00	2.60
MED	10.1	0.87	0.40	2.30	20.0	18.0
MAX	27.2	0.99	5.10	58.8	59.0	49.0
AVG	10.2	0.84	0.67	3.99	19.9	18.1
SD	4.46	0.09	0.67	5.83	8.12	7.73

A linear model describing reduction of atmospheric PM₁₀ concentration in relation to the fall type and absolute humidity was proposed (1):

$$\ln\left(\frac{C_1}{Wb}\right) = \beta_1 \ln\left(\frac{C_0}{S}\right) + \beta_{0x}, \quad (1)$$

where, Wb – absolute humidity [$\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$], β_1 – slope of the line, S – constant = 1 [$\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$], β_{0x} – three different dimensionless intercepts, for $x = (K), (S), (W)$, respectively.

Using the relationship between temperature and relative humidity and the amount of water vapor expressed strictly, in accordance with the (WMO, 2008) value was calculated absolute humidity Wb .

Table 2 shows the values of structural parameters β_x and their standard errors $SE\beta_x$ for adopted linear equation. The values of all the structural parameters are non-zero, due to the probability values for t-test results. The high values of F statistics ($1,42\cdot 10^2$ for (K) $1,12\cdot 10^2$ for (S) and $1,38\cdot 10^2$ for (W)) confirmed the significance of the linear

model. Simultaneously, corrected R^2 ; 0,81 (K), 0,93 (WS) and 0,71 (W) indicates, that the interdependence of absolute humidity of air and the concentration before precipitation with a high proportion explains the variability of PM_{10} values after liquid and solid short-term precipitation.

Tab. 2: The values of structural parameters and their standard errors.

Parameter	β_g	SE_{β_x}	t	p-value
β_{0K}	-2,850	0,099	-29	$<2 \cdot 10^{16}$
β_{0WS}	-1,739	0,085	13	$<2 \cdot 10^{16}$
β_{0W}	-2,281	0,038	15	$<2 \cdot 10^{16}$
β_1	1,031	0,036	29	$<2 \cdot 10^{16}$

Figure 1 illustrates the relationship between the experimental values and predicted by the model. No dependence of slope on the type of precipitation suggests immutability of mechanism for the process of reducing the concentration of PM_{10} . Variability β_0 reveals variable depending on the type of precipitation, and thus removal efficiency of PM_{10} by different types of precipitation.

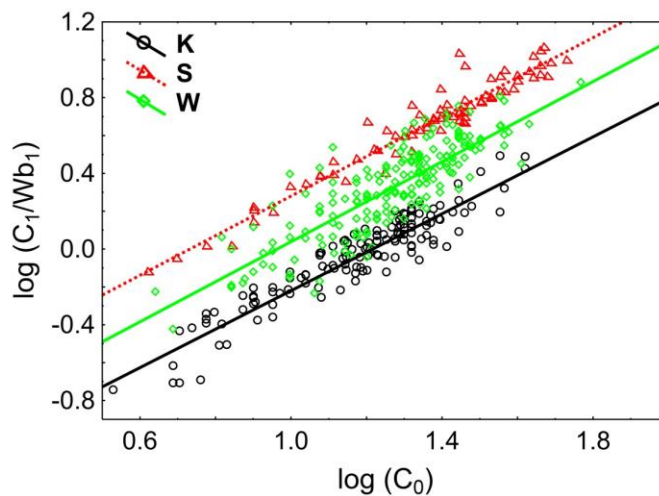


Fig. 1: The graphical presentation of linear model with steady slope of the line and typical for a given type of precipitation intercepts.

Figure 2 shows the results of analysis of residuals. The distribution of points and Shapiro-Wilk test results confirm normal distribution of residues. Cook's distances of the points (<0.05) indicate the lack of evidence of the occurrence of values significantly influencing the change in the regression coefficient. It occurs here insignificant heteroskedasticity, which does not affect the applicability of the model. Results of Rainbow ($p=0.27$) and RESET ($p=0.13$) tests confirm the linear relationship between variables.

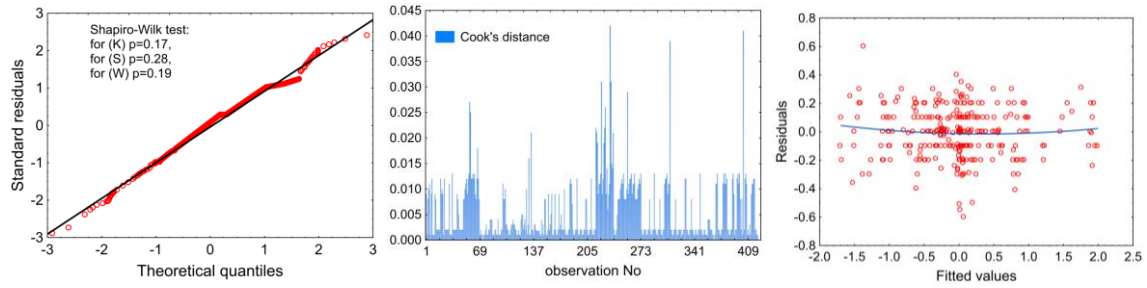


Fig. 2: Q-Q plot (left), Cook's distance (middle) and residuals vs. fitted values (right).

Positive validation of residues and structural parameters of the model allowed for the acceptance of the application forms (2). Graphical comparison of experiment and model result shows Fig. 3.

$$C_1 = Wb \cdot e^{\beta_{0,x}} \cdot \left(\frac{C_0}{S} \right)^{\beta_1} \quad (2)$$

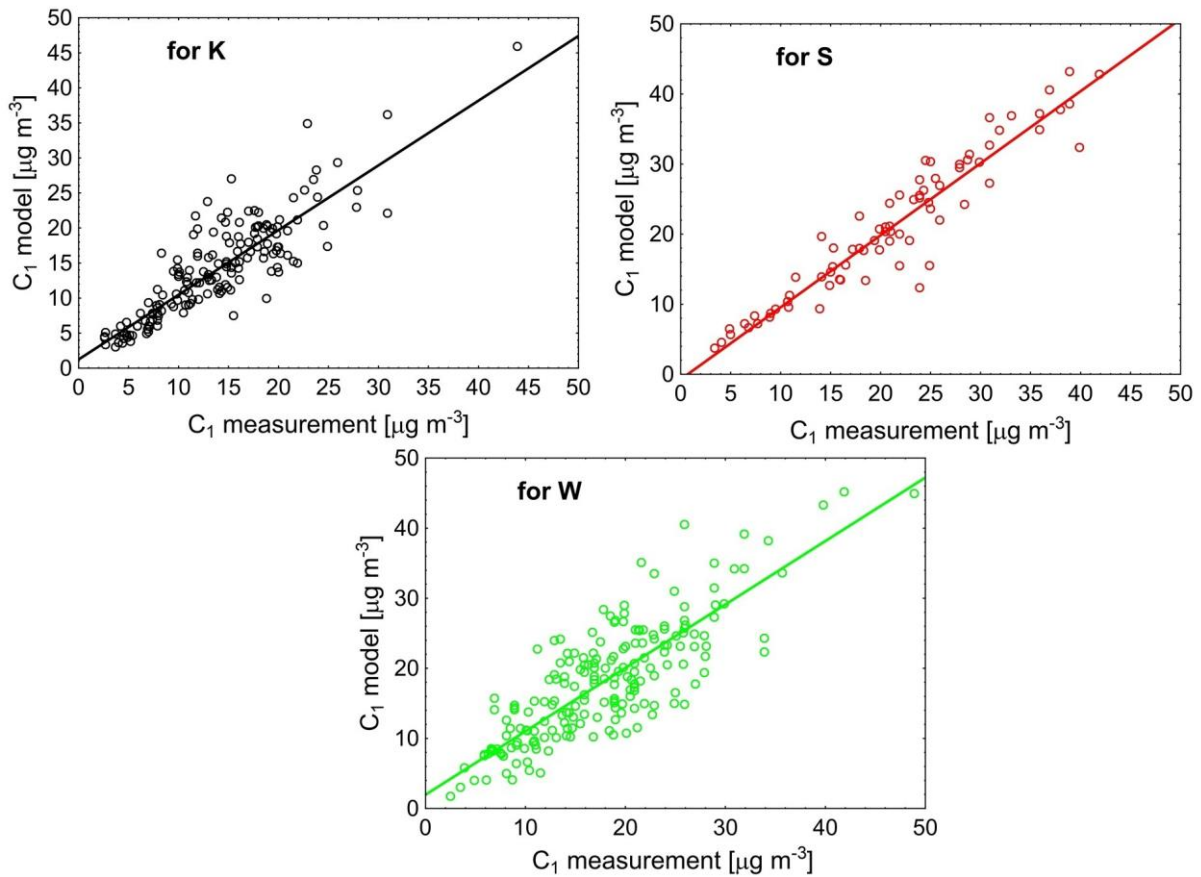


Fig. 3: Experiment and model results comparison

In all cases there are statistically significant commensurable results. High (rainfall (K); 0,86 and (W); 0,81) and very high (snow (S); 0,95) correlation between field measurements and the model results were found.

Finally, it can be stated that simple equation, the high compatibility of the model with actual results and the possibility of implementation for each type of precipitation

causes that formulated linear model can be a useful tool for predicting changes in the concentration of particulate matter following the short-term precipitation.

ACKNOWLEDGEMENT

This work was supported by private initiative. Special thanks for Zbigniew Ziembik and Mariusz Lyp for their involvement in the project implementation.

REFERENCES

- BS-EN 12341:1999, Air quality. Determination of the PM₁₀ fraction of suspended particulate matter. Reference method and field test procedure to demonstrate reference equivalence of measurement methods, (1999).
- Kyrö E., Grönholm T., Vuollekoski H., Virkkula A., Kulmala M. and Laakso L., "Snow scavenging of ultrafine particles. Field measurements and parameterization," *Boreal Environment Research*, 14, 527–538, (2009).
- Laakso L., Grönholm T., Rannik U., Kosmale M., Fiedler V., Vehkamäki H., Kulmala M., Ultrafine particle scavenging coefficients calculated from 6 years field measurements, *Atmospheric Environment*, 37, 3605-3613 (2003).
- Paramonov M., Virkkula A., Grönholm T., Göke S., Laakso L., Below-cloud, scavenging of aerosol particles by snow at an urban site in Finland. *International Aerosol Conference, Helsinki August 29–September 3*, (2010).
- Pruppacher H., Klett J. D., *Microphysics of Clouds and Precipitation*, Second edition ed., *Norwell, Massachusetts: Kluwer Academic*, (1997).
- Pudykiewicz J., Simulation of the Chernobyl dispersion with a 3-D hemispheric tracer model, *Tellus*, 41B, 391–412, (1989).
- Santachiara G., Prodi F., Belosi F., Atmospheric aerosol scavenging processes and the role of thermo- and diffusio-phoretic forces, *Atmospheric Research*, 128, 46-56, (2013).
- Seinfeld J., Pandis S., *Atmospheric Chemistry and Physics, A Wiley-Inter Science Publication. John Wiley & Sons Inc*, New York, (2006).
- WMO, *Guide to Meteorological Instruments and Methods of Observation*, 7th ed., *Geneva: World Meteorological Organization*, (2008).
- Wu Z., Liu F., Fan W., Characteristics of PM₁₀ and PM_{2.5} at Mount Wutai Buddhism Scenic Spot Shanxi, China, *Atmosphere*, 8, 1195-1210, (2015).

SINGLE PARTICLE ANALYSIS OF SIZE-SEGREGATED AEROSOL IN PRAGUE CITY CENTER

Soňa MARVANOVÁ¹, Radim SKOUPÝ², Pavel KULICH¹, Jan BENDL³, Jan HOVORKA³,
Miroslav MACHALA¹

¹ Veterinary Research Institute, Department of Chemistry and Toxicology,
Hudcova 296/70, Brno, Czech Republic, marvanova@vri.cz

² Institute of Scientific Instruments of the CAS, Královopolská 147, Brno, Czech Republic

³ Institute for Environmental Studies, Faculty of Science, Charles University, Albertov 6,
Prague 2, Czech Republic

Keywords: Urban atmospheric aerosol, Size-fractionated, Electron microscopy, Energy
dispersive X-ray spectroscopy

INTRODUCTION

Particulate matter (PM) is omnipresent pollutant in the ambient air known to cause cardiovascular and respiratory diseases (WHO 2004). Recently, outdoor air pollution and particulate matter in outdoor air pollution were classified as carcinogenic to humans, Group 1 (IARC 2015). Especially, ambient PM of aerodynamic diameter < 100 nm, ultrafine particles, appears to be of great importance due to its high specific surface area and high number concentration (Hughes et al. 1998). Ultrafine particles also easily enter and are being transferred in organisms, and interact with cells and subcellular components (Oberdorster et al. 2005). As the evidence of ultrafine PM significance increased, size-fractionated PMs sampled by various cascade impactors have been employed into the toxicological studies on cell cultures or isolated cells, using the organic extracts of size-fractionated PMs (Topinka et al. 2013, Topinka et al. 2015) or directly the size-fractionated particles (Becker et al. 2003, Ramgolam et al. 2009, Reibman et al. 2002, Loxham et al. 2013, Jalava et al. 2006, Thomson et al. 2015, Jalava et al. 2015). The aim of this study was to evaluate shape and composition of size-segregated aerosol particles, sampled by high volume cascade impactor, using electron microscopy and energy dispersive X-ray spectroscopy (EDX).

EXPERIMENTAL SETUP

Ambient air aerosol particles were collected in Prague city center (GPS: 50.072068, 14.423721) at the flow-rate of 900 l.min⁻¹ by high-volume cascade impactor (HVCI BGI 900, USA). The impactor was placed on the roof of a mobile station at a height of 4 m. Microscopic formvar coated copper grids (300 mesh grid, Agar Scientific, Austria) prestabilized with evaporated carbon film were placed on the surface of polyurethane foam (PUF) impaction substrates on each floor of the high volume cascade impactor. Aerosol particles were fractionated into coarse (1 – 10 µm, denoted B), upper accumulation (0.5 – 1 µm, denoted C) and lower accumulation (0.17 – 0.5 µm, denoted D) fractions. Last stage, ultrafine fraction (< 170 nm, denoted E) was modified by replacing ultrafilter with PUF plate with five grids. Sampling of the ambient air lasted for 20 hours from 9th March to 10th March 2015 (1183 min., i.e. 1065 m³ of air in total). Microscopic copper grids were kept in a storage box at room temperature in a dessicator.

Aerosol particles trapped on copper grids were observed using transmission electron microscope EM Philips 208 S Morgagni (FEI, Czech Republic) at a voltage of 80 kV without any modification. Energy dispersive X-ray spectra (EDX) of particles captured on microscopic copper grids were measured by silicon drift detector APOLLO X (EDAX, USA) installed at scanning electron microscope Magellan 400L (FEI, Czech Republic) and operating in scanning transmission mode. The acceleration voltage 30 kV and probe current 1.6 nA in field free mode were used.

RESULTS AND DISCUSSION

The overview of particles identified by EDX analysis in size-segregated samples is shown in Tab. 1. Microscopic techniques revealed that clusters or chains of carbon nanospheres, termed here nanosphere-soot (ns-soot) (Buseck et al. 2014) occurred in every fraction. In fraction B, some clusters of ns-soot reached several micrometers size (Fig. 1). Similar large clusters of ns-soot occurred also in fraction C. According to EDX analysis, fraction B (Fig. 1) contained predominantly rock-forming minerals, among which Ca-amphibol, clinopyroxene, quartz, calcite, and biotite were determined. Spherical particles with diameter 2 μm and 630 nm were identified as aluminosilicate (dominating elements Si, Al, K, Na, Fe), probably originating from some high temperature industrial combustion process. Moreover, metallic particle of irregular shape containing Fe with diameter 200 nm was found.

In fraction C, carbonaceous particles occurred in form of ns-soot and in form of larger individual spheres (Fig. 2). At higher magnitude (100.000x), smaller particles (10 – 25 nm) were found on the surface of some carbon nanospheres. Although they were not identified by EDX, it may be assumed, that these nanoparticles are metals individually attached to surface of carbon nanospheres (Miller et al. 2007). Next, inorganic particles as Ca sulphates and sulphides, K-aluminosilicates, and high-temperature produced Fe-aluminosilicates were found. Agglomerates of spherical metallic nanospheres (diameter from 17 nm or less to 80 nm) with Fe as a dominating element and Mn, S, Si, K in minor amount were identified as well.

Fraction D contained ns-soot, carbonaceous particles, and particles sensitive to electron beam (containing K, Na, S), which had in several cases crystal structure. Additionally, metallic nanospheres (diameter from 19 nm and less, up to 120 nm) with Fe as a dominating element and Mn, Si, S in minor amount were identified (Fig. 3).

Tab. 1: Types of particles identified by EDX analysis in the PM size fractions

Fraction	Particles identified by EDX analysis
B (1 - 10 μm)	Minerals - Ca-amphibol, clinopyroxene, quartz, calcite, biotite; high-temperature produced iron-aluminosilicate spheres; ns-soot; metallic particles.
C (0.5 - 1 μm)	Carbonaceous particles; ns-soot; inorganic particles (calcium sulphates/sulphides, potassium aluminosilicate; high-temperature produced iron-aluminosilicate spheres); metallic nanospheres (iron-rich).
D (0.17 - 0.5 μm)	Ns-soot; carbonaceous particles; inorganic particles (potassium/sodium sulphates); metallic nanospheres (iron-rich).
E (< 0.17 μm)	Ns-soot; carbonaceous particles; inorganic particles (calcium/potassium sulphates).

Ultrafine fraction E contained ns-soot (Fig. 4), carbonaceous particles, and inorganic particles, which were sensitive to electron beam. The inorganic particles consisted predominantly of Ca or K and S, while possible occurrence of C and O was not exactly determinable as these elements occurred as background on formvar membrane. Interestingly, metallic particles were not found in the fraction E, although the presence of metals could not be excluded in the ultrafine fraction.

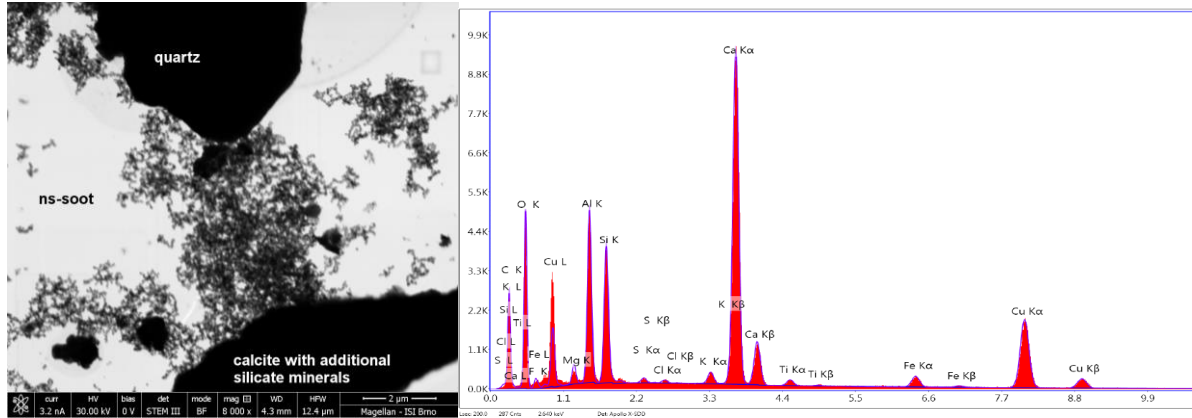


Fig. 1: Fraction B – EDX spectra of calcite with additional silicate minerals (Cu and partly Al are from background).

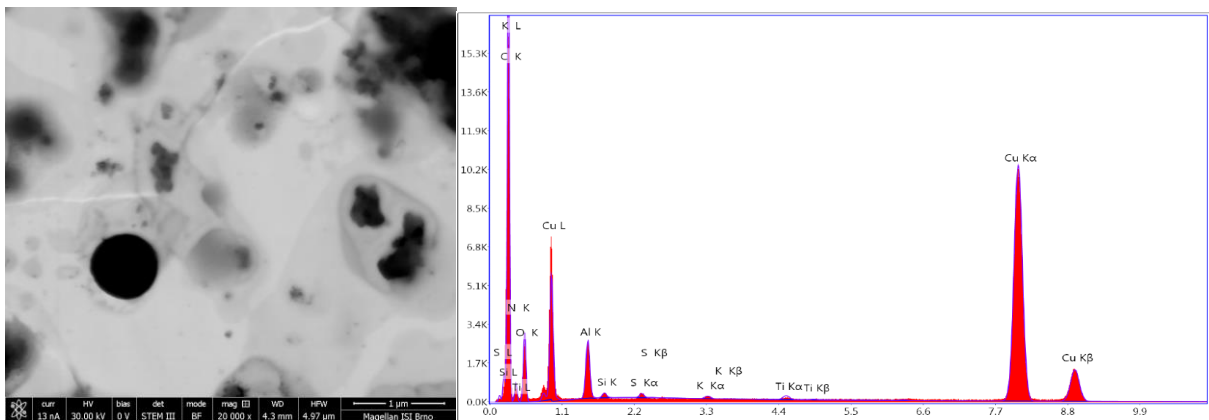


Fig. 2: Fraction C (0.5 – 1 μm) – EDX spectra of carbonaceous sphere with diameter 680 nm (Cu and Al from background).

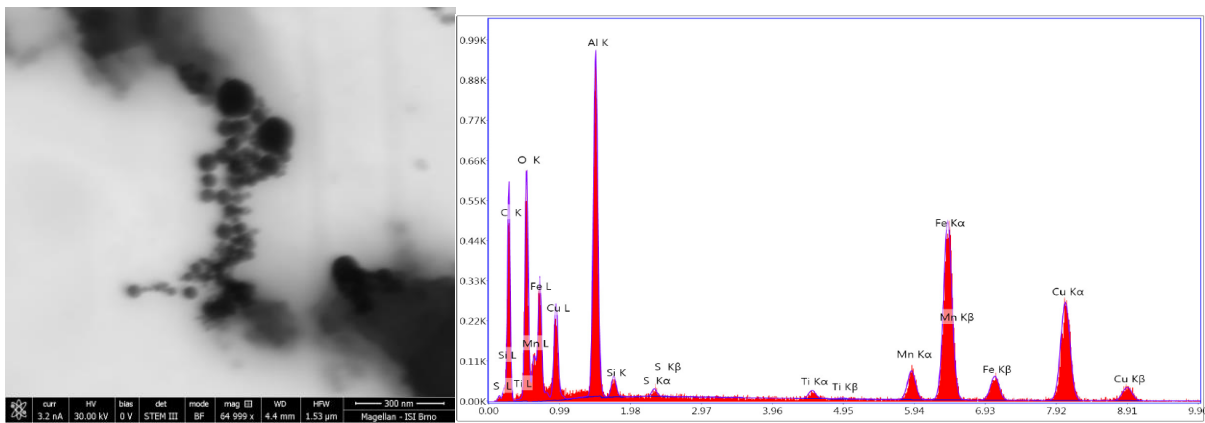


Fig. 3: Fraction D – EDX spectra of iron nanospheres (diameter from 19 nm and less, up to 120 nm) agglomerate (Cu and Al from background).

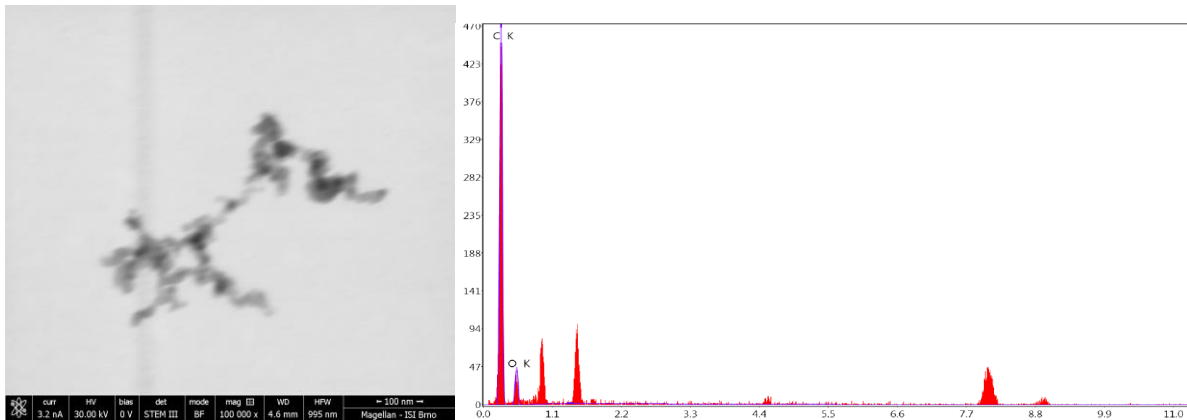


Fig. 4: Ultrafine fraction E - EDX spectra of ns-soot (Cu and Al from background).

CONCLUSION

Combination of electron microscopy with EDX analysis allowed us to perform the semiquantitative detection of elemental composition of single particles. Although there were differences in the composition of fractions (Tab. 1), ns-soot occurred in all size fractions and certain types of particles were found in fractions where not expected, e.g. metallic nanospheres in fraction C and D. This might be an important finding, because such fractionated samples are used for chemical analysis and toxicological studies (Jalava et al. 2006; Jalava et al. 2015; Pennanen et al. 2007; Thomson et al. 2015; Topinka et al. 2013; Topinka et al. 2015). Certain nanoparticles may thus be impacted on larger size fractions and therefore not included in the ultrafine fraction sample, as shown for Fe-rich nanospheres in our study, although iron belongs to the most abundant metals detected by chemical analysis of ultrafine fractions in several studies (reviewed by Sanderson et al. 2014). While providing toxicological studies of size fractionated samples, it is advisable to be aware that the fractions are not clearly size differentiated, as the particles may be impacted in form of agglomerates or smaller may adhere to larger particles.

ACKNOWLEDGEMENT

This work was supported by the Czech Science Foundation under grant P503-12-G147. The authors thank to Martin Racek, Ph.D. (Institute of Petrology and Structural Geology, Faculty of Science, Charles University) for the determination of the mineral types according to EDX spectra.

REFERENCES

- Becker S., Soukup J.M., Sioutas C., Cassee F.R. Response of human alveolar macrophages to ultrafine, fine, and coarse urban air pollution particles. *Experimental Lung Research*, 29-44, (2003).
- Buseck P.R., Adachi K., Gelencsér A., Tompa É., Pósfai M. Ns-Soot: A Material-Based Term for Strongly Light-Absorbing Carbonaceous Particles. *Aerosol Science and Technology*, 48, 777-788, (2014).
- Hughes L.S., Cass G.R., Gone J., Ames M., Olmez I. Physical and chemical characterization of atmospheric ultrafine particles in the Los Angeles area. *Environmental Science and Technology*, 32, 1153-1161, (1998).
- IARC. *Outdoor air pollution*, Lyon, France, (2015).
- Jalava P.I., Salonen R.O., Halinen A.I. *et al.* In vitro inflammatory and cytotoxic effects of size-segregated particulate samples collected during long-range transport of wildfire smoke to Helsinki. *Toxicol Appl Pharmacol*, 215, 341-353, (2006).
- Jalava P.I., Wang Q., Kuusipalo K. *et al.* Day and night variation in chemical composition and toxicological responses of size segregated urban air PM samples in a high air pollution situation. *Atmospheric Environment*, 120, 427-437, (2015).
- Loxham M., Cooper M.J., Gerlofs-Nijland M.E. *et al.* Physicochemical characterization of airborne particulate matter at a mainline underground railway station. *Environ Sci Technol*, 47, 3614-3622, (2013).
- Miller A., Ahlstrand G., Kittelson D., Zachariah M. The fate of metal (Fe) during diesel combustion: Morphology, chemistry, and formation pathways of nanoparticles. *Combust Flame*, 149, 129-143, (2007).
- Oberdorster G., Oberdorster E., Oberdorster J. Nanotoxicology: An emerging discipline evolving from studies of ultrafine particles. *Environmental Health Perspectives*, 113, 823-839, (2005).
- Pennanen A.S., Sillanpää M., Hillamo R. *et al.* Performance of a high-volume cascade impactor in six European urban environments: mass measurement and chemical characterization of size-segregated particulate samples. *Sci Total Environ*, 374, 297-310, (2007).
- Ramgolam K., Favez O., Cachier H. *et al.* Size-partitioning of an urban aerosol to identify particle determinants involved in the proinflammatory response induced in airway epithelial cells. *Part Fibre Toxicol*, 6, 10, (2009).
- Reibman J., Hsu Y., Chen L.C. *et al.* Size fractions of ambient particulate matter induce granulocyte macrophage colony-stimulating factor in human bronchial epithelial cells by mitogen-activated protein kinase pathways. *Am J Respir Cell Mol Biol*, 27, 455-462, (2002).
- Sanderson P., Delgado-Saborit J.M., Harrison R.M. A review of chemical and physical characterisation of atmospheric metallic nanoparticles. *Atmospheric Environment*, 94, 353-365, (2014).

- Thomson E.M., Breznan D., Karthikeyan S. *et al.* Cytotoxic and inflammatory potential of size-fractionated particulate matter collected repeatedly within a small urban area. *Part Fibre Toxicol*, 12, (2015).
- Topinka J., Milcova A., Schmuczerova J., Krouzek J., Hovorka J. Ultrafine particles are not major carriers of carcinogenic PAHs and their genotoxicity in size-segregated aerosols. *Mutat Res*, 754, 1-6, (2013).
- Topinka J., Rossner P., Jr., Milcova A. *et al.* Day-to-day variability of toxic events induced by organic compounds bound to size segregated atmospheric aerosol. *Environ Pollut*, 202, 135-145, (2015).
- WHO. Health aspects of air pollution. Results from the WHO project "Systematic review of health aspects of air pollution in Europe". WHO, Copenhagen, Denmark, (2004).

GENERATION OF NPS FOR EXPOSURE EXPERIMENTS FROM COPPER ACETYLACETONATE

Pavel MORAVEC¹, Jaroslav SCHWARZ¹, Petr VODIČKA¹, Jaroslav KUPČÍK^{1,2},
Jaroslav ŠVEHLA¹

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

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

Keywords: Copper acetylacetonate, Hot wall reactor, MOCVD, Nanoparticle generation,
Exposure experiments

INTRODUCTION

Particles containing copper are emitted from smelters, iron foundries, power stations, and municipal incinerators (WHO, 1998) and also from brake linings during breaking, Kukutschová *et al.* (2011). Nanoparticles (NPs) of copper are ingredients in polymers, inks, and bioactive coatings inhibiting the growth of microorganisms, Cioffi *et al.* (2005), and CuO NPs has been used in antimicrobial textiles, Gabbay and Borkow (2006), therefore they can be easily inhaled. Even though CuO NPs were found highly toxic, Karlsson *et al.* (2008), *in vivo* studies of their toxicity are still rather rare. In this work we tested a method of long lasting nanoparticle generation from copper acetylacetonate (CuAA) for use in follow up exposure experiments with laboratory animals. The exposure chamber for inhalation experiments was constructed in the Institute of Analytical Chemistry AS CR (Večeřa *et al.*, 2011) and some methods of NPs generation for these experiments were already tested in our laboratory (Moravec *et al.*, 2015, Moravec *et al.*, 2016).

EXPERIMENTAL SETUP

Experiments were performed in an externally heated work tube with i. d. 25 mm and the length of heated zone 1 m. Total length of the work tube made from impervious aluminous porcelain (IAP) was 1.5 m. Inlet section arrangements for thermal decomposition of CuAA vapours in an inert atmosphere (pyrolysis) and in the mixture of nitrogen and air (oxidation) are shown in Figure 1. In this study, only the results of CuAA pyrolysis are presented. The particle production and characteristics were studied in dependence on reactor temperature (T_R), reactor flow rate (Q_R) and precursor vapour pressure (P_{CuAA}). P_{CuAA} was controlled by the saturator temperature (T_S) and saturator flow rate (Q_S) and its values in the saturator were calculated from the equation (Nassibulin *et al.*, 2001):

$$P_{CuAA} (Pa) = 1000 \times 10^{(7.641 - \frac{41707}{T_S (K)})}, \quad (1)$$

valid in the temperature range from 80 to 190 °C. Experimental setup was described in more detail by Moravec *et al.* (2015). Particle production in the form of particle size distribution was monitored with a scanning mobility particle sizer (SMPS, TSI model

3936L75) and the samples for particle characterization were deposited onto Ni TEM grids, covered with C-foil, using a nanometer aerosol sampler (NAS, TSI model 3089) and on cellulose, quartz, Zefluor and Sterlitech Ag filters. The particle characteristics were studied with high resolution transmission electron microscopy (HRTEM, JEOL 3010, samples on TEM grids), energy dispersive spectroscopy (EDS, INCA/Oxford connected to JEOL 3010, TEM grids), inductively coupled plasma – optical emission spectrometry (ICP-OES, Agilent 4200 MP-AES, cellulose filters) and X-ray diffraction (XRD, Bruker D8 Discover diffractometer, Ag filters). Interpretations of selected area electron diffraction (SAED) patterns were performed using program ProcessDiffraction (Lábár, 2008, Lábár, 2009).

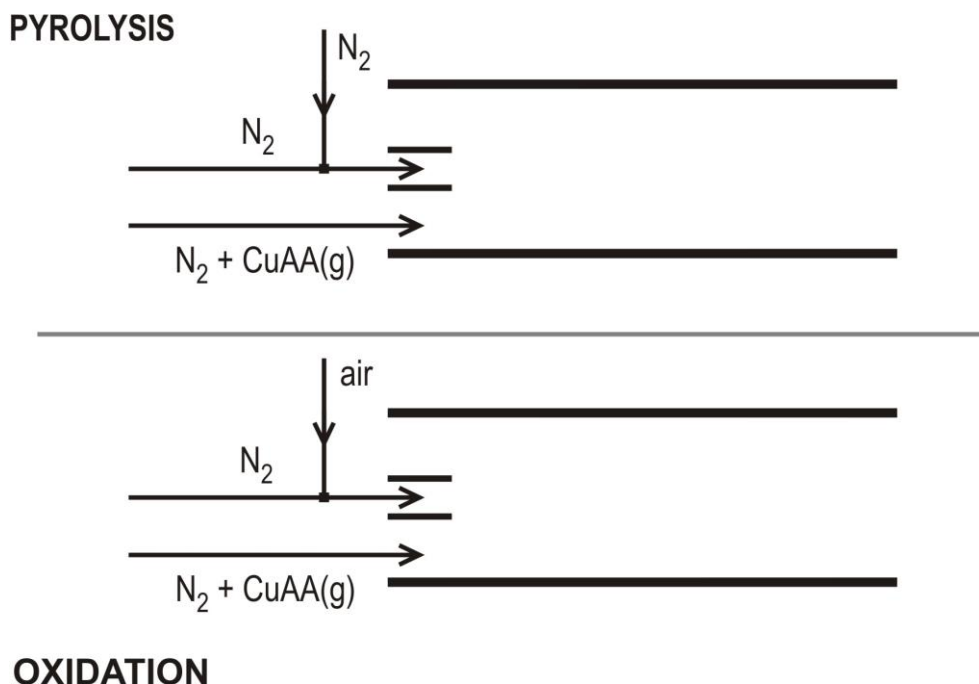


Fig. 1: Scheme of the inlet section arrangements for pyrolysis and oxidation of CuAA.

RESULTS AND CONCLUSIONS

NPs production was studied during one experimental campaign with duration of 102 h and it is shown in dependence on experimental parameters T_R (500–700 °C), T_S (120–133.5 °C), Q_R (800–1200 cm³/min) and Q_S (80 – 150 cm³/min, i.e. 10–12.5 vol. % of Q_R) in Figure 2. Particle production in Figure 2 is represented by number total concentration N_t and geometric mean diameter GMD, but we have also available NPs production in mass total concentration M_t (μg/m³) and surface total concentration S_t (nm²/cm³). It can be seen, that NPs production can be controlled by precursor vapour pressure P_{CuAA} (controlled by T_S and Q_S ; NPs production increases with P_{CuAA}) and depends also on T_R and Q_R (NPs production increases in the range of investigated experimental conditions both with T_R and Q_R). NPs production was stable at steady state conditions with N_t high above 1×10^7 #/cm³. Total mass concentrations were calculated for the standard value of particle density 1.2 g/cm³ in Aerosol Instrument Manager software. This value might seem to be far from the density of copper or copper oxide, but it has to be taken into account that SMPS detects agglomerates of primary particles in our experiments, and therefore exaggerates the real total volume of detected NPs.

Therefore this approximation seems to be appropriate in most cases. Mass concentrations from SMPS measurements varied from 460 to 830 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ at $T_R=500\text{ }^\circ\text{C}$, 1600 to 3000 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ at $T_R=600\text{ }^\circ\text{C}$, and 1700 to 2000 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ at $T_R=700\text{ }^\circ\text{C}$, but at $T_R=700\text{ }^\circ\text{C}$, the value of P_{CuAA} was lower (0.14 Pa) than at $T_R=600\text{ }^\circ\text{C}$ (0.20 Pa). Mass concentrations from filter measurements varied in the same order of T_R from 390 to 890 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, 1900 to 2800 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, and 3700 to 4000 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, respectively. We can see, that at $T_R=700\text{ }^\circ\text{C}$ mass concentrations from filter measurements are twice as high as the values from SMPS, which can be apparently attributed to more dense NPS and/or NPs agglomerates at $T_R=700\text{ }^\circ\text{C}$. Emission rates from SMPS measurements varied from 1.4 to 9.0 $\mu\text{g}/\text{min}$, while from filters measurements from 1.2 to 12.1 $\mu\text{g}/\text{min}$.

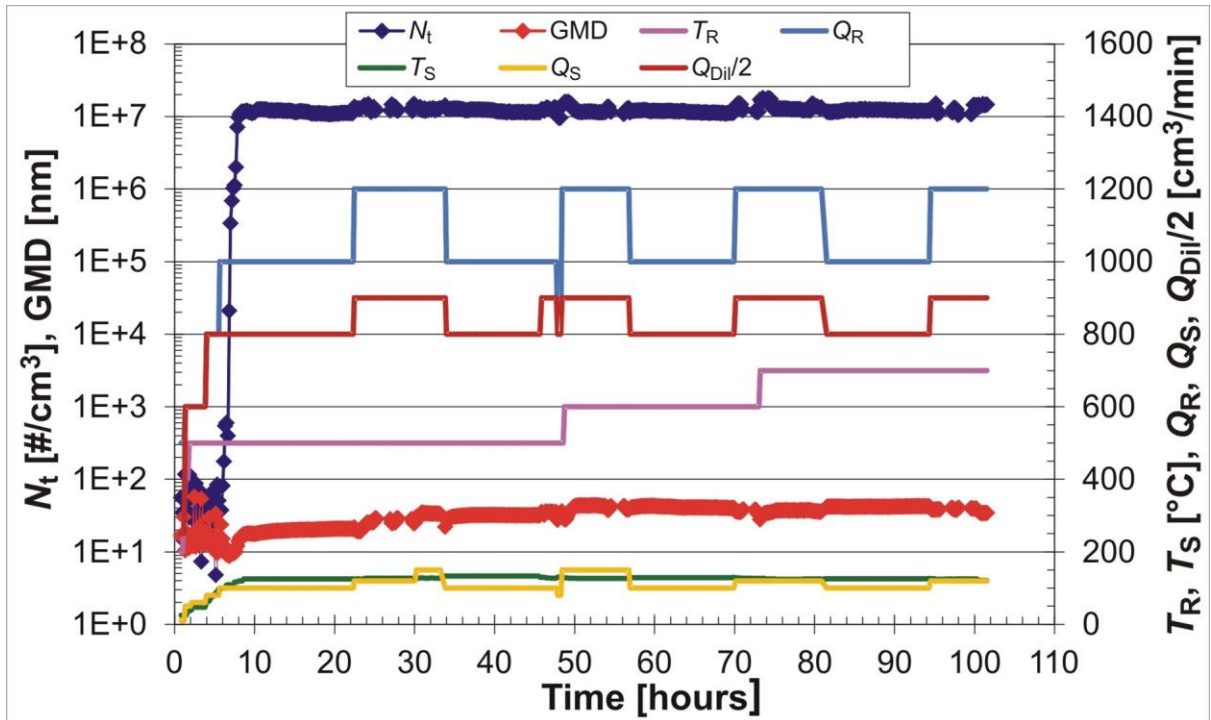


Fig. 2: Time dependence of N_t and GMD at given experimental conditions T_R, T_S, Q_R, Q_S and $Q_{dil/2}$.

Morphology of NPs was studied using HRTEM and an example of HRTEM images of the sample synthesized at $T_R=500\text{ }^\circ\text{C}$ can be seen in Figure 3. Primary particles are mostly spherical, agglomerated into clusters of various sizes and the size of primary particles varies typically in the range from 5 to 10 nm. The size of NPs synthesized at T_R 600 and 700 $^\circ\text{C}$ was a bit larger, typically from 5 to 15 nm.

EDS analyses detected elements Cu, O, C and Ni. Here Ni originates from TEM grid, C mostly from grid foil and partially from carbonaceous side products of precursor decomposition, captured in the NPs during their formation. An average O to Cu ratio (atomic %) was close to 1, but oxygen can originate also from grid foil and side products of precursor decomposition, so that it is difficult to deduce an oxidic form of Cu in NPs from the results of EDS analyses. Concentration of Cu in the samples on cellulose filters was analysed by ICP-OES method on the emission line 324.754 nm: the content of Cu was 47.3 mass % in the sample synthesized at 500 $^\circ\text{C}$ and 72.9 % in the sample synthesized at 700 $^\circ\text{C}$. EC/OC analyses of the samples deposited on quartz fibre filters showed that the content of total carbon (TC) was 20.1, 10.1 and 9.0 mass % in the samples synthesized at 500, 600 and 700 $^\circ\text{C}$, and from those values the content EC

accounted for 8.9, 6.4 and 6.6 mass %. That means that NPs prepared at T_R 600 and 700 °C contain 10 or less mass % of TC.

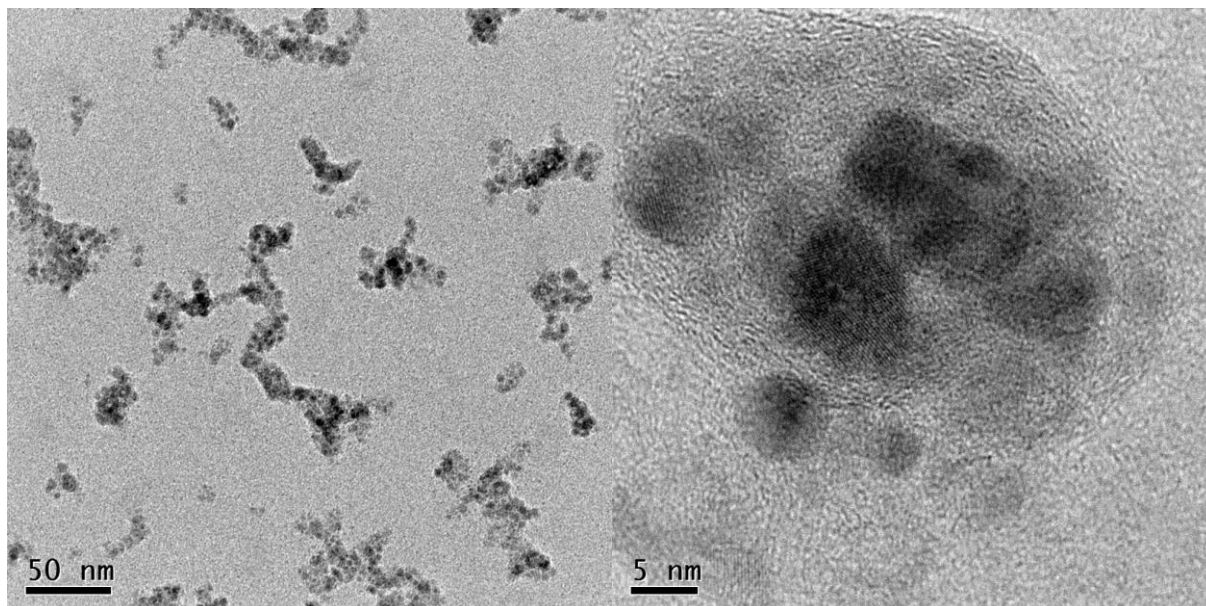


Fig. 3: TEM images of the sample of NPs synthesized at $T_R=500$ °C, $Q_R=1200$ cm³/min, $T_S=127$ °C, $Q_S=120$ cm³/min, $Q_{DII}=1800$ cm³/min.

XRD analysis identified NPs generated at $T_R=500$ °C as XRD amorphous. In the samples generated at T_R 600 and 700 °C, XRD method identified crystalline structure of cubic Cu, PDF 85-1326. Besides metallic Cu, in the sample synthesized at 700 °C, also traces of cuprite (Cu₂O) crystalline phase, PDF 74-1230, were identified. Mean crystallite sizes in these samples, calculated by integral breadth method (LVol-IB), were 5.4 and 6.1 nm, respectively. These values are in quite a good agreement with primary particle sizes detected by HRTEM. SAED method identified crystalline phase also in NPs synthesized at $T_R=500$ °C, which can be seen in Figure 3 (lattice fringes), but especially from electron diffraction in Figure 4.

Electron diffraction pattern in Figure 4 is quite weak and (outer) rings are rather diffusive, but diffraction pattern was identified as a mixture of cubic Cu and cubic Cu₂O crystalline structures. Electron diffraction patterns of NPs generated at T_R 600 and 700 °C are much better developed, but in principle confirmed the same. However, the ratio of cubic Cu to cubic Cu₂O crystallites is increasing with increasing T_R .

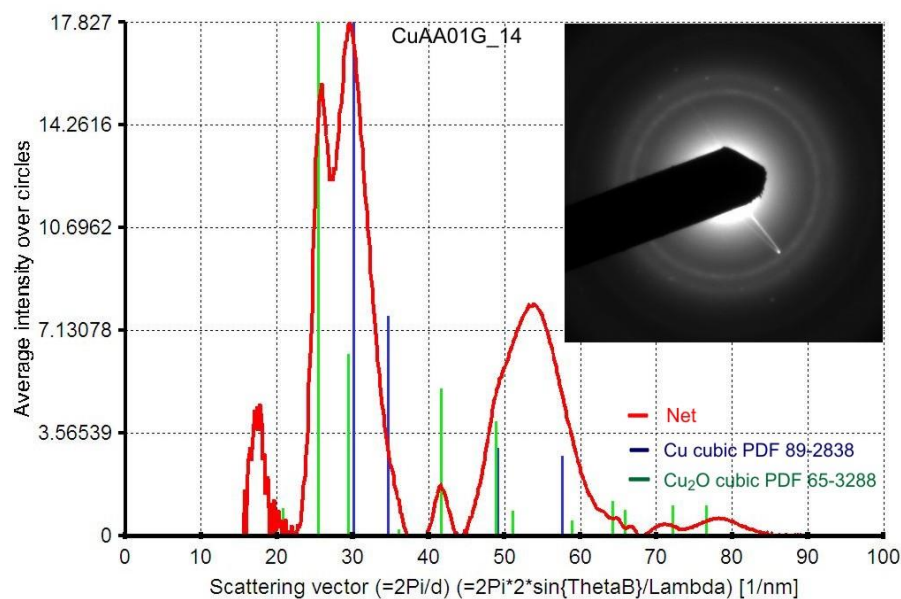


Fig. 4: Comparison of electron diffraction pattern of NPs synthesized at $T_R=500\text{ }^\circ\text{C}$, $Q_R=1200\text{ cm}^3/\text{min}$, $T_S=127\text{ }^\circ\text{C}$, $Q_S=120\text{ cm}^3/\text{min}$, $Q_{Dil}=1800\text{ cm}^3/\text{min}$ (inset and red curve) with model diffractions of cubic Cu and cubic Cu_2O .

In conclusion, the generation of NPs by CuAA thermal decomposition in an inert atmosphere at $T_R=700\text{ }^\circ\text{C}$ seems to be the favourable method for long lasting exposure experiments with laboratory animals. The particle production rate is sufficiently high (up to $4000\text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3$) and can be further increased by an increase of T_S or/and Q_S , and it is stable at steady state conditions for sufficiently long time. The primary particle size is very small, so that they have very high surface area, which is the biologically most effective matrix for acute nanoparticle toxicity in the lung, Schmid and Stoeger (2016). Moreover, the NPS have well defined characteristic. The content of Cu in NPs is 73 mass %, predominantly in the form of metallic Cu, and they contain only 9 mass % of TC.

ACKNOWLEDGEMENT

This work was supported by the Czech Science Foundation under grant P503/12/G147. XRD analyses were performed by Mgr. Anna Kallistová, Geological Institute of the CAS, v.v.i.

REFERENCES

- Cioffi N., Ditaranto N., Torsi L., Picca R. A., Sabbatini L., Valentini A., Novello L., Tantillo G. et al. Analytical characterization of bioactive fluoropolymer ultra-thin coatings modified by copper nanoparticles, *Anal. Bioanal. Chem.*, 381, 607-616, (2005).
- Gabbay J., Borkow G. Copper oxide impregnated textiles with potent biocidal activities, *J. Ind. Text.*, 35, 323-335, (2006).
- Karlsson H. L., Cronholm P., Gustafsson J., Möller L. Copper oxide nanoparticles are highly toxic: A Comparison between metal oxide nanoparticles and carbon nanotubes, *Chem. Res. Toxicol.*, 21, 1726-1732, (2008).
- Kukutschová J., Moravec P., Tomášek V., Matějka V., Smolík J., Schwarz J., Sejdlerová J., Šafářová K., Filip P. On airborne nano/micro-sized wear particles released from low-metallic automotive brakes, *Environmental Pollution* 159, 998-1006, (2011).

- Lábár J.L. Electron diffraction based analysis of phase fractions and texture in nanocrystalline thin films; Part I: Principles, *Microscopy and Microanalysis* 14, 287-295, (2008).
- Lábár J.L., Electron diffraction based analysis of phase fractions and texture in nanocrystalline thin films; Part II: Implementation, *Microscopy and Microanalysis* 15, 20-29 (2009).
- Moravec P., Smolík J., Ondráček J., Vodička P., Fajgar R. Lead and/or lead oxide nanoparticle generation for inhalation experiments, *Aerosol. Sci. Technol.*, 49, 655-665, (2015).
- Moravec P., Schwarz J., Vodička P., Koštejn M. Study of TiO₂ nanoparticle generation for follow-up inhalation experiments with laboratory animals, *Aerosol. Sci. Technol.*, DOI: 10.1080/02786826.2016.1224803; (2016).
- Nasibulin A. G., Ahonen P., Richard O., Kauppinen E. I., Altman I. S. Copper and copper oxide nanoparticle formation by chemical vapor nucleation from copper(II) acetylacetonate, *J. Nanoparticle Res.*, 3, 385-400, (2001).
- Schmid O., Stoeger T. Surface Area is the Biologically Most Effective Dose Metric for Acute Nanoparticle Toxicity in the Lung, *J. Aerosol Sci.*, 99, 133-143, (2016).
- Večeřa Z., Mikuška P., Moravec P., Smolík J. Unique exposure system for the whole body inhalation experiments with small animals. Nanocon 2011, 21.-23.9.2011, Brno, Czech Republic, pp 652-654.
- WHO (1998) Environmental Health Criteria for Copper, No. 200, International Programme on Chemical Safety, World Health Organisation, Geneva, Switzerland.

STANOVENÍ VELIKOSTNÍ DISTRIBUCE RADIOAKTIVNÍCH AEROSOLOVÝCH ČÁSTIC

Petr P.S. OTÁHAL¹, Ivo BURIAN¹, Jakub ONDRÁČEK², Vladimír ŽDÍMAL²,
Robert F. HOLUB³

¹SÚJCHBO, v.v.i., Kamenná, Česká republika, otahal@sujchbo.cz

²Ústav chemických procesů AV ČR, v.v.i., Praha, Česká republika, ondracek@icpf.cas.cz

³Clarkson University, Potsdam, USA, rholub@clarkson.edu

Klíčová slova: Nano-částice, Radon, Difuzní baterie, Radon-aerosolová komora

SUMMARY

The main purpose of these experiments is to compare results of the size distribution measurements using conventional aerosol methods with results of radioactive aerosols measurements. Additional purpose was to compare our results with published data on dependency of unattached fraction on aerosol particle concentration. Our data show the limitations of the commonly used approximation to this relationship.

ÚVOD

Příspěvek představuje mezioborovou spolupráci aerosolového inženýrství a radiační ochrany v oblasti dosimetrie radonu. Po rozpadu (plynného) radonu dochází ke vzniku „volných“ krátkodobých přeměnových produktů radonu (RnDP), které nejsou deponovány na aerosolové částice. V tomto stavu mají rozměr kolem 1 nm a takto mohou ve vzduchu setrvat až 100 sekund. Poté se RnDP deponují na aerosolové částice. Podíl nedeponované a celkové radioaktivity („volná frakce“ f_p) je obecně dán velikostní distribucí aerosolových částic a jejich celkovou koncentrací.

V současné době je uznáván vztah mezi koncentrací aerosolových částic a volnou frakcí navržený J. Porstendörferem (1987). Zde není brána v potaz velikost aerosolu.

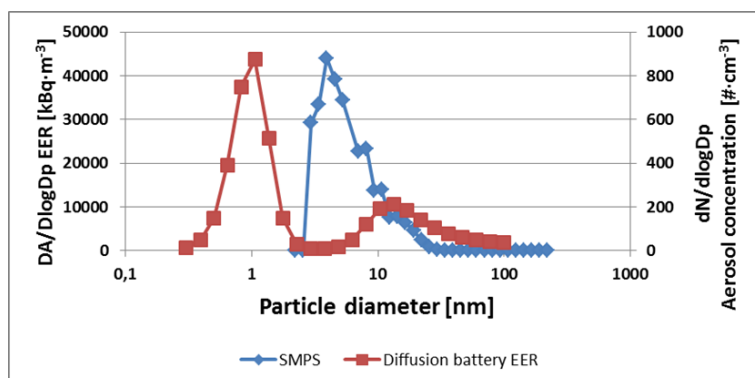
POPIS EXPERIMENTŮ

Stanovení aktivní velikostní distribuce radioaktivních aerosolových částic bylo provedeno pomocí difuzní baterie navržené dle R. F. Holuba a E. O. Knutsona [2]. Baterie je sestavena z 10 difuzních mříží o průměru 3 cm a mikrovláknitého podložního filtru, který zajišťuje záchyt aerosolových částic prošlých systémem difuzních mříží. Při odběrové objemové rychlosti 3 l/min umožňuje tato difuzní baterie určení velikostního spektra radioaktivních částic v rozsahu od 0,1 do 100 nm. Aerosolové částice bez ohledu na deponovanou radioaktivitu byly vzorkovány pomocí SMPS 3936 s long (3081) a nano (3085) DMA.

VÝSLEDKY A DISKUZE

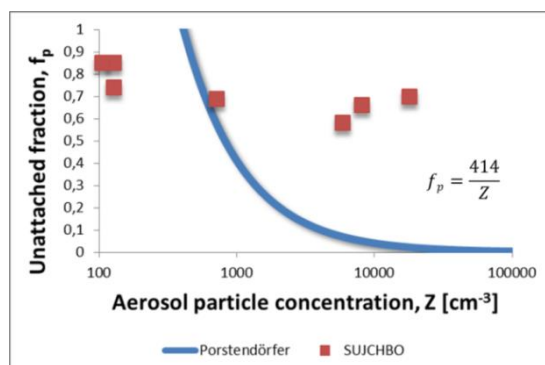
Srovnání výsledků stanovení velikostní distribuce „obecného“ a radioaktivního aerosolu prezentuje Obr. 1. Zde EER je ekvivalentní objemová aktivita radonu (kombinace objemových aktivit RnDP). Z prvotního porovnání je zřejmé, že na větší aerosolové částice je deponováno více radioaktivních částic. Velikost „volných“ RnDP byla při všech provedených experimentech v rozsahu od 0,3 nm do 3 nm s hlavním

velikostním módem 0,7 nm. U všech provedených experimentů byl ve spektru identifikován pouze koagulační mód. Na Obr. 2 je presentováno porovnání mezi Porstendörferovým vztahem a výsledky námi provedených experimentů.



Obr. 1: Srovnání stanovení velikostní distribuce "obecného" a radioaktivního aerosolu

Data Porstendörfera (křivka) byla získána po měření v bytech atp., kde byl hlavní velikostní mód od 100 do 300 nm. V našich experimentech byla velikost aerosolu o více než řád menší. Je zřejmé, že depozice na tak malé částice je výrazně menší a většina RnDP je stále ve „volné“ (unattached) formě i když koncentrace aerosolů je relativně vysoká.



Obr. 2: Porovnání empirického vztahu s našimi výsledky z radon-aerosolové komory (f_p – volná frakce, Z – celková koncentrace aerosolových částic)

ZÁVĚR

Traduje se, že zdravotní újma způsobená inhalací produktů přeměny radonu je převážně dána jejich nanometrovou (nevázanou) částí. Tato nemůže být dedukována jen z celkové početní koncentrace aerosolů, je třeba vzít v úvahu i velikostní distribuci aerosolových částic.

LITERATURA

Holub, R.F., Knutson, E.O. Measuring Polonium-218 Diffusion-Coefficient Spectra Using Multiple Wire Screens, American Chemical Society national meeting, 340-356, (1987).

Porstendörfer, J. Influence of Physical Parameters on Doses from Radon Exposures, *International Congress Series*, 1225, 149-160, (2002).

OPTICAL PARTICLE COUNTER CALIBRATION AND RESEARCH ON LIGHT SCATTERING BY PARTICLES AT CZECH METROLOGY INSTITUTE

Jiří ŠPERKA, Václav HORTVÍK, Radek ŠLESINGER, Miroslav VALTR, Petr KLAPETEK

Czech Metrology Institute, Okružní 31, 638 00 Brno, Czech Republic, jsperka@cmi.cz

Keywords: Particle counter calibration, Light scattering, ISO 21501, Aerosol generation system, Electrostatic classifier

INTRODUCTION

The main aim of this contribution is to present setup for calibration of optical particle counters at Czech Metrology Institute (CMI). This setup was built to perform calibrations according to ISO 21501 standard (ISO 21501-4, 2007). This standard will be described during oral presentation. The second line of this contribution is devoted to current research at CMI that aims to improve the calibration procedure, measurement uncertainty and broaden the scope of performed calibration measurements. After short overview of principles of light scattering by particles (Bohren, 2008), results of numerical simulations explaining relation between the particle size and angular-dependent scattered light intensity will be shown in oral presentation. Finally, results obtained using custom build particle counter will be presented.

EXPERIMENTAL SETUP

The calibration system consists of several individual systems – production of clean air, aerosol generation, particle classification, reference particle counters, flow meters, etc. The main parts are described as follows: An air compressor was used to produce pressurized air, which was later cleaned using separators and filters. TSI 3076 atomizer was used as a particle generator. Bottle of atomizer was filled by colloidal suspension of Thermo Scientific™ Duke Standards™ polystyrene particles with certified mean diameters in water (conductivity of 1.3 $\mu\text{S}/\text{cm}$). Electrostatic classifier is further used for processing of aerosol. Two commercial particle counters are used as reference ones: TSI AeroTrak 9310-2 optical particle counter and TSI 3772 condensation particle counter.

In our custom build particle counter, we employ a continuum light source. The intensity of scattered light is measured using an amplified photodetector (Si detector element, wavelength range of 200-1100 nm).

RESULTS AND CONCLUSIONS

Calibration setup for optical particle counters that is currently used at CMI was briefly introduced. The oral presentation will summarize current calibration services related to particle counters at CMI. Examples of measurements on calibration setup, results of numerical simulations and measurements of custom build particle counter will be shown during the presentation as well.

REFERENCES

- Bohren, Craig F., and Donald R. Huffman. Absorption and scattering of light by small particles. John Wiley & Sons, (2008).
- ISO 21501-4:2007, "Determination of particle size distribution – Single particle light interaction methods", Part 4: Light scattering airborne particle counter for clean spaces, Geneva: International Organization for Standardization, (2007).

CALIBRATION AND EXACT CHARACTERIZATION OF AEROSOL DEPOSIT COLECTED BY SDI IMPACTOR

Vladimír HAVRÁNEK

Nuclear Physics Institute, AS CR, v.v.i., Řež, Czech Republic
havranek@ujf.cas.cz

Keywords: Atmospheric aerosols, PIXE, RBS, Calibration, Elemental concentration

INTRODUCTION

Ion beam analytical methods as PIXE (Particle induced X-ray emission), PIGE (Particle induced gamma-ray emission) and RBS (Rutherford backscattering spectrometry) are frequently used for elemental analysis of different types of atmospheric aerosol samples in a form of aerosol deposits on thin plastic filters or foils (Alfassi and Peisach, 1991, Johansson and Campbell, 1988). An ideal sample for analysis is thin homogeneous aerosol deposit with known deposit area. However in practice such samples are rare. They are often thick (more than limit for thin target approximation i.e. larger then few hundred micrograms per square centimetres), of irregular shape and unknown deposit area. In such conditions all obtained elemental mass results should be corrected for apparent deposit thickness, deposit homogeneity and effective deposit area. As an example we can consider aerosol deposits from Dekati SDI (Small Deposit Area Impactor) which collects aerosol particles in 12 size fractions in the size range of 45 nm – 8.5 μm . The aerosol samples from SDI are well suited for PIXE analysis as the aerosol deposit area are small (less them 8mm diameter) and large portion of deposit or even full deposit area can be covered by the proton beam. The problem starts if the proton beam is smaller than the deposit area or if it is not homogeneous over the beam cross section. Further the deposit spots (fig.1) in many cases cannot be considered as thin, mainly for the most abundant size fraction and in the case of high aerosol concentration or long collecting time.

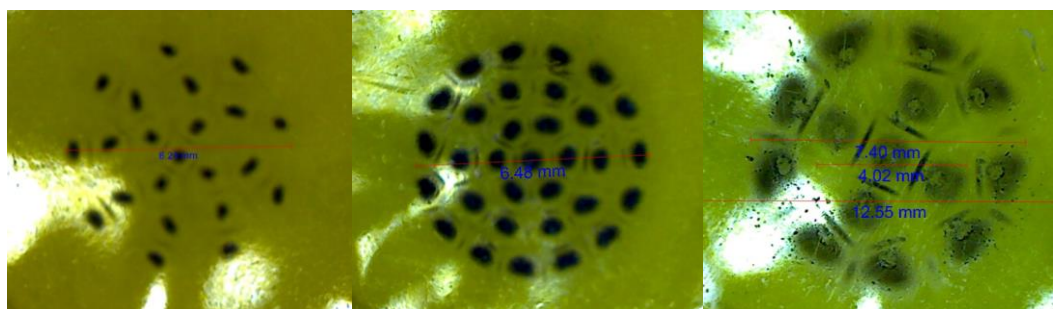


Fig. 1: Aerosol deposits from SDI impactor (stages 3, 5 and 8)

EXPERIMENTAL

With the Tandetron 4130MC accelerator, in current experimental arrangement, it is difficult to adjust homogenous beam over the beam spot larger them 5x5 mm which did not cover the whole deposit area. In order to determine effective deposit area for each stage different parts of deposit were analysed with proton beam of variable beam size ranging from 1x1mm up to 6x6 mm. Relatively good evaluation of effective deposit area,

which is used for determination total elemental mass in the whole deposit on each stage, can be achieved for 4x4 mm beam spot. The deposit effective thickness, which is important for a proper estimate of the absorption of low energy X-rays and for proper correction of elemental concentration of low Z elements determined by PIXE, as Na, Mg, Al, Si, Cl, S and partially also K and Ca, can be determined from the RBS spectra or from comparison of two different measuring at two incident proton beam energies (Havránek et al., 1999). As an alternative method the proton micro beam analysis by PIXE, RBS and STIM (Scanning transmission ion microscopy) can be used for thickness and elemental distribution within the single deposit spot (see fig 2.)

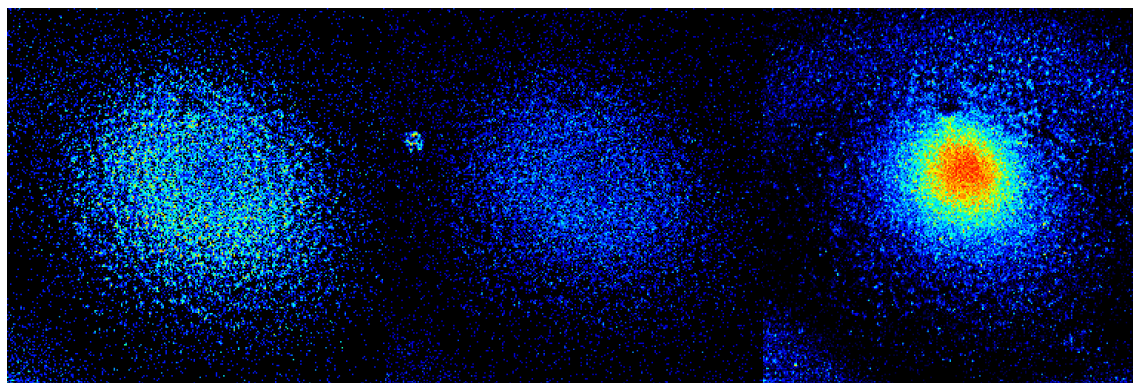


Fig. 2: Elemental distribution of S, K and Fe (left to right) within single deposit spot on SDI stage no.5 (Prague metro samples) as measured by μ -PIXE (scan size 1x1 mm).

RESULTS AND CONCLUSIONS

Accurate elemental concentration data can be obtained for SDI deposits aerosol samples by combination of PIXE and RBS techniques even for the proton beam spot smaller than the deposit area if correct determination of deposit effective area and proper estimation of the apparent deposit thickness are considered.

ACKNOWLEDGEMENT

Experimental part of this work has been done at the CANAM (Center of Accelerators and Nuclear Analytical Methods) infrastructure in NPI, AS CR v.v.i and supported by LM2011019 project.

REFERENCES

- Alfassi, Z. B., Peisach, M. Elemental Analysis by Particle Accelerators, CRC Press, 1.edition, (1991).
- Johansson, S.A.E., Campbell, J.L. PIXE: A Novel Technique for Elemental Analysis , John Wiley & Sons, New York, (1988).
- Havránek, V., Kučera, J., Horáková, J., Voseček, V., Smolík, J., Schwarz, J., Sýkorová, I. Matrix Effects in PIXE Analysis of Aerosols and Ashes, *Biological Trace Element Research*, 71-72, 431-442, (1999).

PRÍSPEVOK K HODNOTENIU RIZIKA POŠKODENIA ZDRAVIA PRI EXPOZÍCIÍ ULTRAJEMNÝM ČASTÍCIAM V HYGIENICKEJ PRAXI

Martin Frič¹, Marián Schwarz², Miroslav Dado³

¹Regionálny úrad verejného zdravotníctva so sídlom v Banskej Bystrici, Slovenská republika, martin.fric@vzbb.sk

²Marián Schwarz, Technická univerzita Zvolen, Katedra aplikovanej ekológie (FEE), schwarz@is.tuzvo.sk

³Miroslav Dado, Technická univerzita Zvolen, Katedra výrobnéj techniky a manažmentu kvality, dado@is.tuzvo.sk

Kľúčové slova: Ultrajemné častice v pracovnom ovzduší, Posúdenie zdravotného rizika, Expozícia nanoaerosólu, Verejné zdravotníctvo

SUMMARY

The contribution deals with concentration of ultrafine particles in the dust of workplace environment. Its purpose is to obtain primary information about the exposure of ultrafine particles. In the last decade of years, it increases to use of nanotechnology and nanoparticles for industry, pharmacy and for a various production. In the field of prevention of occupational health at the present time we do not have any concretely information about occurrence or concentration of ultrafine particles in the air as a cause of them emission. At the time we also don't explore of effect of the health.

ÚVOD

Ultrajemné častice (nanoaerosól) boli prítomné v ovzduší aj v minulosti. Vznikali ako nežiaduci produkt pri spaľovaní, horení, teda pri požiaroch či sopečných erupciách. Na druhej strane ľudstvo už v dávnej histórii, napríklad v Perzii v 10. storočí pred naším letopočtom, nevedomky používalo nanočastice – zlaté (Au) či strieborné (Ag) – na výrobu keramických trblietavých glazúr s dúhovými farbami. Neskôr sa v 14. storočí samotná technika zdokonalila na území Španielska a presunula sa ďalej do celej Európy. Nanočastice sa používali aj v starovekom Egypte na duševnú očistu.

Nanotechnológia, výroba nanočastíc aj ich nežiaduce uvoľňovanie sa do ovzdušia, vody či pôdy naberá na intenzite posledných 10 – 20 rokov, čo súvisí s ich cielenou výrobou, nárastom automobilovej dopravy (spaľovanie benzínu, nafty), nárastom leteckej dopravy, návratom k domácomu spaľovaniu tuhých palív, najmä cez vykurovaciu sezónu, so spaľovaním odpadu v spaľovniach či s využívaním nanotechnológií v medicíne (Nohavica, 2011, Sovová a Kočí, 2012).

Cieľ príspevku: Posúdenie rizika pri možnej expozícii ultrajemným časticiam v pracovnom priestore.

METÓDY MERANIA

Meranie ultrajemných častíc sa vykonalo na dvoch pracovných miestach (Hárkový ofset a Kniháreň) v tlačiarenskej výrobe. Na kvantitatívnu analýzu sa použil kombinovaný systém na meranie nanočastíc, pozostávajúci z kombinácie prístrojov na

monitorovanie ultrajemných častíc v rozsahu (10nm – 10 µm). Systém je tvorený prístrojom Nanoscan SMPS 3910 a optickým čítačom častíc OPS 3330. V nasledujúcej tabuľke sú uvedené meracie prístroje.

Tab: 1: Použité meracie prístroje

Typ prístroja	Merací rozsah	Prietok vzduchu ± neistota - U	Počet kanálov
Nanoscan SMPS 3910	10 nm – 420 nm	0,75l/min. ±10%	13
OPS (Optical particle sizer 3330)	0,3 µm – 10 µm	1,0 l/min. ±5%	16

Počas merania boli sledované mikroklimatické faktory pracovného prostredia prístrojmi:

- teplota teplomerom Testo 610,
- relatívna vlhkosť vlhkomerom Testo 610,
- prúdenie vzduchu v okolí anemometrom Testo 425,
- atmosférický tlak v deň merania tlakomerom Testo 611.

V nasledujúcej tabuľke sú uvedené hodnoty mikroklimatických faktorov v miestach merania.

Tab. 2: Mikroklimatické faktory prostredia

Miesto merania	Teplota [°C]	Relatívna vlhkosť [%]	Rýchlosť prúdenia zduchu [m/s]	Atmosferický tlak [kPa]
Hárkový Ofset Kniháreň	24,3	56,3	0,13	101,4
Viazanie, rezanie kníh	24,2	42,9	0,12	101,4

CHARAKTERISTIKA PRACOVÍSK A ZOSTAVENIE PROFILOV PROFESIÍ

Meranie sa uskutočnilo v tlačiarenskej výrobe na pracoviskách Hárkový ofset a Kniháreň.

Na pracovisku **Hárkový ofset** pracujú zamestnanci v profesii tlačiar a pomocný pracovník ofsetovými strojmi (osem-, päť-, štvor- a dvojfarebnými). Prevádzka je trojzmená s osemhodinovým pracovným časom.

Pri práci obsluhujú tlačiarenské stroje, naplňajú zásobníky strojov farbami, čistia strojárske valce. Zamestnanci sú exponovaní chemickými faktormi v ovzduší prevažne pri čistení strojov, pri nanášaní farieb a obsluhu stroja.

V nasledujúcej tabuľke sú vybrané látky, ktoré majú škodlivé účinky na zdravie. Zaklasifikované sú podľa nariadenia Európskeho parlamentu a Rady (ES) č. 1272/2008.

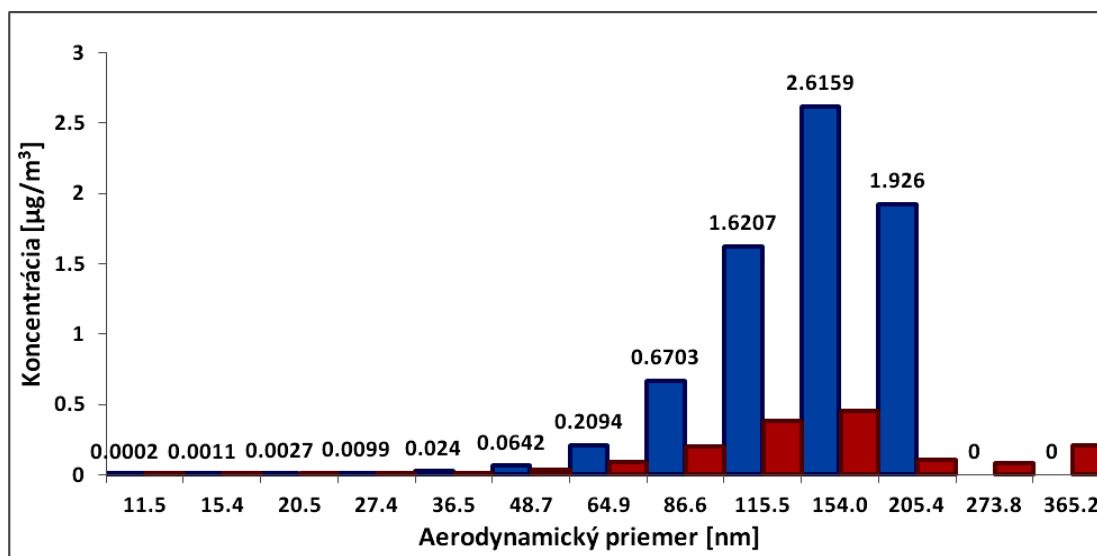
Na pracovisku **Kniháreň** sa nachádzajú rôzne knihárenské stroje napríklad falcovacie stroje Heidelberg Stahlfolder, znášačky, lepičky a ďalšie. Zamestnanci profesie knihár a pomocný pracovník sú exponovaní predovšetkým pri čistení strojov, pri obsluhu strojov a odstraňovaní farieb. Na pracoviskách sa používa približne štyridsať rôznych chemických zmesí a látok, okrem toho zamestnanci sú exponovaní aj papierenským dráždivým prachom alebo inertným dráždivým prachom.

Tab. 3: Požívané vybrané chem. látky pri práci

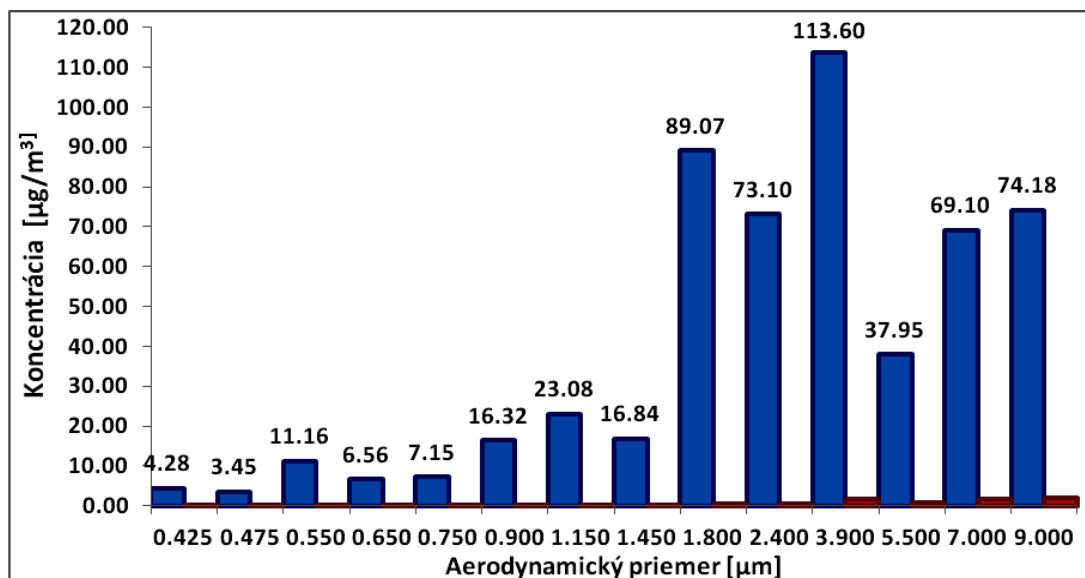
Pracovisko	Názov látky, zmesi	Účinky na zdravie
Hárkový ofset	STARKUXE YELLOW UV USL, 25,26, 27 UV farba, STARKUXE YELLOW UV USL, 446 UV farba	Majú dráždivé účinky, ireverzibilné účinky a spôsobujú senzibilizáciu kože.
	PANTONE 872, 875 Gold/Hárková farba	Akútna toxicita
Kniháreň	Čistiace prostriedky: KAMI DRL, XSL, 2001/CTP, SALINOFIX a ďalšie	Má dráždivé účinky, obsahuje samovoľne reagujúce látky a predstavuje aspiračné nebezpečenstvo.
	Petrolej letecký JET - A1/Kniháreň, konvenčná, rotačná tlač a ďalšie	Je horľavý, má dráždivé účinky a predstavuje aspiračné nebezpečenstvo.

VÝSLEDKY A DISKUSIA

V nasledujúcich grafoch a tabuľkách sú znázornené merania, ktoré porovnávajú koncentrácie ultrajemných častíc meraných vo výrobe – Hárkový ofset a Kniháreň vzhľadom na pozadie.



Obr. 1: Veľkostná distribúcia ultrajemných častíc, pracovisko Hárkový ofset v rozsahu od 11,5 nm do 365,2 nm.



Obr. 2: Veľkostná distribúcia ultrajemných častíc na pracovisku Hárkový ofset v rozsahu od 0,425 - 9,0 µm.

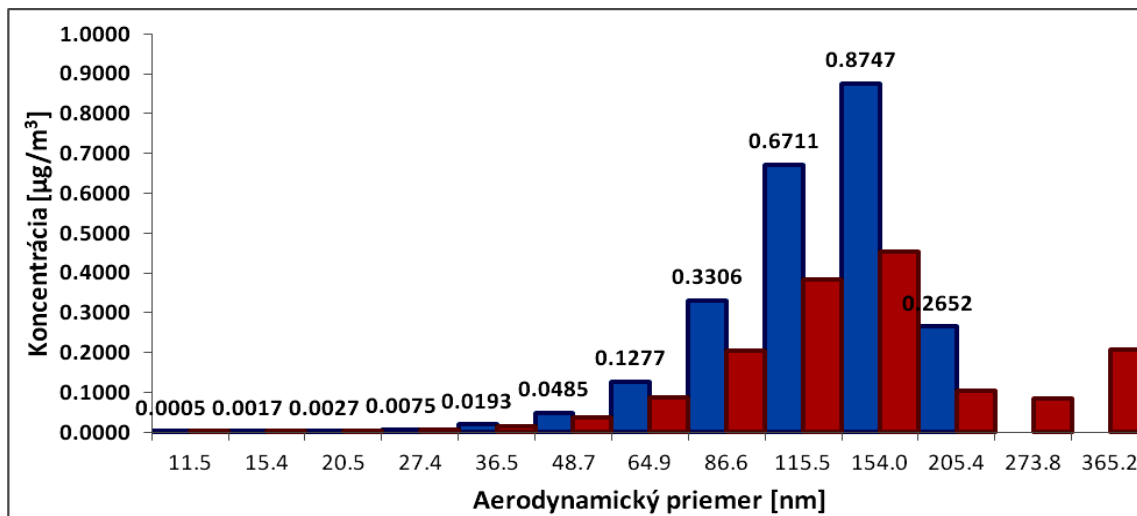
Tab. 4: Výsledky

Aerodyn. priemer [nm]	Koncentrácia [µg/m³] Hárkový	Koncentrácia Pozadie [µg/m³]	Aerodyn. priemer [µm]	Koncentrácia Hárkový ofset [µg/m³]	Koncentrácia Pozadie [µg/m³]
11,5	0.0002	0.000	0.425	4.28	0.371
15,4	0.0011	0.001	0.475	3.45	0.191
20,5	0.0027	0.002	0.55	11.16	0.131
27,4	0.0099	0.006	0.65	6.56	0.072
36,5	0.024	0.015	0.75	7.15	0.116
48,7	0.0642	0.037	0.90	16.32	0.056
64,9	0.2094	0.088	1.15	23.08	0.056
86,6	0.6703	0.205	1.45	16.84	0.105
115,5	1.6207	0.383	1.8	89.07	0.138
154,0	2.6159	0.454	2.4	73.10	0.124
205,4	1.926	0.104	3.9	113.60	0.575
273,8	0*	0.086	5.5	37.95	0.633
365,2	0*	0.207	7.0	69.10	1.624
			9,0	74.18	0.838

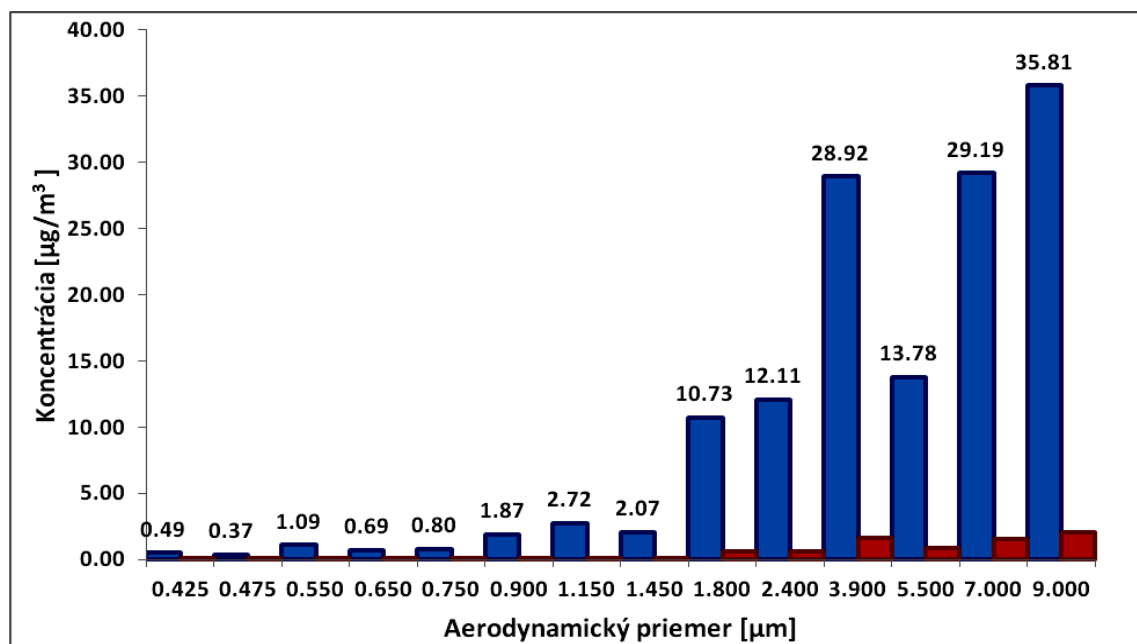
* pod hranicou detegovateľnosti prístroja

Z nameraných výsledkov je zrejmé, že koncentrácia ultrajemných častíc vzrastala vzhľadom na pozadie pri aerodynamických priemeroch častíc 115,5 nm, 154,0 nm, 205,4 nm, čo by sme charakterizovali ako frakcie ultrajemných častíc v nanorozmeroch. Nárast bol pozorovaný vzhľadom na pozadie aj pri priemeroch 64,9 nm a 86,6 nm. Najvyššie koncentrácie boli dosiahnuté pri aerodynamických priemeroch 1,8 µm, 2,4 µm, 3,9 µm, 5,5 µm, 7,0 a 9,0 µm, teda pre respirabilné a vysoko rizikové respirabilné frakcie.

Výsledky merania na pracovisku Kniháreň



Obr. 3: Veľkostná distribúcia ultrajemných častíc, pracovisko Kniháreň v rozsahu od 11,5 nm do 365,2 nm.



Obr. 4: Veľkostná distribúcia ultrajemných častíc na pracovisku Kniháreň v rozsahu od 0,425 - 9,0 µm.

Tab. 5: Výsledky

Aerodyn. priemer [nm]	Koncentrácia [µg/m ³] Kniháreň	Koncentrácia Pozadie [µg/m ³]	Aerodyn. priemer [µm]	Koncentrácia [µg/m ³] Kniháreň	Koncentrácia [µg/m ³] Pozadie
11,5	0.0005	0.0005	0.425	0.49	0.371
15,4	0.0017	0.0017	0.475	0.37	0.191
20,5	0.0027	0.0027	0.55	1.09	0.131
27,4	0.0075	0.0075	0.65	0.69	0.072
36,5	0.0193	0.0193	0.75	0.80	0.116
48,7	0.0485	0.0485	0.90	1.87	0.056
64,9	0.1277	0.1277	1.15	2.72	0.056
86,6	0.3306	0.3306	1.45	2.07	0.105
115,5	0.6711	0.6711	1.8	10.73	0.138
154,0	0.8747	0.8747	2.4	12.11	0.124
205,4	0.2652	0.2652	3.9	28.92	0.575
273,8	0.000*	0.0000	5.5	13.78	0.633
365,2	0.000*	0.0000	7.0	29.19	1.624
-	-	-	9,0	35.81	0.838

* pod hranicou detekovateľnosti prístroja

Z nameraných výsledkov koncentrácie ultrajemných častíc vyplýva, že sa dokázal nárast vplyvom výroby vzhľadom na pozadie predovšetkým pri aerodynamických priemeroch 64,9 nm, 86,6 nm, 115,5 nm, 154,0 nm, 205,4 nm a 1,8 µm, 2,4 µm, 3,9 µm, 5,5 µm, 7,0 µm a 9,0 µm.

VÝSLEDKY, DISKUSE, ZÁVERY

Z definície ultrajemných častíc, nanočastíc (nanoaerosóly) vyplýva, že sú charakterizované fyzikálnymi vlastnosťami, chemickými vlastnosťami, veľkosťou, povrchom, ich distribúciou a správaním sa v ovzduší (napr. zhlukovanie častíc, sedimentácia, agregácia, adhézia a podobne). Sú to objekty, ktoré majú aspoň jeden rozmer menší ako 100 nm. Nanočastice teda môžu byť izometrické (všetky tri rozmery častíc sú menšie ako 100 nm), môžu mať tvar vlások (dva rozmery častíc sú menšie ako 100 nm) alebo môžu mať tvar filmu (jeden rozmer majú menší ako 100 nm). Medzi nanočastice patria aj takzvané bionanoobjekty, teda častice, ktoré sú súčasťou živej prírody (Fojtík, 2014, Vogen, 2016).

Ultrajemné častice pre svoju veľkosť môžu prechádzať cez epitel tkanív a vniknúť do intersticiálnych tkanív. Objavuje sa pri nich aj medzibunkový transport.

Pri nanočasticách sa vyskytujú aj špecifické mechanizmy prenikania – môžu prenikať do mimoplúcnych orgánov (pečeň, obličky, nervový systém) z krvného riečišťa alebo môžu byť transportované cestou axónov senzitivných nervov do centrálnej nervovej sústavy. Z výskumov sa ukazuje, že pre svoju veľkosť ľahko prenikajú aj cez pokožku a sliznice.

V súčasnosti slovenská legislatíva nepozná hygienický limit pre ultrajemné častice. Limity sú stanovené v inhalovateľnej aj v respirabilnej frakcii pre niektoré aerosóly s prevažne fibrogénnym účinkom (napr. kremeň, grafit, zlievarenské pevné aerosóly a ďalšie), s fibrogénnym účinkom len v inhalovateľnej frakcii (SiO_2 , zvaračské pevné aerosóly), pre aerosóly s nešpecifickým účinkom (napr. železo, čadič, uhlie, vápenec a ďalšie) a pre aerosóly s dráždivým účinkom (papier, drevné pevné aerosóly, aerosóly z pneumatík a ďalšie.).

Vyhláška č. 244/2016 Z. z. o kvalite ovzdušia stanovuje limit pre PM_{10} $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ a pre $\text{PM}_{2,5}$ $25 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

VYHLÁŠKA MZSR č. 259/2008 Z. z stanovuje limit pre častice PM_{10} teda $50 \mu\text{m}$ pre obytné prostredie.

Niektoré svetové organizácie stanovili odporúčané limitné hodnoty pre expozíciu vybraných ultrajemných častíc. My uvádzame vybrané z nich.

Pre ultrajemné častice NIOSH (The National Institute for Occupational Safety and Health) odporučil ako nezáväznú hodnotu limit pre pracovnú expozíciu PEL (expozičný limit pre človeka) TiO_2 $0,1 \text{ g}/\text{m}^3$ v roku 2005, PEL $1,5 \text{ mg}/\text{m}^3$ v roku 2006.

Okrem oxidu titaničitého existujú ďalšie odporúčané expozičné limitné hodnoty, ktoré odporúča napríklad OSHA (2013) pre striebro – $0,01 \text{ mg}/\text{m}^3$, PEL pre kremeň $0,1 \text{ mg}/\text{m}^3$ či pre uhlíkové vlákna $1,0 \mu\text{g}/\text{m}^3$, PEL pre uhlíkové nanotrúbky MWCNT $0,05 \text{ mg}/\text{m}^3$, či pre oxid ceričitý $0,0002 \text{ mg}/\text{m}^3$ (OSHA, 2013, Skřehot, 2011, Nohavica, 2011).

Keďže ďalšie limitné hodnoty nie sú známe, je dôležité robiť výskum v problematike expozícií ultrajemným časticiam, aby sa získali informácie o ich výskyte v pracovnom, životnom ale aj obytnom prostredí.

ZÁVER

Naším príspevkom sme chceli skúmať výskyt ultrajemných častíc v polygrafickom priemysle. Predpokladali sme, že na pracovisku sa používa množstvo chemických látok a zmesí, ktoré môžu ľahko prenikať do organizmu, ak sú v rozmeroch nm alebo μm .

Z výsledkov je zrejmé, že sa našli mierne zvýšené koncentrácie na pracoviskách Hárkový ofset a Kniháreň vzhľadom na pozadie pre častice s aerodynamickými priermi $86,6 \text{ nm}$, $115,5 \text{ nm}$, $154,0 \text{ nm}$ a $205,4 \text{ nm}$, väčšie koncentrácie sa preukázali pri časticiach s aerodynamickým priemerom od $1,9 \mu\text{m}$ až $9,0 \mu\text{m}$. Cieľom príspevku je podať informáciu o koncentráciách ultrajemných častíc vzhľadom na expozíciu zamestnancov a čistotu ovzdušia pracovného priestoru. Frekvenčné spektrum ultrajemných častíc v ovzduší pre danú výrobu môže byť pre ňu špecifické.

Na základe meraní by sme odporučili sledovať vybrané faktory chemických látok v krvi či v moči a vykonať opatrenia na zníženie expozície zamestnancov.

LITERATÚRA

Nohavica, D. Riziká nanomateriálů a nanotechnológií pro lidské zdraví a životní prostředí.

Dostupné dňa: 23. 5. 2016 na: < <http://www.ufe.cz/sites/default/files/Media/nohavica-rizika-nanomaterialu-2011.pdf> >.

Sovová, T., Kočí, V. Ekotoxikologie nanomateriálů. *Chemické listy*, 106, 82-87, (2012).

Skřehot, P.A., Rupova, M. Nanobezpečnost. Praha : Vyzkumny ustav bezpečnosti prace, (2011).

Fojtík A., et al. NANO fascinující fenomén současnosti. Dobřany, (2014).

Vyhláška č. 244/2016 Z.z. Vyhláška Ministerstva životného prostredia Slovenskej republiky o kvalite ovzdušia.

Zákon č. 355/2007 Z. z. o ochrane, podpore a rozvoji verejného zdravia a o zmene a doplnení niektorých zákonov.

Nariadenie vlády č. 82/2015 Z. z. Nariadenie vlády Slovenskej republiky, ktorým sa mení a dopĺňa nariadenie vlády Slovenskej republiky č. 355/2006 Z. z. o ochrane zamestnancov pred rizikami súvisiacimi s expozíciou chemickým faktorom pri práci v znení neskorších predpisov.

Vyhláška MZSR 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.

Vogek, U., Savolainen, K., Qingkan, W. Et al. Handbook of nanosafety. Measurement, Exposure and toxicology. Dostupné dňa: 23. 5. 2016 na:<<http://www.euvri.eu/filehandler.ashx?file=12399>>.

Európska komisia. Nanotechnológia. Inovácie pre svet zajtrajška. EUR 21151 – Nanotechnologia – Inovacia pre svet zajtrajška. Luxemburg: Úrad pre vydávanie úradných publikácií Európskych spoločenstiev.

OSHA FactSheet .OSHA (Occupation Safety and Health administration), (2013) .Dostupné na:< https://www.osha.gov/Publications/OSHA_FS-3634.pdf >