SBORNÍK XIII. VÝROČNÍ KONFERENCE ČESKÉ AEROSOLOVÉ SPOLEČNOSTI

25. - 26. října 2012, Třeboň

PROCEEDINGS OF 13TH ANNUAL CONFERENCE OF THE CZECH AEROSOL SOCIETY

25th – 26th October 2012, Třeboň

czech aerosol society

Published by the Czech Aerosol Society

Vydala Česká aerosolová společnost
Editoři: Petr Vodička a Naděžda S. Zíková
ISBN: 978-80-86186-40-5

OBSAH

PROGRAM KONFERENCE.....5

Jiří SMOLÍK
ÚVOD.....7

Petra POKORNÁ, Jan HOVORKA, Philip K. HOPKE
IDENTIFIKACE ZDROJŮ PM_{1-10} V MĚSTSKÉM OVZDUŠÍ.....9

Dušan JANDAČKA, Daniela ĎURČANSKÁ
IDENTIFIKÁCIA ZDROJOV PM_{10} V MESTSKOM PROSTREDÍ..... 13

Otakar MAKEŠ, Petr VODIČKA, Jaroslav SCHWARZ
POROVNÁNÍ CHARAKTERISTIK ORGANICKÝCH AEROSOLŮ V ZIMNÍ A LETNÍ SEZÓNĚ V PRAZE 19

Pavel MIKUŠKA, Kamil KŘŮMAL, Nela KUBÁTKOVÁ, Zbyněk VEČEŘA
CHEMICKÉ SLOŽENÍ ATMOSFÉRICKÉHO AEROSOLU PM2.5 V OSTRAVĚ..... 21

Jaroslav SCHWARZ, Petr VODIČKA, Naděžda ZÍKOVÁ, Regina HITZENBERGER
MASS SIZE DISTRIBUTIONS OF WATER SOLUBLE IONS IN PRAGUE AND VIENNA IN SUMMER..... 23

Alena KOŘÍNKOVÁ, Pavel MIKUŠKA, Zbyněk VEČEŘA, Kamil KŘŮMAL
POROVNÁNÍ KONCENTRACÍ IONTŮ V ATMOSFÉRICKÝCH AEROSOLECH VZORKOVANÝCH NA NITRÁTCELULÓZOVÉ A TEFLONOVÉ FILTRY 25

Milan VÁŇA
25 LET MONITORINGU ATMOSFÉRICKÝCH AEROSOLU NA OBSERVATOŘI ČHMÚ KOŠETICE 29

Naděžda ZÍKOVÁ, Vladimír ŽDÍMAL
STATISTICAL EVALUATION OF NEW PARTICLES FORMATION EVENTS AT KOŠETICE STATION..... 33

Ludmila MAŠKOVÁ, Jiří SMOLÍK
KVALITA OVZDUŠÍ VE VNITŘNÍM PROSTŘEDÍ KNIHOVEN A ARCHIVŮ 37

Pavel MORAVEC, Jiří SMOLÍK, Snejana BAKARDJIEVA, Valeri V. LEVDANSKY
NANOPARTICLE FORMATION BY THERMAL DECOMPOSITION AND OXIDATION OF MANGANESE(II) ACETYLACETONATE 39

Zbyněk VEČEŘA, Pavel MIKUŠKA
PRVNÍ ZKUŠENOSTI S INHALACÍ NANOČÁSTIC MALÝMI ZVÍŘATY 43

František LÍZAL, Miloslav BĚLKA, Šárka VALÁŠKOVÁ, Jan JEDELSKÝ, Miroslav JÍCHA
MEASUREMENT OF FIBER DEPOSITION IN A MODEL OF HUMAN LUNGS..... 47

Jan PUŠMAN, Vladimír ŽDÍMAL
DYNAMIKA AEROSOLŮ - MATEMATICKÁ FORMULACE, NUMERICKÉ ŘEŠENÍ 49

Martina ROESELOVÁ, Morteza KHABIRI, Lukasz CWIKLIK
DOES OXIDATION MAKE THE ORGANIC AEROSOL COATINGS MORE HYDROPHILIC? INSIGHT FROM MOLECULAR DYNAMICS STUDY OF OXIDIZED SURFACTANT MONOLAYERS. 51

Lenka ŠKRABALOVÁ, David BRUS, Vladimír ŽDÍMAL, Heikki LIHAVAINEN
GROWTH OF SULFURIC ACID NANOPARTICLES AT WET AND DRY CONDITIONS 55

Petr VODIČKA, Jaroslav SCHWARZ
STUDY OF ORGANIC CARBON WITH DIFFERENT VOLATILITY 59

Alena HABARTOVÁ, Babak MINOFAR, Anthony OBISESAN, Martina ROESELOVA
MOLECULAR SIMULATIONS UNRAVEL PREFERENCE OF HALOALKANES FOR THE AIR/WATER INTERFACE 61

Michal VOJTÍŠEK, Jonáš JIRKŮ, Martin PECHOUT
VÝFUKOVÉ EMISE ŽELEZNIČNÍHO MOTOROVÉHO VOZU ŘADY 854 BĚHEM REÁLNÉHO PROVOZU..... 65

Jan TOPINKA, Alena MILCOVÁ, Jana SCHMUCZEROVÁ, Jiří KROUŽEK, Jan HOVORKA
VE VELIKOSTNĚ SEGREGOVANÉM AEROSOLU NEJSOU ULTRAJEMNÉ ČÁSTICE HLAVNÍM NOSIČEM KARCINOGENNÍCH PAU A JEJICH GENOTOXICITY 69

Valeri LEVDANSKY, Jiří SMOLÍK, Vladimír ŽDÍMAL, Pavel MORAVEC
MASS ACCOMMODATION COEFFICIENT FOR NANOSCALE AEROSOL PARTICLES 75

Valeri LEVDANSKY, Jiří SMOLÍK, Vladimír ŽDÍMAL, Pavel MORAVEC
SIZE DEPENDENCE OF REACTIVE UPTAKE COEFFICIENT IN CHEMICAL REACTIONS ON AEROSOL NANOPARTICLES 77

Adéla HOLUBOVÁ ŠMEJKALOVÁ, Jakub ONDRÁČEK, Naděžda ZÍKOVÁ, Vladimír ŽDÍMAL
DIFÚZNÍ BATERIE – STARONOVÝ NÁSTROJ K AEROSOLOVÉ SPEKTROMETRII NANOČÁSTIC 79

Jakub ONDRÁČEK, Naděžda ZÍKOVÁ, Vladimír ŽDÍMAL
PENETRATION OF COMMERCIAL FILTER MATERIALS IN DETAILED STUDY 85

SPONZORS AND EXHIBITORS 89

PROGRAM KONFERENCE:

ČTVRTEK 25.10.2012	
9:00 Zahájení konference	
9:20	**Identifikace zdrojů PM_{1-10} v městském ovzduší** P. Pokorná, J. Hovorka, P.K. Hopke
9:40	**Idetifikácia zdrojov PM_{10} v mestskom prostredí** D. Jandačka, D. Ďurčanská
10:00	**Porovnání charakteristik aerosolů v zimní a letní sezóně v Praze** O. Makeš, P. Vodička, J. Schwarz
10:20	**Chemické složení atmosférického aerosolu PM2.5 v Ostravě** P. Mikuška, K. Křůmal, N. Kubátková, Z. Večeřa
Přestávka	
11:00	**Mass size distributions of water soluble ions in Prague and Vienna in summer** J. Schwarz, P. Vodička, N. Zíková, R. Hitzenberger
11:20	**Porovnání koncentrací iontů v atmosférických aerosolech vzorkovaných na nitrocelulózové a teflonové filtry** A. Kořínková, P. Mikuška, Z. Večeřa, K. Křůmal
11:40	**25 let monitoringu atmosférických aerosolů na observatoři ČHMÚ Košetice** M. Váňa
12:00	**Statistical evaluation of new particles formation events at Košetice station** N. Zíková, V. Ždímal
Oběd	
13:20	**Jak je prašno a zadýcháno ve vysokoškolských posluchárnách?** M. Braniš, K. Stupková *(abstrakt není zařazen ve sborníku)*
13:40	**Kvalita ovzduší ve vnitřním prostředí knihoven a archivů** L. Mašková, J. Smolík
14:00	**Nanoparticle formation by thermal decomposition and oxidation of manganese(II) acetylacetonate** P. Moravec, J. Smolík, S. Bakardjieva, V.V. Levdansky
14:20	**První zkušenosti s inhalací nanočástic malými zvířaty** Z. Večeřa, P. Mikuška
14:40	**Measurement of fiber deposition in a model of human lungs** F. Lízal, M. Bělka, Š. Valášková, J. Jedelský, M. Jícha
Přestávka	
15:20	**Dynamika aerosolů - matematická formulace, numerické řešení** J. Pušman, V. Ždímal
15:40	**Does oxidation make the organic aerosol coatings more hydrophilic? Insight from molecular dynamics study of oxidized surfactant monolayers.** M. Roeselová, M. Khabiri, L. Cwilik
16:00	**Growth of sulfuric acid nanoparticles at wet and dry conditions** L. Škrabalová, D. Brus, V. Ždímal, H. Lihavainen
16:20	**Study of organic carbon with different volatility** P. Vodička, J. Schwarz
16:40	**Molecular simulations unravel preference of haloalkanes for the air/water interface** A. Habartová, B. Minofar, A. Obisesan, M. Roeselová
17:00 Exkurze do pivovaru	
19:00 Večeře	

PÁTEK 26.10.2012	
8:00 Exkurze do archivu	
9:00	**Výfukové emise železničního motorového vozu řady 854 během reálného provozu** M. Vojtíšek, J. Jirků, M. Pechout
9:20	**Ve velikostně segregovaném aerosolu nejsou ultrajemné částice hlavním nosičem karcinogenních PAU a jejich genotoxicity** J. Topinka, A. Milcová, J. Schmuczerová, J. Kroužek, J. Hovorka
9:40	**Multivariate analysis of atmospheric aerosol particulate data - theory and examples of application** V.Havránek, J.Schwarz *(abstrakt není zařazen ve sborníku)*
10:00	**Mass accommodation coefficient for nanoscale aerosol particles** V. Levdansky, J. Smolík, V. Ždímal, P. Moravec
Přestávka	
10:40	**Size dependence of reactive coefficient in chemical reactions on aerosol nanoparticles** V. Levdansky, J. Smolík, V. Ždímal, P. Moravec
11:00	**Difúzní baterie – staronový nástroj k aerosolové spektrometrii nanočástic** A. Holubová Šmejkalová, J. Ondráček, N. Zíková, V. Ždímal
11:20	**Penetration of commercial filter materials in detailed study** J. Ondráček, N. Zíková, V. Ždímal
11:40	**Presentace firmy TSI: přístroj Nanoscan SMPS Model 3910**
Zakončení konference	

EAC 2013 PRAGUE
European Aerosol Conference
1–6 September 2013

Vážené kolegyně, vážení kolegové,

klání mezi Čechy a Moravany, či spíše mezi Pražáky a Brňany dopadlo smírně, a tak se letošní konference České aerosolové společnosti koná na neutrální půdě v Třeboni. Tradiční návštěvu vinného sklípku tak nahradí exkurze do místního pivovaru. Útěchou pro milovníky dobrého vína může být Müllerova vinotéka v Novohradské bráně, přímo u vchodu do pivovaru. Možná díky této kombinaci a dvěma přilehlým vyhlášeným rybím restauracím Šupina a Šupinka je letošní konference s 25 příspěvky největší.

Letošní Evropské aerosolové konference v Granadě se účastnilo 18 českých reprezentantů. Jak jsem loni slíbil, skupinové foto části našeho týmu přikládám.

Na této konferenci také skončilo naše předsednictví v Evropské aerosolové asociaci (European Aerosol Assembly, EAA), během kterého jsme vytvořili oficiální složku úplných dokumentů EAA a iniciovali vznik nové pracovní skupiny „Indoor and Working Place Aerosols“. Z našich dalších aktivit je potřeba také připomenout Evropskou aerosolovou konferenci, Praha 2013, jejíž pořádání se nám podařilo prosadit na loňském zasedání výboru EAA.

Závěrem bych rád upřímně poděkoval našemu tradičnímu sponzorovi, firmě ECM ECO Monitoring spol. s.r.o.

Praha, 8. 10. 2012

Jiří Smolík
předseda ČAS

ECM ECO Monitoring

IDENTIFIKACE ZDROJŮ PM_{1-10} V MĚSTSKÉM OVZDUŠÍ

Petra POKORNÁ[1], Jan HOVORKA[1], Philip K. HOPKE[2]

[1]Ústav pro životní prostředí, Přírodovědecká fakulta UK v Praze,
petra.karkulin@post.cz
[2] Center for Air Resources Engineering and Science and Department of Chemical Engineering, Clarkson University, Potsdam, USA

Klíčová slova: data s vysokým časovým rozlišením, PM_{1-10}, 3DRUM impaktor, receptorové modelování, Pozitiv Matrix Factorization

SUMMARY

In summer 2008 and winter 2010 sampling campaigns were conducted in center of Prague. Datamatrix of 90 and 60 minute (summer and winter data respectively) integrates of PM_{1-10} mass concentrations, derived from size distributions (0.5 – 20 μm) recorded by an APS, and elemental composition of size fraction (1.15-10 μm) for 27 elements sampled by 3DRUM and analyzed by SXRF, were evaluated by positive matrix factorization (PMF) to resolve the possible sources of PM_{1-10} in this area. PMF was optimized for six factors. They were: road dust, factor with high Ca, bioaerosol in summer/combustion in winter, two industrial factors of high concentration of ferrous and non-ferrous metals and marine aerosol. The factor ratio to the PM_{1-10} mass concentration varied seasonally. The conditional probability function (CPF) was then used to resolve identify of the sources; traffic (abrasion and resuspension) – source of road dust, construction work – source traced by Ca, organism – source of bioaerosol in summer/local heating – source traced by S and K in winter and industry. The source of marine aerosol from the North Sea and the Biscay Bay was also indicated by HYSPLIT.

ÚVOD

Díky vědeckým poznatkům došlo za posledních čtyřicet let k vývoji standardů regulujících kvality vnějšího ovzduší od stanovování TSP k měření velikostních skupin aerosolu PM_{10} a $PM_{2,5}$. V současnosti zvažuje U.S. EPA vyhlášení národního standardu kvality vnějšího ovzduší (*National Ambient Air Quality Standards, NAAQS)* pro hrubé částice $PM_{10-2,5}$ jmenovitě v městských a venkovských oblastech, jež by v důsledku vedlo ke změnění definici standardu PM_{10} na $PM_{10-2,5}$ (U.S. EPA, 2006). Tato plánovaná změna uznává význam měření hrubých částic a důležitost identifikace jejich zdrojů. Z důvodu krátké doby setrvání částic hrubého aerosolu (aerodynamický průměr >1μm) v atmosféře, jež se pohybuje od hodiny po jeden až dva dny, lze zdroje hrubého aerosolu nalézt v místě či blízkém okolí sledované lokality – receptoru. Receptorové modelování zdrojů atmosférického aerosolu metodou Positive Matrix Factorization (PMF) umožňuje odhadnout počet a složení zdrojů, stejně jako jejich podíl na receptoru (Paatero, 1997).
Příspěvek se zabývá odhadem zdrojů hrubého aerosolu o velikostní frakci PM_{1-10} metodou PMF aplikovanou na data hmotnostních koncentrací a elementárního složení PM_{1-10} s vysokým časovým rozlišením získaných v průběhu letní a zimní kampaně v centru Prahy.

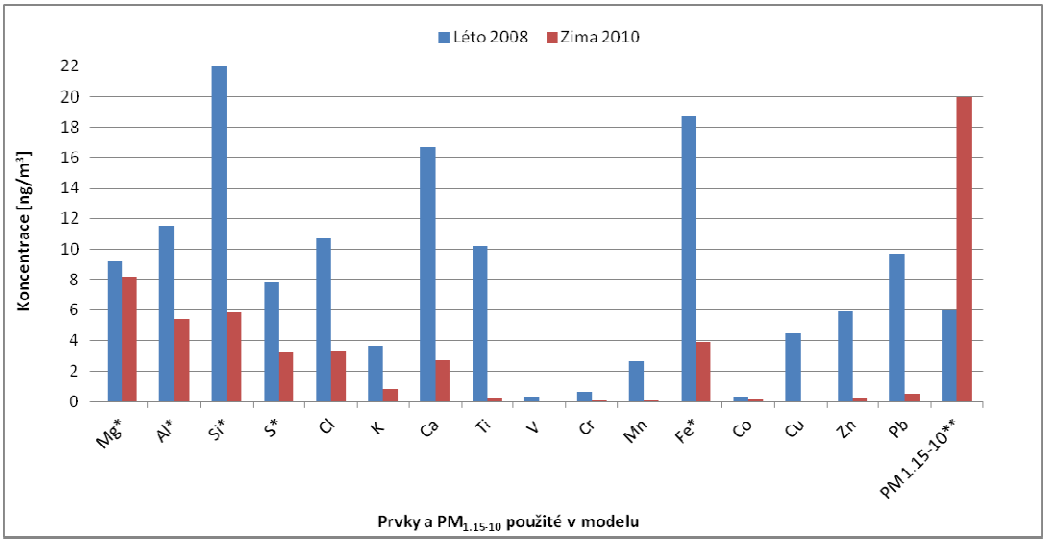
MĚŘENÍ

Měření byla prováděna na střeše Ústavu pro životního prostředí PřF UK na Praze 2 v období 09. – 31.08. 2008 a 04. – 18.03. 2010. Koncentrace 27 prvků byly stanovené metodou SXRF

spektrometrie (ALS Berkeley) v aerosolu velikostní frakce A (1,15-10 µm) odebírané s integrační dobou 90 a 60 minut (letní respektive zimní data) 3 DRUM impaktorem (Davis Rotating Unit for Monitoring, California University - Davis). Hmotnostní koncentrace PM_{1-10} s integrační dobou 90 a 60 minut byly spočítány z velikostních distribucí v rozsahu 1,17-10 µm stanovených aerodynamickým spektrometrem částic - APS (APS-3321, TSI) s integrační dobou 5 minut. Současně byla zaznamenávána 5 minutová meteorologická data (rychlost a směr větru, teplota, relativní vlhkost a globální radiace). Pro výpočet nejistot do matice nejistot byla použita rovnice $u_{ij}^k + dij^k/3$; u_{ij}^k – analytická nejistota a d_{ij}^k – analytický detekční limit pro vzorek *i*, prvek *j* a odběrovou lokality *k* (Pollisar a kol., 1998). Připravené matice byly analyzovány receptorovým modelem EPA PMF 4.2.0.0 a část výstupů z modelu spolu s hodnotami směru a rychlosti větru byla použita pro určení polohy zdrojů metodou PCF (conditional probability function). Pro identifikaci dálkového přenosu byl použit model zpětných trajektorií vzdušných mas HYSPLIT.

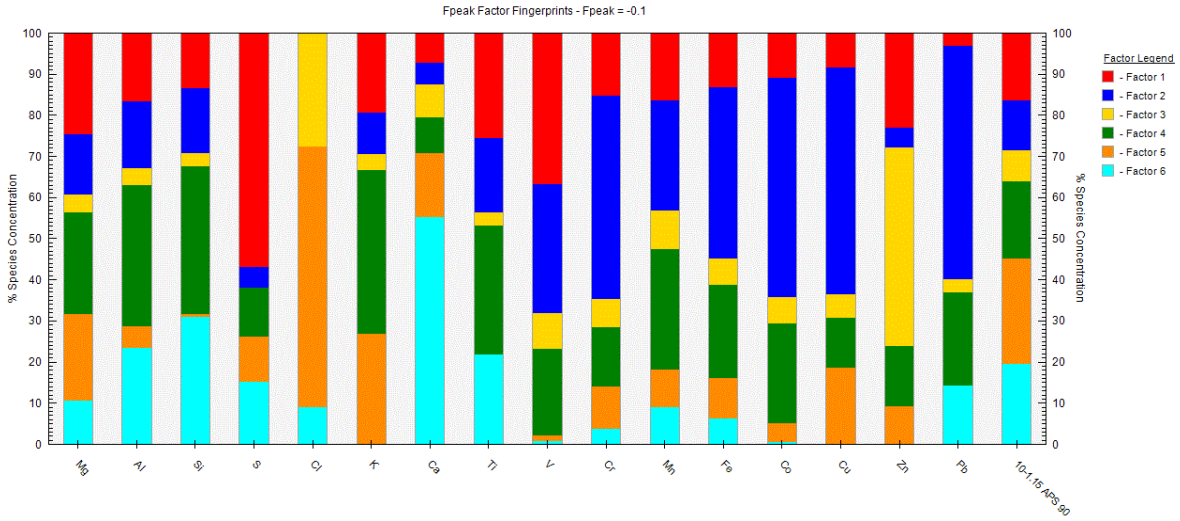
VÝSLEDKY

Hodnoty koncentrací PM_{1-10} v průběhu zimní kampaně byly v průměru vyšší, než kampaně letní, přičemž koncentrace prvků zemské kůry (Mg, Al, Si, Fe) a S byly v létě řádově vyšší (Obr. 1). Podíl hrubé frakce aerosolu na PM_{10} tvořil v letním období v průměru 24.5 % a období zimním 17.8 %. Pomocí PMF bylo získáno pro obě sledovaná období 6 faktorů: silniční prach, faktor s vysokým obsahem Ca, faktor s vysokým obsahem Zn, mořský aerosol, bioaerosol v létě/spalování fosilních paliv či biomasy v zimě a faktor s vysokým obsahem kovů. Podíl faktorů se na celkové koncentraci PM_{1-10} se sezónně lišil.



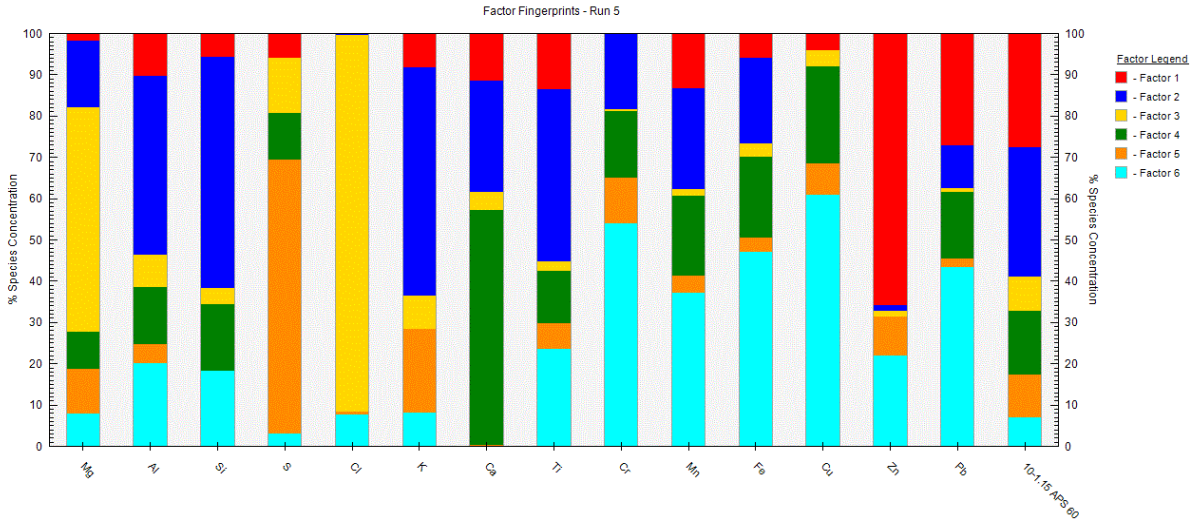
Obr. 1: Hmotnostní koncentrace prvků a PM_{1-10} použitá při identifikaci zdrojů pomocí PMF.
* Letní hodnoty hmotnostních koncentrací byly vyděleny faktorem 10.
** Hmotnostní koncentrace PM_{1-10} je uvedena v µg/m^3.

letním období nejvyšší podíl, 25.7%, na celkové koncentraci PM_{1-10} tvořil mořský aerosol obohacený o prvky zemské kůry, které přispívaly velkou částí k faktoru s vysokým obsahem Ca stanoveným jako stavební aktivita (19.5 %) a silničnímu prachu (18.8 %). Faktor bioaerosol byl určen na základě vysoké koncentrace S, K a s ohledem na roční období tvořil 16.5 %. Dva industriální faktory byly stanoveny na základě vysokého podílu kovů a tvořily 19.4 % (Obr. 2).



Obr. 2: Procentuální zastoupení jednotlivých prvků u šesti faktorů a podíl jednotlivých faktorů na PM_{1-10} získaných PMF u dat naměřených v průběhu letní kampaně.

V zimním období nejvyšší podíl 31.5 % na celkové koncentraci PM_{1-10} na sledované lokalitě tvořil silniční prach. Industriální faktor s vysokým obsahem Zn přispíval 27.5 % a Ca faktor tvořil 15.6 %. Faktor spalování fosilních paliv či biomasy byl stanoven na základě vysokého podílu S a K. Chemický profil s vysokým obsahem Cl a Mg byl určen jako mořský aerosol (8.1 %). Faktor s vysokým obsahem kovů tvořil 7 % (Obr. 3).



Obr. 3: Procentuální zastoupení jednotlivých prvků u šesti faktorů a podíl jednotlivých faktorů na PM_{1-10} získaných PMF u dat naměřených v průběhu zimní kampaně.

Na základě modelových výstupů s vysokou časovým rozlišením a pomocí metody PCF byly identifikovány tyto zdroje: doprava (abraze a resuspenze) zdroj silničního prachu, stavební aktivita zdroj aerosolu s vysokým obsahem Ca, živé organismy jako zdroj bioaerosolu v letních měsících/ v zimních měsících lokální topeniště zdroj aerosolu s vysokým obsahem S a K a průmysl jako zdroj aerosolů s vysokým obsahem kovů. Model HYSPLIT potvrdil dálkový přenos vzdušných mas z oblasti Severního moře a Biskajského zálivu, tedy zdroj mořského aerosolu

ZÁVĚRY

Na základě receptorového modelování bylo určeno šest faktorů PM_{1-10}. Poloha a identifikace zdrojů PM_{1-10} byla následně stanovena pomocí metody PCF a modelu HYSPLIT. Užití dat s vysokou integrační dobou v PMF umožnilo postihnout časovou variability zdrojů přispívajících k hmotnostní koncentraci PM_{1-10}, což usnadnilo jejich následnou identifikaci.

PODĚKOVÁNÍ

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

LITERATURA

Paatero, P. Least squares formulation of robust nonnegative factor analysis, *Chemometrics and Intelligent Laboratory System* 37, 23 – 35 (1997).

Polissar, A.V., Hopke, P.K., Paatero, P., Malm, W.C. and Sisler, J., Atmosheric aerosol over Alaska, 2. Elemental composition and sources, *Journal of Geophysical Research*, 103, D15, 19045 – 19057 (1998).

U.S. Environmental Protection Agency, Fact Sheet: Proposal to Revise the National Ambient Air Quality Standards for Particulate Matter. EPA 71 FR 2620 (2006).

IDENTIFIKÁCIA ZDROJOV PM_{10} V MESTSKOM PROSTREDÍ

Dušan JANDAČKA, Daniela ĎURČANSKÁ

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

Kľúčové slová: pevné častice, cestná doprava, znečistenie ovzdušia, PM_{10}, ťažké kovy, faktorová záťaž.

SUMMARY

Emissions from different sources create a very complex mixture in the air both in qualitative and quantitative terms. Their composition is the result of distribution of the sources in space and time, their size and characteristics of the pollutants on one side, and meteorological and climatic conditions on the other.
Departure of Highway Engineering of the Faculty of Civil Engineering by the University of Žilina has taken a part in an project, that aims the monitoring of formation of dust particles from road transport depending on road surface and traffic intensity. During the project the monitoring was focused to measurement various fractions of particulate matter and 17 heavy metals in the PM_{10} fraction. The aim was to identify sources of particulate matter by statistical methods.
The problem solving assumes knowledge of multivariate statistical data analysis methods as principal components analysis (PCA), factor analysis (FA) and multivariate regression and vector algebra. For the methodology application is also appropriate software needed.
The STATISTICA program software and the method of PCA and FA were used to quantify the contributions of individual sources of air pollution to solid particles. Data matrix with rows corresponding to individual measurements (samples) and columns corresponding to variables (measured pollutants) served as input for calculations. Pollutants characterizing the sources of pollutions were selected as variables.

ÚVOD

Katedra cestného staviteľstva Stavebnej fakulty Žilinskej univerzity rieši projekt, ktorého cieľom je sledovanie tvorby prachovitých častíc z cestnej dopravy a ich kontaminácie kovmi v závislosti od druhu povrchu vozoviek a intenzity dopravy [Ďurčanská, 2011; Decký, Ďurčanská, 2008].
Ťažké kovy patria medzi základné skupiny kontaminujúcich látok, ktoré sa sledujú v rôznych zložkách životného prostredia. Ide o pomerne rozsiahlu skupinu kontaminantov, ktoré sa vyznačujú variabilnými zdrojmi svojho pôvodu a v mnohých prípadoch aj rôznymi názormi odbornej verejnosti na ich pôsobenie na zdravotný stav obyvateľstva.
Predmetom monitoringu podľa zákona [Zákon č. 137/2010 Z. z.] sú prvky: As, Cd, Hg, Pb a Ni. Tieto sa všeobecne považujú za najškodlivejšie pre ľudí a zvieratá. Ich limity stanovuje vyhláška [Vyhláška č. 360/2010 Z. z.]. Nebezpečné môžu byť aj niektoré ďalšie prvky, ktoré sú v malom množstve v pôdach a rastlinách potrebné, keď sa však nahromadia vo veľkom množstve, môžu pôsobiť ešte toxickejšie než skôr uvedené prvky. Takto sa môžu prejaviť: Cr, Co, Sn, Sb, Cu, Ni, Ag, Au, Zn, Mo, V, Mn, Fe a ďalšie [Ďurža, 2003].
Tieto prvky sa viažu na jemné častice aerosólov. Ťažké kovy sa dostávajú do životného prostredia cestou prírodných a antropogénnych procesov. Prírodné zdroje zahrňujú in situ zvetrávacie procesy a atmosférickú depozíciu kovov, oceanické procesy a vulkanické erupcie. Antropogénne zdroje zahrňujú spaľovanie fosílnych palív na výrobu elektrickej energie, ťažbu a spracovanie rúd, priemyselné procesy, poľnohospodárske aktivity a neustále sa zvyšujúcu **prevádzku motorových vozidiel**.

STANOVENIE MNOŽSTVA TUHÝCH ČASTÍC A KOVOV

Merania pevných častíc sú uskutočňované pri mestskej komunikácii v Žiline pravidelne 4-krát do roka. Cieľom je dlhodobé sledovanie pomerného zastúpenia tuhých častíc v ovzduší a ich správanie sa vzhľadom na okolité podmienky. V druhej fáze projektu sa realizuje chemický rozbor tuhých častíc a určenie ich možného zdroja.
Pre zisťovanie množstva pevných častíc v ovzduší je používaná referenčná metóda podľa [STN EN 12341] a [STN EN 14907]. Na meranie sú používané nízko objemové prietokové vzorkovače LECKEL LVS3 v počte 3 kusy. Súbežne sú merané tri frakcie tuhých častíc PM_{10}, $PM_{2,5}$ a $PM_{1,0}$. Sú zachytávané na nitrocelulózové filtre priemeru 47 mm a gravimetricky vyhodnocované.
Monitorovanie ovzdušia pozdĺž cestnej komunikácie prebieha v týždenných meracích cykloch.
Pevné častice viažu na seba rôzne prvky a zlúčeniny. Skúmať všetky chemické súčasti pevných častíc, by bolo zložité a finančne náročné. V prvej etape sme sa zamerali na sledovanie obsahu vybraných ťažkých kovov vo frakcii PM_{10}. Každý z týchto kovov môže pochádzať z konkrétneho zdroja (Tab. 1). Na základe dostatočne širokej databázy údajov je možné s využitím viacrozmerných štatistických metód (analýza hlavných komponentov, faktorová analýza) bližšie špecifikovať možný zdroj týchto pevných častíc.

Zdroj		**Vybrané kovy**
Cestná doprava	*Obrus povrchu vozovky*	Al, Si, Ca, Mg, C, Na, K
	Obrus súčastí automobilov	Cu, Sn, Cr, Pb, Cd, As, Sb, Fe, Al
	Obrus súčastí bŕzd	Cu, Sb, Ba
	Obrus pneumatík	Zn, Cd, Pb, Cu
	Spaľovanie pohonných hmôt	Mo, V
	Katalyzátor	Pt, Pa, Rh (Platinum metals)
Spaľovanie uhlia a odpadu		Zn, Sb, Cu, Cd, Hg, Se, As, Cr, Co, Al
Priemysel		Sb, Ag, V, Ni, As, In, Cu, Mn, Ce, Co, Cr, Pb
Spaľovanie biomasy		K
Pôdny a mestský prach		Ti, Al, Fe, Mn, Cr, Cu, Th

Tab. 1: Zdroje kovov obsiahnutých v pevných časticiach – všeobecne [Adamec, 2008], [Weinbruch, Ebert, 2004],[Gatari a kol., 2006],[Vojtešek, Mikuška, Večeřa, 2009],[Harrison, Thorpe, 2008]

Na identifikáciu alebo stanovenie prítomnej chemickej formy sledovaného prvku vo vzorke tuhých častíc sa využívajú spektroskopické metódy. Rozbory filtrov a stanovenie kovov vo frakcii PM_{10} sa realizuje podľa normy [STN EN 14902].
Pred stanovením anorganických škodlivín boli exponované filtre rozložené zmesou kyselín (HNO_3 a HF) a oxidačných činidiel s následným stanovením metódou hmotnostnej spektrometrie s indukčne viazanou plazmou ICP MS (Perkin-Elmer ELAN 6000 -USA) v spolupráci s Prírodovedeckou fakultou Univerzity Komenského v Bratislave [Bujdoš a kol., 2012].

POUŽITÉ ŠTATISTICKÉ METÓDY

Pre štatistické spracovanie boli vybrané viacrozmerné štatistické analýzy PCA – Principal component analysis (analýza hlavných komponentov) a FA – Faktor analysis (faktorová analýza).
Základným cieľom PCA je transformácia pôvodných znakov $\boldsymbol{x_j, j=1, ..., m}$, do menšieho počtu latentných premenných $\mathbf{y_j}$. Tieto latentné premenné majú vhodnejšie vlastnosti: je ich výrazne menej, vystihujú skoro celú premenlivosť pôvodných znakov a sú vzájomne nekorelované.

$$\mathbf{X = T \times P^T + E} \qquad (1)$$

Zdrojová matica $\boldsymbol{X}$ je rozložená na súčin $\boldsymbol{TP^T}$ a na maticu rezíduí $\boldsymbol{E}$, kde matica $\boldsymbol{T}$ je matica komponentných skóre, $\boldsymbol{P^T}$ je transponovaná matica komponentných váh.

V procese faktorovej analýzy (FA) sa odhadujú tzv. faktorové záťaže jednotlivých premenných (polutantov) pre ten-ktorý vygenerovaný faktor. Faktorové záťaže sú vyjadrením korelácií medzi jednotlivými premennými a získanými faktormi. Na základe hodnôt faktorových záťaží možno teda pre každý faktor určiť skupinu premenných, ktoré s ním najtesnejšie korelujú. Naopak – prostredníctvom faktorových záťaží sa priradí identifikovanému faktoru miera vplyvu na každú z jednotlivých premenných. Premenné s najvyššími faktorovými záťažami pre ten-ktorý faktor sú smerodajné aj pri interpretácii tohto faktora.
V maticovej forme dostávame model FA v tvare:

$$\mathbf{X} = \mathbf{\Lambda} \times \mathbf{F} + \mathbf{E} \tag{2}$$

X je pôvodná zdrojová matica dát, **Λ** je matica faktorových záťaží, ***F*** sa nazýva faktorová matica a matica **E** je matica chybových členov. Ďalej predpokladáme, že náhodné vektory ***F*** a ***E*** sú nekorelované. Pre FA sa odporúča minimálne 5, optimálne až 20 vzoriek na jednu premennú.
Vhodnosť použitia faktorovej analýzy sa overuje testom KMO - Kaiser-Meyer-Olkin a MSA – mierou stupňa vnútornej korelácie [Meloun, Militky, 2004], [Meloun, Militky, Hill, 2005], [Meloun, Militky, Hill, 2012].
Pre odhad príspevku jednotlivých zdrojov PM sa používa metóda absolútnych komponentných skóre (Absolute Principal Component Scores) – APCS v spojení s viacrozmernou regresnou analýzou – MRA.
Pre získanie faktorových skóre s fyzikálnym zmyslom sa počíta matica APCS tak, že najprv sa spočíta vzťažná hodnota $\mathbf{F_0}$, ktorá sa odčíta od vypočítanej matice **F** podľa vzťahu

$$\mathbf{APCS = F - F_0.} \tag{3}$$

F je matica faktorových skóre.

$$F_i=(\hat{\Lambda}^T\times\hat{\Psi}^{-1}\times\hat{\Lambda})^{-1}\times\hat{\Lambda}^T\times\hat{\Psi}^{-1}\times X_i^T \tag{4}$$

$$F_0=(\hat{\Lambda}^T\times\hat{\Psi}^{-1}\times\hat{\Lambda})^{-1}\times\hat{\Lambda}^T\times\hat{\Psi}^{-1}\times X_0, \tag{5}$$

Použitím lineárnej regresnej analýzy MRA, kde PM je závislá premenná a APCS sú nezávislé premenné, možno získať príspevky jednotlivých identifikovaných zdrojov. Tie sa spočítajú zo získaných regresných koeficientov ich vynásobením priemernou hodnotou APCS pre každý spoločný faktor ako absolútny príspevok, ktorý sa z celkovej koncentrácie PM prepočíta na percentuálny príspevok zdrojov [Huzlík, Ličbinský, Mikuška, 2011].

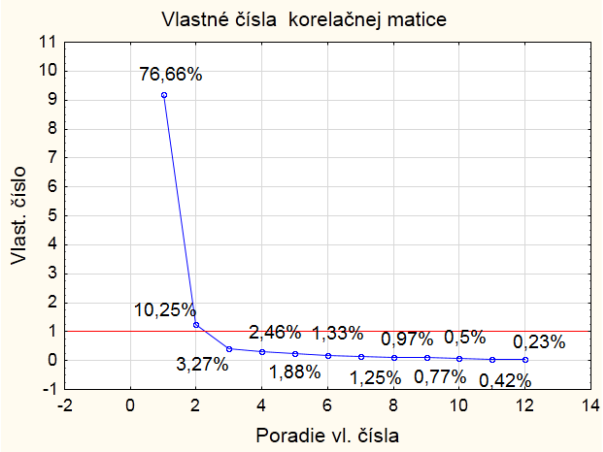
ŠTATISTICKÁ ANALÝZA NAMERANÝCH VÝSLEDKOV

K analýze zdrojov tuhých častíc boli použité koncentrácie 17 kovov a PM_{10}. Prvotný model bol skonštruovaný zo všetkých premenných (18 premenných a 62 objektov). Premenné sa rozdelili do štyroch faktorov, ktoré vysvetľovali 86,3 % pôvodného rozptylu dát, ale neboli dostatočne čisté. Finálny model bol však založený na koncentráciách menšieho počtu kovov (Al, Cr, Cu, Sb, Ba, Pb, Cd, Mo, Mn, Fe, Zn) a PM_{10}, ktoré dávajú relevantné výsledky na dvoch faktoroch (12 premenných a 62 objektov). Po vylúčení prvkov Na, As, Ni, V, Mg, a Ca boli faktory čistejšie a vysvetlený bol o niečo väčší rozptyl znakov.

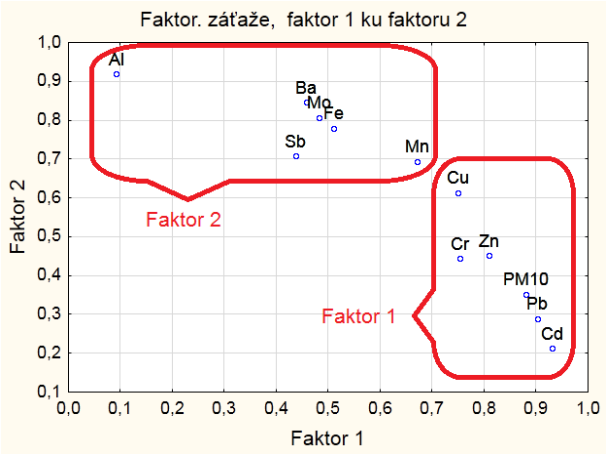
K zisteniu vhodnosti použitia faktorovej analýzy boli vypočítané kritéria KMO = 0.92 a MSA > 0,8 (pri všetkých premenných). Bartlettov test sféricity: kritérium = 1060,056, stupne voľnosti = 66, P = $3{,}946244e^{-179}$. Podľa nich je použitie faktorovej analýzy opodstatnené.

Keďže pri faktorovej analýze je potrebné zvoliť najskôr počet faktorov, a až potom môže prebehnúť samotný výpočet, v prvom kroku bola uskutočnená analýza hlavných komponentov. Z nej vyplynul možný počet hlavných komponentov, ktoré dostatočne charakterizujú rozptyl znakov. Podľa Obr. 1

môžeme zvoliť počet hlavných komponentov 2. Dva hlavné komponenty charakterizujú 86,91 % celkového rozptylu pôvodných znakov.



Obr. 1: Graf vlastných čísiel korelačnej matice



Obr. 2: Graf faktorových záťaží – FA

Pre faktorovú analýzu boli zvolené 2 faktory. Použitá bola rotácia faktorov Varimax. Na Obr. 2 Možno vidieť rozmiestnenie premenných v grafe faktorových záťaží a k nim príslušné faktorové záťaže pre faktor 1 a faktor 2. Faktorové záťaže možno vysvetliť ako korelácie medzi faktormi a znakmi. Predstavujú najdôležitejšiu informáciu, na ktorej je založená interpretácia faktorov.
Ku každému faktoru prispievajú niektoré prvky (znaky). Za rozhodujúce faktorové záťaže sa zvolili hodnoty blízke alebo väčšie ako 0,7. Na základe zastúpenia prvkov v jednotlivých faktoroch, faktory možno pomenovať.

Faktor 1: Cu, Pb, Cd, Cr, Zn, PM_{10}.

Faktor 2: Al, Sb, Ba, Mo, Mn, Fe.

Výsledky APCS:

Výstupy z viacrozmernej regresnej analýzy

	Estimate	Std. Error	t value	Pr(>|t|)	
(Nerozlíšené)	**7,499**	3,338	2,246	0.0284	*
APCSFactor1	**29,997**	1,320	22,730	$< 2e^{-16}$	***
APCSFactor2	**12,924**	1,313	9,841	$4{,}67e^{-14}$	***

Všetky premenné (faktory) sú v modeli významné (***) a vo veľkej miere prispievajú ku koncentráciám PM_{10}.
Koeficient determinácie popisuje podiel celkového rozptylu, ktorý možno objasniť lineárnym vzťahom. V tomto prípade má hodnotu R^2 = 0.906, čo znamená, že lineárny vzťah objasňuje dostatočne veľkú časť celkového rozptylu. Hladina významnosti $P < 2.2e^{-16}$ je veľmi malá, použitie daného modelu je teda dostatočne významné.

Priemerné absolútne príspevky faktorov k PM_{10} [$\mu g/m^3$]:

	Nerozlíšené	APCS1	APCS2
APCS	7,50	16,05	28,87

Priemerné percentuálne príspevky faktorov (%) k PM_{10}:

	Nerozlíšené	APCS1	APCS2
APCS	**14,31**	**30,61**	**55,10**

ZÁVERY

K identifikácii pôvodu tuhých častíc na spomínanom meracom stanovišti sa využitie faktorovej analýzy ukázalo ako vhodné. Z faktorovej analýzy vyplynulo, že pôvodný súbor dát (znakov) možno vysvetliť niekoľkými faktormi. Dva faktory vysvetľujú 86,91 % celkového rozptylu pôvodných znakov. Pomenovanie jednotlivých faktorov je možné na základe znakov (prvkov), ktoré charakterizujú konkrétny faktor. To je tiež podmienené predpokladom, z akých zdrojov môžu jednotlivé prvky - ťažké kovy, pochádzať. Prehľad o pôvode možno čerpať z predošlých výskumov iných autorov. Na sledovanom stanovišti sa predpokladá ako dominantný zdroj tuhých častíc automobilová doprava. Vychádzame z predpokladu, že sledované kovy pochádzajú z rôznych súčastí automobilov a komunikácie (tab. 1). Na základe výsledkov faktorovej analýzy a predpokladaných zdrojov boli pomenované faktory 1 a 2 nasledovne: **faktor 1 – *predovšetkým obrus pneumatík* , faktor 2 – *predovšetkým obrus bŕzd a súčastí automobilov*.**

Výsledky štatistickej analýzy uvádzanej v tomto príspevku reprezentujú dáta získané počas dvoch rokov meraní. Tie boli uskutočňované 4-krát do roka, v každom ročnom období. Z modelovania metódou APCS a s použitím uvedených vstupných dát vyplynulo, že **obrus pneumatík prispieva k tvorbe PM_{10} 30,61 %, obrus bŕzd a súčastí automobilov 55,08 % a neidentifikovaná časť 14,31 %.** Určenie príspevku jednotlivých zdrojov k tvorbe PM_{10} je možné spresniť počtom vybraných chemických prvkov a zlúčením, na základe ktorých sú štatistické analýzy uskutočňované. V našom prípade bola analýza realizovaná na základe vybraných 11 ťažkých kovov a PM_{10}, ktoré sú charakteristické pre cestnú dopravu.

POĎAKOVANIE

Práca vznikla s podporou grantovej úlohy VEGA 1/0508/11 a vďaka podpore v rámci operačného programu Výskum a vývoj pre projekt:
Centrum excelentnosti pre systémy a služby inteligentnej dopravy II., ITMS 26220120050 spolufinancovaný zo zdrojov Európskeho fondu regionálneho rozvoja.
"Podporujeme výskumné aktivity na Slovensku/Projekt je spolufinancovaný zo zdrojov EÚ"

LITERATÚRA

ADAMEC, V. et al.: Prašnosť z dopravy a jejívlivy na imisní zatížení ovzduší suspendovanými částicemi. Zpráva projektu VaV 1F54H/098/520. Centrum dopravního výzkumu, v.v.i., Brno, 2008.

BUJDOŠ, M., HAGAROVÁ, I., MATÚŠ, P., ČANECKÁ, L., KUBOVÁ, J.: Optimization of determination of platinum group elements in airborne particulate matter by inductively coupled plasma mass spectrometry. ACTA CHIMICA SLOVENICA. Volume 59, Issue 1. Pp. 124. – 128.. 2012. ISSN 1318-0207.

DECKÝ, M., ĎURČANSKÁ, D.: Vplyv prevádzkovej spôsobilosti vozoviek na imisie od cestnej dopravy, Grantová úloha 1/0673/08

ĎURČANSKÁ, D.: Charakteristika a chemické zloženie pevných častíc produkovaných cestnou dopravou, Grantová úloha 1/0508/11

ĎURŽA, O.: Využitie pôdnej magnetometrie v environmentálnej geochémii ťažkých kovov. Acta Geologica Universitatis Comenianae, Nr. 58, 2003, pp. 29 - 55.

GATARI, M. J., BOMAN, J., WAGNER, A., JANHÄLL, S., ISAKSON, J.: Assessment of Inorganic Content of $PM_{2,5}$ Particles Sampled in a Rural Area North east of Hanoi, Vietnam. Science of the total environment 368, 2006.

HARRISON, R. M., THORPE, A.: Sources and Properties of Non-exhaust Particulate Matter from Road Traffic: A review. Science of total environment 400, 2008, pp. 270 – 282. Dostupné na: www.sciencedirect.com.

HUZLÍK, J., LIČBINSKÝ, R., MIKUŠKA, P.: Identifikace zdrojů resuspendovaných pevných částic statistickými metodami. Sborník XII. Výroční konverence České aerosolové společnosti. Čejkovice listopad 2011. Pp. 69. – 74.. ISBN 978-80-86186-31-3.

McCULLUM, K., KINDZIERSKI, W.: Analysis of Particulate Matter Origin in Ambient Air at High Level. Department of Civil and Environmental Engineering, University of Alberta, Edmonton, Alberta. 2001

MELOUN, M., MILITKY, J. Statistická analýza experimentálnich dat. ACADEMIA 2004. 953 s. ISBN 80-200-1254-0.

MELOUN, M., MILITKÝ, J., HILL, M.: Počítačová analýza vícerozměrných dat v příkladech. Academia. Praha 2005. ISBN 80-200-1335-0.

MELOUN, M., MILITKY, J., HILL, M.: Statistická analýza vícerozměrných dat v příkladech. Academia. Praha 2012. 760 s.. ISBN 978-80-200-2071-0.

STN EN 12341: Ochrana ovzdušia. Určenie frakcie PM_{10} poletujúcich častíc. Referenčná metóda a skúšobné postupy v teréne na dôkaz referenčnej rovnocennosti meracích metód.

STN EN 14907: Ochrana ovzdušia. Vonkajšie ovzdušie. Štandardná gravimetrická metóda merania na zisťovanie hmotnostnej frakcie $PM_{2,5}$ suspendovaných častíc.

STN EN 14902: Ochrana ovzdušia. Vonkajšie ovzdušie. Štandardná metóda na stanovenie Pb, Cd, As a Ni vo frakcii PM_{10} suspendovaných častíc.

VOJTEŠEK, M., MIKUŠKA, P., VEČEŘA, Z.: Výskyt, zdroje a stanovení kovů v ovzduší. Chemické listy 103. 2009. ISSN 1213-7103.

Vyhláška č. 360/2010 Ministerstva pôdohospodárstva, životného prostredia a regionálneho rozvoja SR o kvalite ovzdušia

WEINBRUCH, S., EBERT, M.: Source apportionment of atmospheric aerosols Based on electron microscopy, Technical University of Darmstadt. 2004.

Zákon NR SR č. 137/2010 o ovzduší

POROVNÁNÍ CHARAKTERISTIK ORGANICKÝCH AEROSOLŮ V ZIMNÍ A LETNÍ SEZÓNĚ V PRAZE

Otakar MAKEŠ, Petr VODIČKA, Jaroslav SCHWARZ

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

Klíčová slova: Atmosférické aerosoly, AMS, tracer, příměstská stanice

SUMARRY

This study provides aerosol characteristics of two campaigns. The first one took place in July 2010 at Prague suburban site Suchdol and the second one took place in December 2010 at the same place. The objective of this study is to compare the results and find out differences between summer and winter aerosols.

ÚVOD

V průběhu roku 2010 byla na příměstské stanici v Praze na Suchdole prováděna měření pomocí aerosolového hmotnostního spektrometru (AMS). ToF-AMS je výkonným měřícím instrumentem, který je schopen poskytnout v reálném čase zároveň informace o velikostním i chemickém složení atmosférického aerosolu pro částice do průměru 1µm.

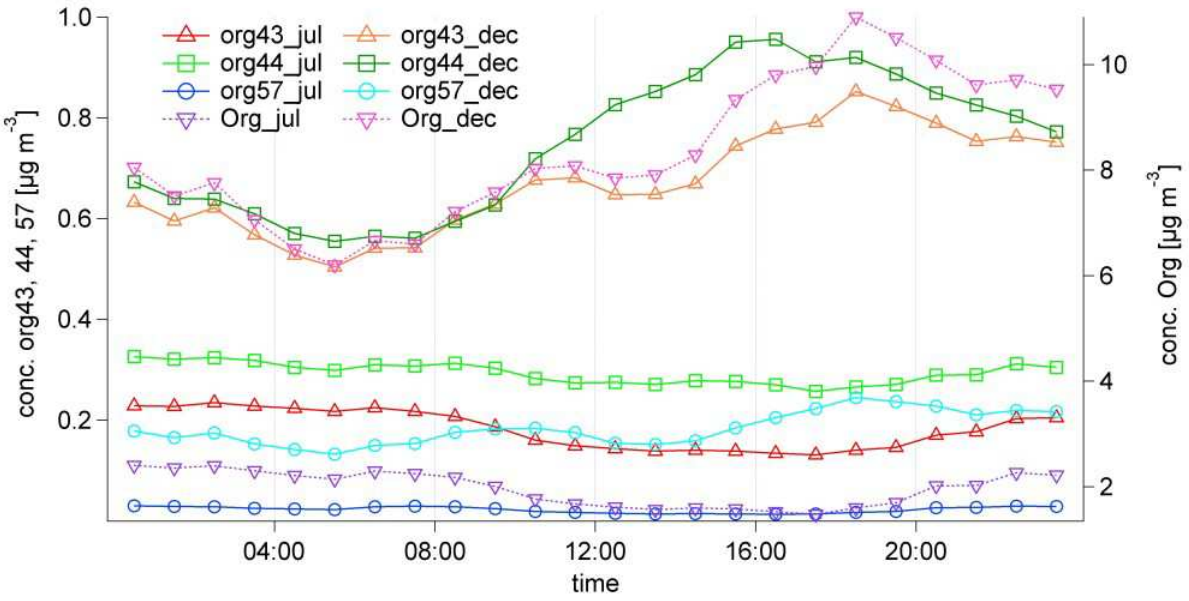
MĚŘENÍ

Představená data byla získána během 2 měřících kampaní probíhajících po dobu 1 měsíce v červenci a srpnu 2010 v areálu UCHP (Praha – Suchdol). Měřící stanoviště se nachází ve vzdálenosti cca 200 m od silnice s hustotou dopravy kolem 15 tisíc aut za den, cca 30 m od zástavby rodinných domů. V zimním období lze předpokládat značný nárůst emisí z topenišť, nejbližší zástavba je ale vybavena plynovým vytápěním. Na stanici byla zároveň prováděna základní meteorologická měření (směr a rychlost větru, teplota, vlhkost) a měření koncentrací vybraných plynů a frakce PM10 v atmosféře. Díky tomu se nabízí porovnání koncentrací jednotlivých složek aerosolů s koncentracemi plynů.

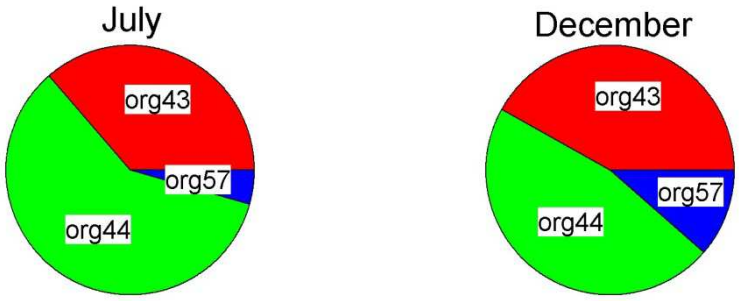
Jako zástupci organických frakcí byly vybrány fragmenty m/z 43, m/z 44 a m/z 57, kde m/z představuje poměr hmoty fragmentu ku jeho náboji. Tyto fragmenty bývají při AMS analýzách běžně využívány jako tracery. Hmotu m/z 43 ($C_3H_7^+$, $C_2H_3O^+$) představují převážně neoxidované nebo málo oxidované fragmenty, zatímco hmota m/z 44 (COO^+) je naopak zástupcem oxidovaných fragmentů. Hmota m/z 57 ($C_4H_9^+$, $C_3H_5O^+$) bývá výrazněji přítomna při procesech spalování. (L.-Y. He et al., 2010).

VÝSLEDKY

Na Obr. 1 jsou znázorněny denní trendy koncentrací vybraných složek aerosolu v jednotkách $\mu g.m^{-3}$, které byly naměřeny během měsíců července a prosince 2010. Z obrázků je zřejmé, že koncentrace všech složek aerosolu je v zimním období několikanásobně vyšší. Zároveň také koncentrace jednotlivých složek v letním období méně oscilují v průběhu dne. Na Obr. 1 je vidět, že v prosinci dosahují jednotlivé frakce organiky svých maxim mezi 16. – 18. hodinou, zatímco v červenci koncentrace dosahuje nejvyšších hodnot mezi půlnocí a 2. hodinou. Dále je patrné, že se v závislosti na roční době mění velikost podílu, které jednotlivé frakce zaujímají z celkového množství aerosolu. Více tento rozdíl vynikne na Obr. 2.



Obr. 1: Koncentrace vybraných složek organiky a celkového množství organiky v lednu a červenci



Obr. 2: Relativní zastoupení vybraných složek organického aerosolu

ZÁVĚR

Během základního vyhodnocení bylo zjištěno, že koncentrace aerosolu byla v zimním měsíci na měřící stanici na Suchdole několikanásobně vyšší, než v letním. Rovněž byly zaznamenány odlišnosti ve složení aerosolu a době kulminace denních průměrů. Z výše zmíněných změn lze usoudit, že výrazný vliv na složení aerosolu v okolí měřící stanice budou mít faktory sezónního charakteru. Prvním faktorem bude zřejmě provoz lokálních topenišť rodinných domů. To nepřímo potvrzuje i nárůstu podílu objemu frakce org57. Druhým faktorem pak bude nízká teplota mezní vrstvy atmosféry, díky níž dochází k utlumení konvektivního pohybu vzdušných hmot, tedy vertikálního promíchávání atmosféry.

PODĚKOVÁNÍ

Práce byla podpořena Grantovou Agenturou ČR pod grantem č. P209/11/1342.

LITERATURA

L.-Y. He, Y. Lin, X.-F. Huang et al. Characterization of high-resolution aerosol mass spectra of primary organic aerosol emissions from Chinese cooking and biomass burning, *Atmospheric Chemistry and Physics,* 10, 11535–11543, 2010

CHEMICKÉ SLOŽENÍ ATMOSFÉRICKÉHO AEROSOLU PM2.5 V OSTRAVĚ

Pavel MIKUŠKA, Kamil KŘŮMAL, Nela KUBÁTKOVÁ, Zbyněk VEČEŘA

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

Klíčová slova: atmosférický aerosol, městský aerosol, organické markery, emisní zdroje

SUMMARY

Urban aerosol particles in the size fraction PM2.5 were collected in Ostrava in winter 2012. Aerosols were analysed for molecular markers of selected emission sources, especially combustion of coal and wood, traffic etc.

ÚVOD

Atmosférické aerosoly vedle nepříznivých vlivů na životní prostředí působí škodlivě také na lidské zdraví (Brunekreef a Holgate, 2002). Dlouhodobá expozice vysokým koncentracím atmosférického aerosolu se projevuje zvýšením úmrtnosti, počtu nádorových onemocnění plic a kardiovaskulárních onemocnění. Škodlivost atmosférických aerosolů na lidské zdraví je dána nejen velikostí jejich částic, ale i jejich chemickým složením. Znalost chemického složení atmosférických arosolů je nezbytná jak pro určení potenciálního zdravotního rizika aerosolů, tak při identifikaci emisních zdrojů aerosolů.

Příspěvek se zabývá studiem chemického složení atmosférických aerosolů frakce PM2.5 v Ostravě-Radvanicích se zaměřením na analýzu vybraných organických sloučenin, tzv. molekulových markerů, které jsou používány při identifikaci emisních zdrojů aerosolů (Simoneit, 2002; Křůmal a kol., 2012).

EXPERIMENTY

Vzorkování aerosolů probíhalo v Ostravě – Radvanicích v zimním období v termínu 26.1. – 21.2.2012. Aerosolové částice ve velikostní frakci PM2.5 byly vzorkovány po dobu 24 hodin pomocí velkoobjemového vzorkovače (DHA-80, Digitel, 30 m3/h) na křemenné filtry.

Exponované křemenné filtry byly po zvážení rozstříhány na několik kusů pro analýzu organických sloučenin a toxikologickou analýzu aerosolů. Části filtru určené pro analýzu organických sloučenin byly extrahovány různými rozpouštědly v závislosti na typu analyzovaných sloučenin. Studované sloučeniny byly po separaci na koloně se silikagelem (tj., PAHs, hopany, alkany) nebo po derivatizaci s MSTFA/TMCS v přítomnosti pyridinu (tj., anhydridy monosacharidů, sacharidy a markery spalování dřeva) analyzovány metodou GC-MS

VÝSLEDKY A DISKUSE

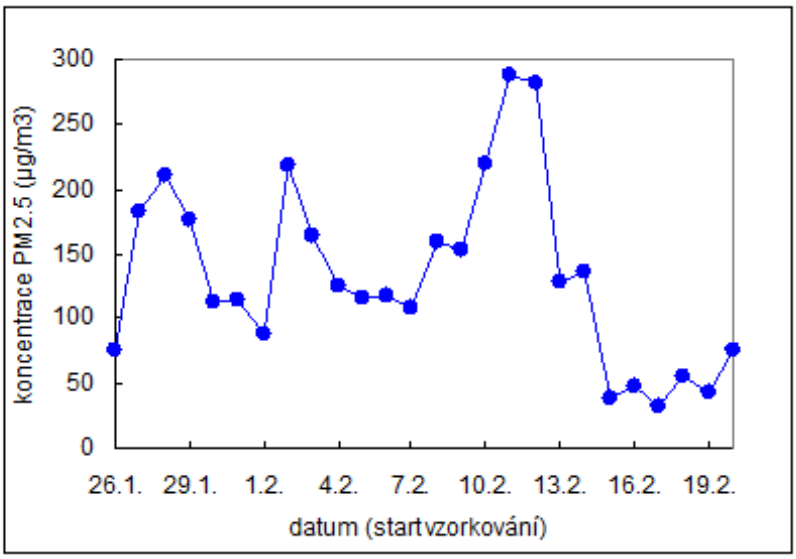
Hmotnostní koncentrace aerosolů PM2.5 v průběhu celé vzorkovací kampaně se pohybovaly v rozmezí 32-288 μg/m3 (Obr. 1). S ohledem na směr větru lze rozdělit odebrané vzorky aerosolů na 2 základní skupiny. 1. skupinu tvoří vzorky odebrané v období 26.1. – 12.2.2012, kdy foukal převážně severovýchodní vítr, zatímco u vzorků z 13.2. – 21.2.2012 převažoval jihozápadní směr větru (2. skupina).

V aerosolech odebraných v Ostravě byly analyzovány anhydridy monosacharidů (indikátor spalování biomasy), polyaromatické uhlovodíky (doprava a nedokonalé spalování), sacharidy

(spalování dřeva, rostlinné metabolity, půdní mikroorganismy), markery spalování dřeva, hopany a sterany (doprava, spalování uhlí) a další alifatické uhlovodíky (picen, phytan, pristan, …), které slouží jako indikátory emisí ze spalování uhlí či emisí z dopravy.

Detailní výsledky budou prezentovány během konference.

Obr. 1 Hmotnostní koncentrace aerosolů v průběhu kampaně v Ostravě



ZÁVĚR

Koncentrace aerosolů PM2.5 odebrané v Ostravě-Radvanicích ve studovaném období většinou výrazně převyšovaly limitní hodnoty aerosolů frakce PM10. Aerosoly byly analyzovány na obsah vybraných organických sloučenin, tzv. molekulových markerů, které slouží jako indikátory hlavních emisních zdrojů aerosolů, především spalování fosilních paliv, biomasy, dřeva, dopravy atd.

PODĚKOVÁNÍ

Tato práce byla podporována grantem GA ČR č. P503/11/2315 a č. P503/12/G147 a výzkumným záměrem Ústavu analytické chemie AV ČR, v.v.i., č. RVO: 68081715.

LITERATURA

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

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

Simoneit B. R. T., Biomass burning - a review of organic tracers for smoke from incomplete combustion. Appl. Geochem., 17, 129-162, (2002).

MASS SIZE DISTRIBUTIONS OF WATER SOLUBLE IONS IN PRAGUE AND VIENNA IN SUMMER

Jaroslav SCHWARZ[1], Petr VODIČKA[1], Naděžda ZÍKOVÁ[1], Regina HITZENBERGER[2]

[1]Department of Aerosol and Laser Studies, Institute of Chemical Process Fundamentals AS CR, Prague, schwarz@icpf.cas.cz
[2]Aerosolphysics and Environmental Physics, Faculty of Physics, University of Vienna, Vienna

Keywords: atmospheric aerosol, mass size distribution, water soluble ions

INTRODUCTION

Aerosol mass size distribution is a key factor that influences aerosol behavior both on local (health effects, visibility) and global (global warming) level. The content of water soluble ions is the most important factor controlling hygroscopic behavior of aerosol particles. Hygroscopicity is a substantial parameter for particle deposition in lungs, particle – cloud interactions, aerosol optical effects etc. Therefore we studied size distribution of water soluble ions in two Central European capitals – Prague and Vienna. In this work, the results from summer campaigns are presented.

EXPERIMENTAL

The measurements were done at an urban background sampling site Suchdol located in the NW suburbs of Prague on the campus of the Institute of Chemical Process Fundamentals (ICPF) at 277 m a.s.l. The closest road with traffic density 10-15 thousands car per day is located about 200 m from the site. The area can be characterized as residential with the closest house being placed about 30 m from the site. The sampling point was about 4 m above ground, on the roof of sampling container. The sampling period was from 27th June to 7th July 2012, 11 samplings were done in total. Each sampling took 23 hours.
The Vienna urban site was located on the roof of Faculty of Physics about35 m above ground, close to the inner court of the building. The building is located in downtown Vienna but there is only little traffic on the roads next to the building. The sampling period in Vienna was from 17th to 30th July 2012, with 9 samplings done in total. Each sample in Vienna took 23 hours with exception of the samples taken over the weekends. Those two samples took 71 hour each.
The instrument used for size selective sampling was a small deposit area cascade impactor (SDI) with 12 stages and operating at flow rate of 11 l/min. The cut diameters of the stages were 0.041, 0.087, 0.15, 0.23, 0.34, 0.52, 0.73, 0.99, 1.50, 2.38, 4.21, and 7.98 µm (Maenhaut et al. 1996). The samples were extracted with ultrapure water using 30 min ultrasonic bath and 1 hour shaking. The extracts were analyzed using Dionex 5000 system both for cations and anions in parallel.

RESULTS

The obtained results on mass size distributions of water soluble ions exhibit common basic features usual for ambient atmospheric aerosols. Sulfates and ammonium were almost exclusively present in fine mode. Fine nitrates were mostly low due to high summer temperatures, but they had always distinct coarse mode, sometimes dominating their size distribution. Normal size distribution of ammonium and sulfates were often almost identical being therefore in equilibrium and showing their crucial influence on hygroscopicity in fine fractions in summer. Calcium had a common size distribution dominated by coarse mode and showing prevailing influence of local dust resuspension. Magnesium was maybe the only one species where it is possible to suggest different levels on both sites despite the different periods of sampling. Two sources were apparently present – a sea salt having modal maximum around 2 µm and a resuspension dust with modal maximum at 6 µm. The

sea salt mode identification was based on sodium concentration having its maximum at 2 µm in all sampling days at both sites and with sodium to magnesium ratio in some cases. However, this ratio is always at least partially influenced by magnesium from resuspended dust. Similarly as in Schwarz et al. (2012) most of chloride in sea salt was replaced by nitrates. The size distribution of chlorides was highly variable, often having two modes but with maxima at different sizes. The size distribution of potassium suggests non-negligible influence of biomass burning especially during some sampling days. During our measurement periods, the biomass burning influence was better visible in Prague than in Vienna. The examples of measured mass size distributions of Nano equivalents of water soluble ions in Prague and Vienna are shown in fig. 1.

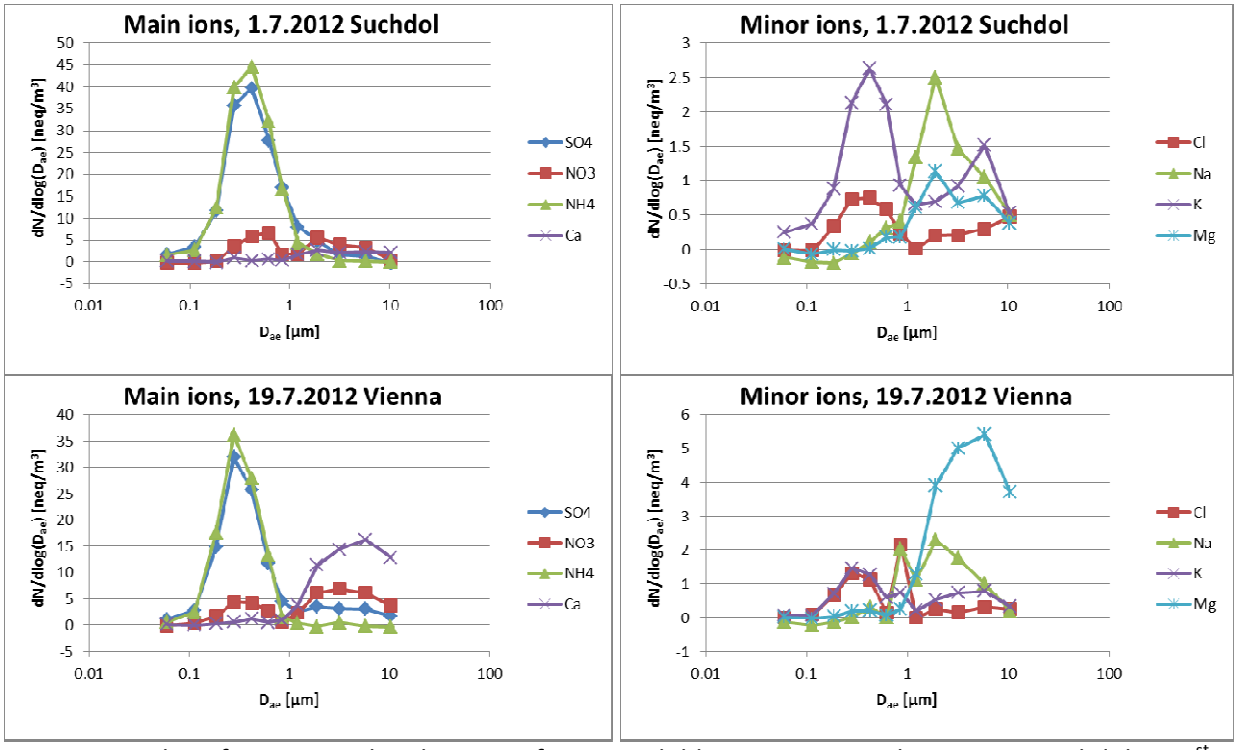


Fig. 1: Examples of mass size distributions of water soluble ions measured at Prague Suchdol on 1st July 2012 and in the center of Vienna on 19th July 2012. Concentrations are in neq/m^3. The Prague example shows aerosol influenced by sea salt together with probable influence of biomass burning, Vienna size distribution shows the relatively important influence of resuspended dust, but in both cases the absolute aerosol concentrations were very low.

ACNOWLEDGEMENT

The supports of CSF grant No. P503/12/G147, MEYS grant No. 7AMB12AT021 and WTZ grant CZ 03/2012 are greatly acknowledged. We also thank to Prof. Willy Maenhaut for providing us with SDI impactors.

REFERENCES

Maenhaut W., Hillamo R., Mäkela T., Jaffrezo J.-L., Bergin M.H., Davidson C.I., A new cascade impactor for aerosol sampling with subsequent PIXE analysis, Nucl. Instrum. Methods B, 109/110 482-487 (1996).

Schwarz J., Štefancová L., Maenhaut W., Smolík J., Ždímal V., Mass and chemically speciated size distribution of Prague aerosol using an aerosol dryer — The influence of air mass origin, Sci. Tot. Env. 437, 348–362, (2012).

POROVNÁNÍ KONCENTRACÍ IONTŮ V ATMOSFÉRICKÝCH AEROSOLECH VZORKOVANÝCH NA NITRÁTCELULÓZOVÉ A TEFLONOVÉ FILTRY

Alena KOŘÍNKOVÁ[1,2], Pavel MIKUŠKA[2], Zbyněk VEČEŘA[2], Kamil KŘŮMAL[2]

[1] Fakulta chemická, Vysoké učení technické v Brně, Purkyňova 118, 612 00 Brno
[2] Ústav analytické chemie, Akademie věd České republiky, v.v.i., Veveří 97, 602 00 Brno
krumal@iach.cz

Klíčová slova: atmosférický aerosol, ionty, teflonový filtr, nitrátcelulózový filtr

SUMMARY

Determination of chloride, fluoride, nitrate, sulfate, oxalate and ammonium bounded to aerosol by sampling on nitratecellulose filters is influenced by positive and negative interferences of gaseous pollutants. Interferences of gaseous pollutants during sampling of aerosols on teflon filters were eliminated by including of annular diffusion denuder in front of the filter.

ÚVOD

Atmosférickým aerosolům je věnována zvýšená pozornost především kvůli jejich vlivu na zemské klima a lidské zdraví (Novakov a kol., 1996; Seinfeld a kol., 1998). Pro zjištění zdrojů atmosférických aerosolů a míry jejich zdravotního rizika je nutné znát koncentraci a chemické složení aerosolů. Aerosoly jsou většinou vzorkovány na filtry, materiál a typ filtrů se volí dle analyzovaných sloučenin.

Příspěvek se zabývá porovnáním koncentrací aniontů a kationtů v atmosférickém aerosolu frakce PM1 vzorkovaného paralelně na nitrátcelulózové a teflonové filtry.

EXPERIMENTY

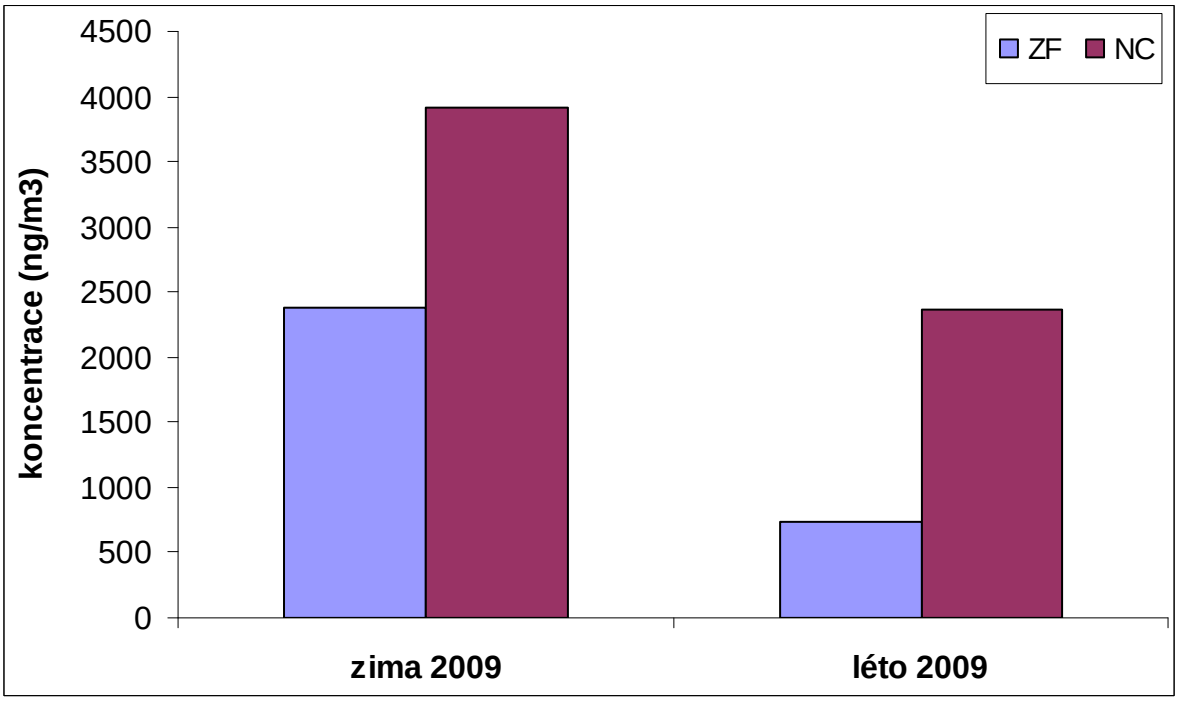
Atmosférické aerosoly frakce PM1 byly vzorkovány ve Šlapanicích a v Brně v letech 2009 a 2010 po dobu jednoho týdne (24-hod vzorky) v letním a zimním období. Aerosoly byly vzorkovány na nitrátcelulózové filtry (porozita 3 µm, průměr 150 mm, Sartorius) pomocí velkoobjemového vzorkovače (DHA-80, 30 m^3/h, Digitel). Část nitrátcelulózového filtru byla extrahována deionizovanou vodou v ultrazvukové lázni a následně bylo stanoveno 6 vybraných aniontů (fluoridy, chloridy, dusitany, dusičnany, sírany a šťavelany) a 4 kationty (Na^+, K^+, NH_4^+ a Ca^{2+}) pomocí iontové chromatografie (ICS-2100, Dionex).

K paralelnímu vzorkování aerosolů na teflonové filtry (porozita 1 µm, průměr 47 mm, typ Zefluor, PALL) byl použit nízkoobjemový vzorkovač (průtok 1 m^3/h). Mezi cyklonový inlet (1 µm, URG) a teflonový filtr byl zařazen anulární difúzní denuder (Mikuška a kol., 2012), kterým byly eliminovány interference plynných polutantů (NH_3, NO_2, HNO_3, HONO, SO_2, O_3, HCl, VOC, apod.). Exponované teflonové filtry byly extrahovány v deionizované vodě v ultrazvukové lázni a následně byly analyzovány stejné anionty a kationty jako u nitrátcelulózových filtrů.

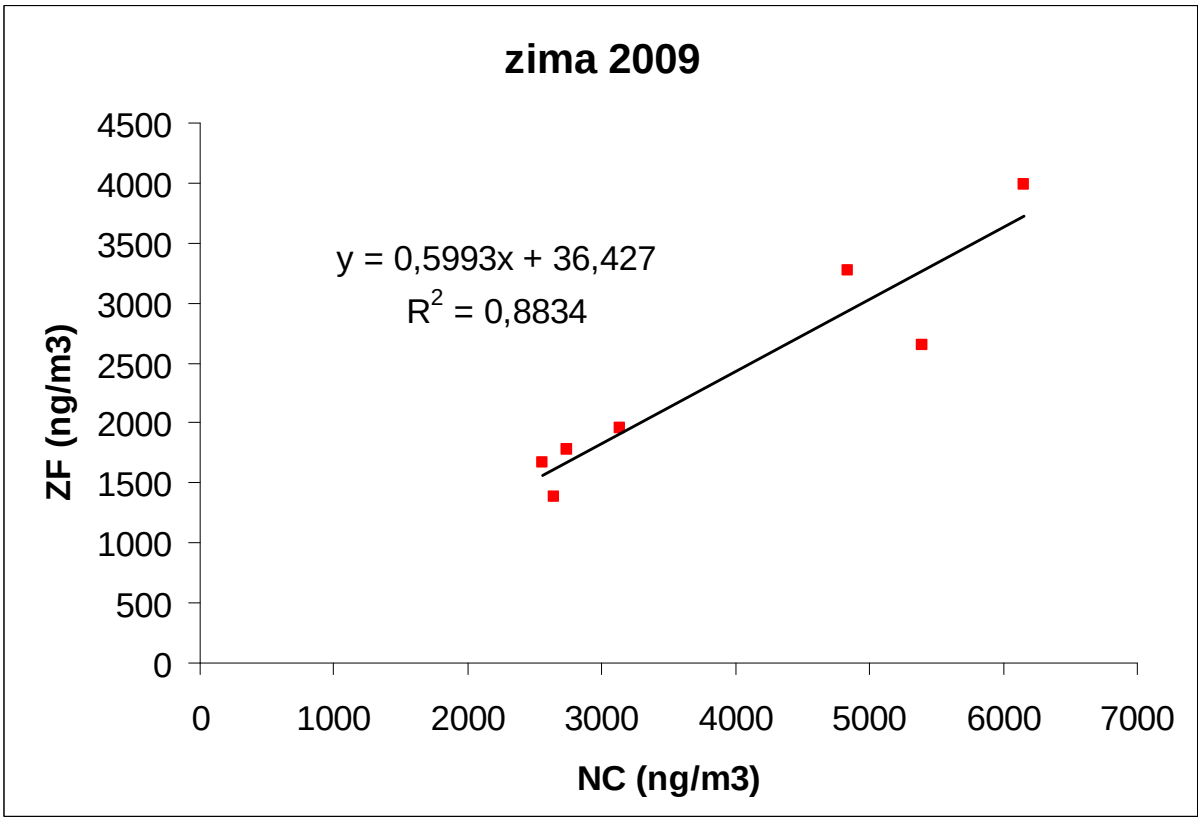
Ze srovnání koncentrací jednotlivých aniontů na teflonových (ZF) a nitrátcelulózových filtrech (NC) v různých ročních obdobích (zima a léto) je patrné, že vyšší koncentrace byly zjištěny na nitrátcelulózových filtrech pro fluoridy (s výjimkou zimy 2009), chloridy, dusičnany (s výjimkou zimy 2009) a šťavelany. Koncentrace síranů byly vyšší na NC filtrech pouze v roce 2010. Dusitany měly vyšší koncentrace na NC filtrech pouze v létě 2009 a nižší v zimě 2009 a létě 2010. V zimě 2010 nebyly dusitany na NC filtrech detekovány.

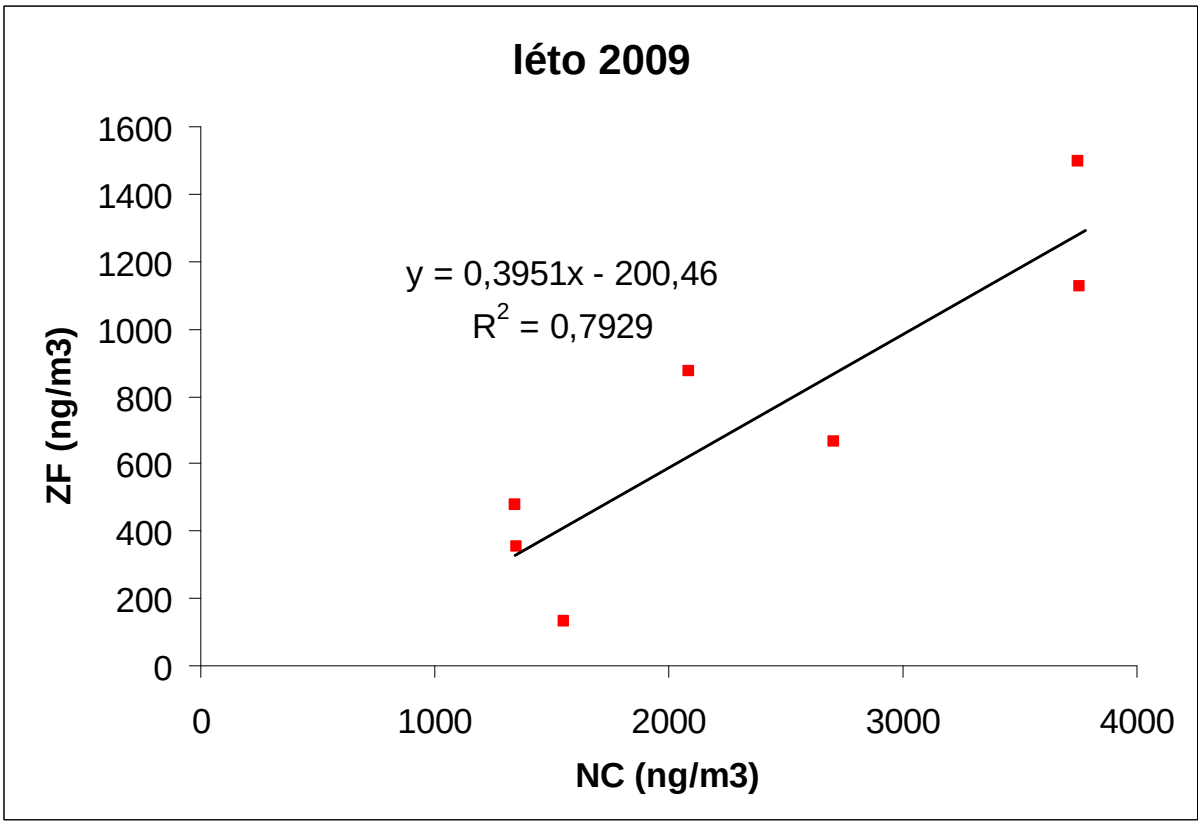
Vyšší koncentrace výše uvedených aniontů na nitrátcelulózových filtrech jsou způsobeny pozitivními interferencemi plynných polutantů v důsledku jejich záchytu na aerosolech již zachycených na NC filtrech, zatímco v případě vzorkování aerosolů na teflonové filtry byly tyto interference odstraněny předřazením anulárního difuzního denuderu před filtr nízkoobjemového vzorkovače. Nízké koncentrace dusitanů na NC filtrech v letním období jsou pravděpodobně důsledkem oxidace dusitanů na dusičnany působením ozónu a jiných oxidačních činidel přítomných v analyzovaném vzduchu během jejich prosávání přes NC filtry (negativní interference).

Amonné kationty (Obr. 1, Obr. 2) mají vždy vyšší koncentrace na nitrátcelulózových filtrech, protože zde opět dochází k pozitivním interferencím v důsledku záchytu plynného amoniaku. Tyto pozitivní interference jsou u teflonových filtrů potlačeny předřazením anulárního difúzního denuderu před vzorkovač. Sodné a draselné kationty měly srovnatelné koncentrace na obou typech filtru (nitrátcelulózovém i teflonovém) v létě i zimě po oba roky, kdy probíhalo vzorkování (2009, 2010).



Obr. 1: Porovnání koncentrací amonných iontů ve Šlapanicích v zimě a létě 2009 na teflonových (ZF) a nitrátcelulózových (NC) filtrech.





Obr. 2: Korelace koncentrací amonných iontů v zimě a létě 2009 na teflonových (ZF) a nitrátcelulózových (NC) filtrech.

ZÁVĚR

Stanovení chloridů, fluoridů, dusičnanů, šťavelanů a amonných iontů v aerosolech na základě jejich vzorkování na filtry je zatíženo pozitivními interferencemi, případně negativními interferencemi (v případě dusitanů) plynných polutantů, které se vyskytují současně s aerosoly v analyzovaném vzduchu. Interference plynných polutantů lze snadno eliminovat předřazením anulárního difúzního denuderu před filtr, na který jsou aerosoly vzorkovány.

PODĚKOVÁNÍ

Tato práce byla podporována grantem GA ČR č. P503/12/G147 a výzkumným záměrem Ústavu analytické chemie AV ČR, v.v.i., č. RVO: 68081715.

LITERATURA

Novakov T., Corrigan C. E., Cloud condensation nucleus activity of the organic component of biomass smoke particles, *Geophys. Res. Lett.*, 23, 2141-2144, (1996).

Seinfeld J. H., Pandis S. N., Atmospheric chemistry and physics, John Willey and Sons, New York, (1998).

Mikuška P., Večeřa Z., Bartošíková 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).

25 LET MONITORINGU ATMOSFÉRICKÝCH AEROSOLU NA OBSERVATOŘI ČHMÚ KOŠETICE

Milan VÁŇA

Český hydrometeorologický ústav, observatoř Košetice, milan.vana@chmi.cz

SUMMARY

Košetice Observatory (OBK), operated by the Czech Hydrometeorological Institute (CHMI) was established in 1988. The observatory is located in free area outside of settlement (49°35´ N, 15°05´E, 534 m above sea level) and represents the Czech Republic in several international monitoring programmes under the Convention of Long-Range Transport of Air Pollution (CLRTAP) as EMEP and ICP-IM. OBK is currently involved in F7 project ACTRIS (**A**erosols, Clouds, and Trace gases Research Infrastructure Network). The priorities in the field of environmental monitoring and research changed several times in the last quarter of the century. The most important problem in the first stage was sulphur. Political and economic changes after the fall of the iron curtain brought a general drop in industrial production and later significant changes in the structure of the industry. These changes were reflected in reduction of sulphur emissions in the Czech Republic by almost 90%. Negative effect of surface ozone on human health and vegetation was considered to be one of the most serious environmental problems in last two decades. Currently the most serious environmental problem is the negative effect of atmospheric aerosols on human health. Monitoring of atmospheric aerosols is the main topic of the presented contribution.

ÚVOD A HISTORICKÉ SHRNUTÍ

Observatoř Košetice (OBK) byla založena v roce 1988 jako specializované pracoviště Českého hydrometeorologického ústavu (ČHMÚ), zabývající se monitoringem kvality ovzduší (a v širším pojetí kvality přírodní složky životního prostředí) v regionálním měřítku. Zabezpečení účasti bývalého Československa a následně České republiky bylo rozhodujícím impulsem pro vznik observatoře a účast v nich pak celou dobu existence významnou měrou určovala její vývoj. Původní program **GEMS (Global Environment Monitoring System – Globální systém monitorování přírodního prostředí),** v jehož východoevropském subsystému naše observatoř byla zařazena, byl koncipován velmi široce. Jeho hlavní cílem bylo detekovat trendy a zpracovat realistické prognózy změn v přírodním prostředí na globální a regionální úrovni. V tomto pojetí monitoringu měla vedle měření kvality ovzduší a srážek své rovnocenné místo i měření hydrologická (kvantita i kvalita), pedologická a biologický monitoring. V roce 1990 východoevropský subsystém programu GEMS ukončil svou činnost v souvislosti se zánikem RVHP a dominující úlohu v mezinárodních aktivitách observatoře převzaly aktivity pod Konvencí o dálkovém přenosu škodlivin přes hranice států v Evropě (CLRTAP) a závazků vyplývajících z členství ve Světové meteorologické organizaci (SMO).

Pod záštitou CLRTAP je realizován Program **EMEP (Co-operative Programme for Monitoring and Evaluation of the Long Range Transmission of Pollutants in Europe – Kooperativní program monitorování a hodnocení dálkového přenosu znečištění ovzduší v Evropě, přecházejícího hranice států**). Jeho hlavním cílem je předkládat spolehlivé vědecké důkazy k podpoře, rozvoji a hodnocení politik ochrany životního prostředí. Pod konvenci CLRTAP spadá i program tzv. integrovaného monitoringu **ICP-IM (International Cooperative Programme on Integrated Monitoring of Air Pollution Effects on Ecosystems)**, realizovaný na OBK od roku 1990. Jedná se o vícesložkový monitorovací program, jehož cílem je poznání látkové bilance a výměny látek v malých zalesněných povodích v neimpaktní oblasti.

GAW (Global Atmosphere Watch – Globální sledování atmosféry) řízený SMO, integruje a zastřešuje její aktivity na poli výzkumu a monitoringu atmosféry s cílem rozšířit poznání vlivu lidské činnosti na globální změny v ovzduší a změny klimatu.

V posledních letech je Observatoř Košetice, zejména díky své poloze a dlouhé homogenní řadě měření, zapojována i do evropských projektů monitoringu a výzkumu. Významné jsou především aktivity EUSAAR a následně ACTRIS. Projekt **EUSAAR (European Supersites for Atmospheric Aerosol Research – Síť evropských „superstanic" pro výzkum atmosférických aerosolů),** realizovaný v rámci výzkumného projektu technologického rozvoje **"Structuring the European Research Area-Support for Research Infrastructures"** nám díky spolupráci s UVCHP AV ČR umožnil vybavení moderní přístrojovou technikou pro monitoring atmosférických aerosolů a integroval nás od prestižní sítě, která po ukončení projektu EUSAAR v roce 2011 pokračuje v rámci šířeji koncipovaného projektu (**ACTRIS Aerosols, Clouds, and Trace gases Research Infrastructure Network**).

Observatoř je lokalizována ve volné přírodě v kraji Vysočina (okres Pelhřimov), v oblasti, která patří mezi nejčistší oblasti ČR (49°35´ N, 15°05´E, 534 m n. m.). Výběru lokality observatoře byla věnována mimořádná pozornost. Prioritní bylo dodržení kritérií daných dlouhodobými cíli mezinárodních programů, zohledněna byla využitelnost dílčích měření v systému monitorovacích sítí ČHMÚ i pro návazné práce jiných organizací. 25 let monitoringu jednoznačně prokázalo správnost výběru observatoře Košetice jako reprezentativní lokality pro zabezpečení účasti České republiky v mezinárodních programech monitoringu kvality přírodního prostředí na regionální úrovni.

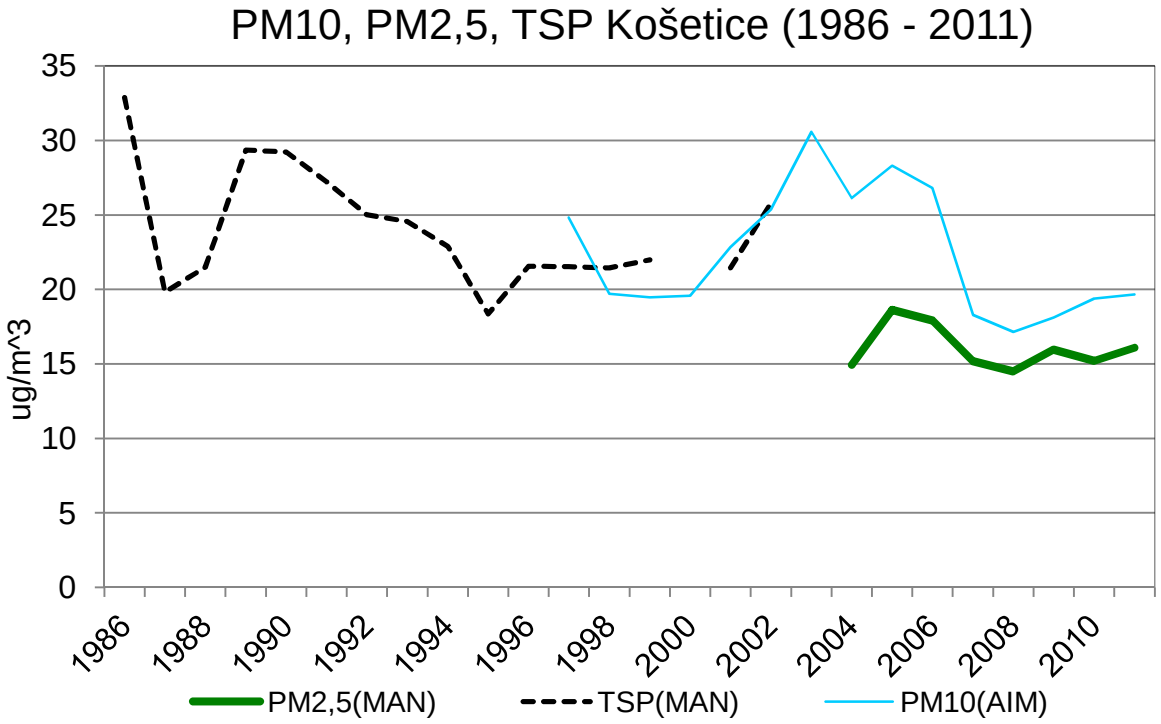
Které faktory určovaly směrování Observatoře Košetice? Především to byly zásadní politické změny ve střední a východní Evropě na přelomu osmdesátých a devadesátých, které přinesly výrazné prohloubení mezinárodní spolupráce v oblasti monitoringu a výzkumu kvality ovzduší včetně dálkového přenosu. Zásadně se změnila emisní situace v České republice i v širším středoevropském prostoru, a to jak díky mezinárodním úmluvám, tak technickému, ekonomickému i politickému vývoji. Meteorologické podmínky transportu v Evropě se také měnily, na významu nabyla problematika globální změny klimatu. V uplynulém čtvrtstoletí prošly techniky měření výrazným vývojem stejně, jako naše znalosti o chování sledovaných polutantů v ovzduší. Došlo také ke změnám priorit v monitoringu a výzkumu kvality ovzduší. V době založení observatoře byla chápána jako nejzávažnější škodlivina síra, ale v průběhu let došlo k významnému snížení emisí v evropském regionu, což se kontinuálně projevuje ve snižování koncentrací sloučenin síry. V devadesátých letech minulého století se začaly ve výzkumu dálkového přenosu škodlivin objevovat nové stimuly, které byly postupně implementovány do strategie monitoringu (přízemní ozón, VOCs, POPs, atmosférická rtuť). V současné době je za nejvážnější environmentální problém považován negativní vliv aerosolových částic v ovzduší na lidské zdraví. Vývoji a hodnocení monitoringu v této oblasti bude věnována moje přednáška.

PRAVIDELNÁ MĚŘENÍ AEROSOLŮ V RÁMCI STÁTNÍ IMISNÍ SÍTĚ

PM znamenaly spolu s oxidem siřičitým nejzávažnější škodlivé emise v 80 letech minulého století. Postupný pokles v následujících létech byl způsoben snižováním výroby elektrické energie v klasických tepelných elektrárnách a nárůstem výroby elektřiny v jaderných elektrárnách, později také snižováním množství spalovaných těžkých topných olejů a nárůstem množství spotřeby zemního plynu. V létech 1991 až 1993 se na snížení emisí projevil také pokles průmyslové výroby. Všechny tyto vlivy se pak se promítly do celkového snížení emise tuhých znečišťujících látek v období 1980-2010 o 88 %.

Také terminologie v oblasti měření atmosférických aerosolů prošla jistým vývojem. Hovořilo se o „polétavém prachu" nebo o „pevných částicích v ovzduší". První měření byla realizována v systému monitoringu kvality ovzduší ČHMÚ v zájmovém území OBK ještě před vybudováním observatoře

v současné podobě od roku 1986, tedy ještě v době socialismu. Byly měřeny veškeré pevné částice, výsledky měření pak byly prezentovány jako TSP (total suspended particles). Výzkum v 90. letech minulého století přinesl jednoznačné důkazy o tom, že je nutno věnovat pozornost menším částicím pod 10 µm, a to zejména díky negativním vlivům na lidské zdraví. Od roku 1996 je síť ČHMÚ postupně osazována automatickými analyzátory PM_{10}. Další posun k jemnější frakci $PM_{2,5}$ proběhl v roce 2004, kdy bylo zahájeno manuální gravimetrické měření, které bylo v roce 2010 doplněno i automatickým kontinuálním.



Obr. 1: Dlouhodobé trendy koncentrací TSP, PM_{10} a $PM_{2,5}$ na Observatoři Košetice

Z Obr. 1. vyplývá, že redukce emisí v 90 letech se projevila v poklesu průměrných ročních koncentrací TSP a následně i PM_{10}. Tento trend byl ale zastaven na začátku nového tisíciletí a průměrné roční koncentrace se v období 2002-2006 pohybovaly mezi 25-30 $\mu g.m^{-3}$. Nárůst koncentrací PM_{10} na venkovských stanicích v tomto období byl přisuzován především změnám v chování obyvatel menších měst a vesnic při topení. Ceny zemního plynu kontinuálně rostly a lidé se postupně vracejí k tradičním palivům jako dřevo či uhlí. Po roce 2007 registrujeme pokles ročních průměrných koncentrací k hodnotám těsně pod 20 $\mu g.m^{-3}$.

SPECIÁLNÍ MĚŘENÍ

Kromě pravidelných měření v rámci SIS byla v historii OBK realizována celá řada speciálních měření a kampaní. První vlaštovkou byla doktorská práce R. Krejčího, kterou vedl světoznámý odborník E. Swietlicky. Vzorky jemného aerosolu byly odebírány od prosince 1993 do ledna 1995 na polykarbonátové filtry, analýzy PIXIE byly realizovány na Univerzitě v Lundu.

V rámci programu EMEP se OBK účastnila na řadě intenzivních monitorovacích kampaní, zaměřených na atmosférické aerosoly. V období září 2002 – červen 2003 byl vždy jeden týden v měsíc vzorkován EC a OC s tím, že analýzy byly realizovány v laboratořích NILU v Kjelleru (Norsko). Obdobná kampaň proběhla i v období 2006-2007 s tím, že vzorky byly odebírány denně v letní (červen 2006) i zimní (leden 2007) části. Nejrozsáhlejší pak byla účast OBK v kampani, jejíž letní část proběhla v září 2008

a zimní v březnu 2009. Zařazena v ní již byla měření z rámci EUSAAR (velikostní distribuce, EC-OC), v laboratořích NILU byly analyzovány vzorky 14C a levoglukosanu a 21.3.2009 bylo provedeno letové měření vertikálního profilu PM nad stanicemi EMEP Košetice a Svratouch. Výsledky byly publikovány v (Váňa a kol., 2011).
V rámci projektu EUSAAR bylo v roce 2008 zahájeno měření velikostní distribuce částic, které je odborně i prakticky řízeno ÚVCHP AV ČR, nicméně cenné výsledky reprezentují OBK v programu EMEP.

Pravidelné měření EC-OC v rámci projektu EUSAAR a následně ACTRIS je na OBK realizováno od února 2009. Odběry jsou realizovány každý šestý den ve frakci $PM_{2,5}$ na 2 quartz-fibre filtrech. Od října 2011 (ACTRIS) je vzorkování prováděno za denuderem, který zachycuje organické páry. Vzorky jsou analyzovány v Centrálních laboratořích ČHMÚ v Praze-Libuši za použití EC-OC Sunset Lab Dual Analyzer.

Tabulka 1. ukazuje, že průměrná roční koncentrace celkového uhlíku v $PM_{2,5}$ v období 2009-2011 byla 3,73 $\mu g.m^{-3}$ a přičemž odpovídající hodnota pro elementární uhlík byla 0,51 $\mu g.m^{-3}$, což představuje průměrný roční podíl 14% na TC. Roční chod koncentrací EC-OC reflektuje roční chod jejich emisí, tedy maxima v zimě a minima v létě. Roční variabilita podílu EC/TC není významná a pohybuje se mezi 12 to 15%.

Tabulka 1. Průměrné měsíční a sezónní koncentrace EC, OC a TC na Observatoři Košetice v letech 2009-2011.

	EC ($\mu g/m^3$)	OC ($\mu g/m^3$)	TC ($\mu g/m^3$)	EC/TC
Jaro	0.53	3.27	3.80	0.14
Léto	0.27	1.86	2.13	0.13
podzim	0.58	3.22	3.80	0.15
zima	0.76	5.44	6.20	0.12
celek	0.51	3.22	3.73	0.14

VÝHLEDY DO BUDOUCNA

V rámci projektu CzechGlobe byly v roce 2012 pořízeny přístroje na měření optických vlastností atmosférických aerosolů. Měření rozptylu a absorpce slunečního záření na atmosférických aerosolech je první svého druhu v České republice a přinese nové poznatky do výzkumu vlivu aerosolů na změnu klimatu. Rozšíří spektrum měření na OBK, požadované na stanici EMEP LEVEL 2 a umožní se zapojit od části projektu ACTRIS, specializované na tuto problematiku.

LITERATURA

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

Cavalli, F., J., Putaud, J-P. (2011). The EUSAAR carbonaceous aerosol phenomenology. Presentation on EUSAAR Symposium, Grenoble

Váňa, M., Holoubek, I., et al. 2007. Košetice Observatory – 20 years. Praha: ČHMÚ. ISBN 978-8 86690 46-9

Váňa, M., Svobodová, J., Roubal, Z., Fory, T., Hladík, M., Hadinger, J. 2011. Letová měření PM nad stanicemi EMEP a ostravskou aglomerací během intenzivní kampaně EMEP-EUSAAR-EUCARI. In: Ovzduší 2011, sborník konference. p. 110-114. ISBN 978-80-210-5450-9

STATISTICAL EVALUATION OF NEW PARTICLES FORMATION EVENTS AT KOŠETICE STATION

Naděžda ZÍKOVÁ[1,2] and Vladimír ŽDÍMAL[1]

[1]Department of Aerosol and Laser Studies, Institute of Chemical Process Fundamentals of the AS CR
[2]Department of Meteorology and Environment Protection, Charles University in Prague

zikova@icpf.cas.cz

Keywords: nucleation, number size distribution, SMPS

INTRODUCTION

Atmospheric aerosols have been studied extensively due to the confirmed influence of aerosols on global climate, aerosol – clouds interactions, atmospheric visibility, human health etc. (Kerminen et al., 2005; IPCC, 2007; Wichmann et al., 2000). However, the uncertainties connected to the effects of aerosols on phenomena in the atmosphere are considerable – there are various sources of aerosol particles, having different chemical compositions and particle size distributions (PSD). Concerning changes of PSD, the most important processes are new particle formation events (NPF).

A NPF event, sometimes called a nucleation event, is characterized by a formation of ultrafine particles in the size range between 3 and 25 nm. The result of the NPF event is a new mode in the PSD. The formation of particles and their further growth by condensation and/or coagulation are key processes influencing the dynamics of the atmospheric aerosol PSD (Kulmala et al. 2001).

In this work, we present a basic statistical evaluation of NPF at Košetice background station in the region of middle Europe.

METHODS

The evaluated data were collected during the first two years of measurements (2008 - 2010) at Košetice observatory, located in the Czech Highlands (49°35'N, 15°05'E, altitude 534 m a.s.l.). The observatory is a rural background meteorological station operated by the Czech Hydrometeorological Institute, and is a part of the national professional meteorological measurement network, specialized in the environmental quality monitoring. In 2008, the observatory became a part of the EUSAAR network and was equipped by an IfT-SMPS (Scanning Mobility Particle Sizer) provided by the Leibnitz Institute for Tropospheric Research (IfT) in Leipzig.

The SMPS samples every 5 minutes over the mobility size range from about 10 nm to 900 nm. Data in 5 minutes time resolution have been processed according to the EUSAAR standards into one-hour arithmetic means of particle number concentration.

The evaluation is based on the NPF classification according to Dal Masso et al. (2005). The decision path is shown in Fig. 1.

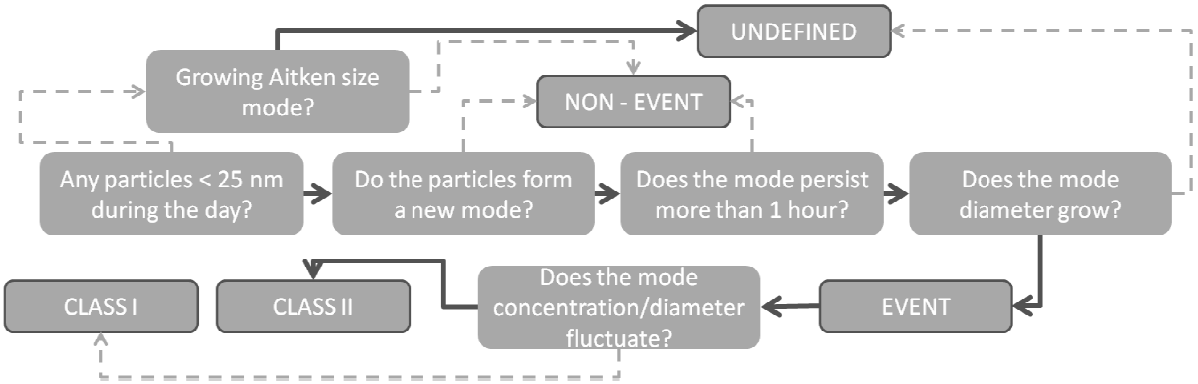


Fig. 1 Decision path used in NPF event characterization. Derived from Dal Masso et al., 2005. Thick lines denote "Yes", dashed lines "No

RESULTS

The contribution of accumulation mode changes only between 40 and 70 % of the total particle number, with quite well expressed maximum between October and March (Fig. 2). Similar maximum can be observed in the largest particles' concentrations. Greater variability has been found in the contribution of the nucleation mode particles. During the colder half of the year, the nucleation mode represents only about 20 % of the total number, whereas during the warmer half of the year, the ratio reaches up to 70%. It is an influence of NPF events that take place only rarely in winter.

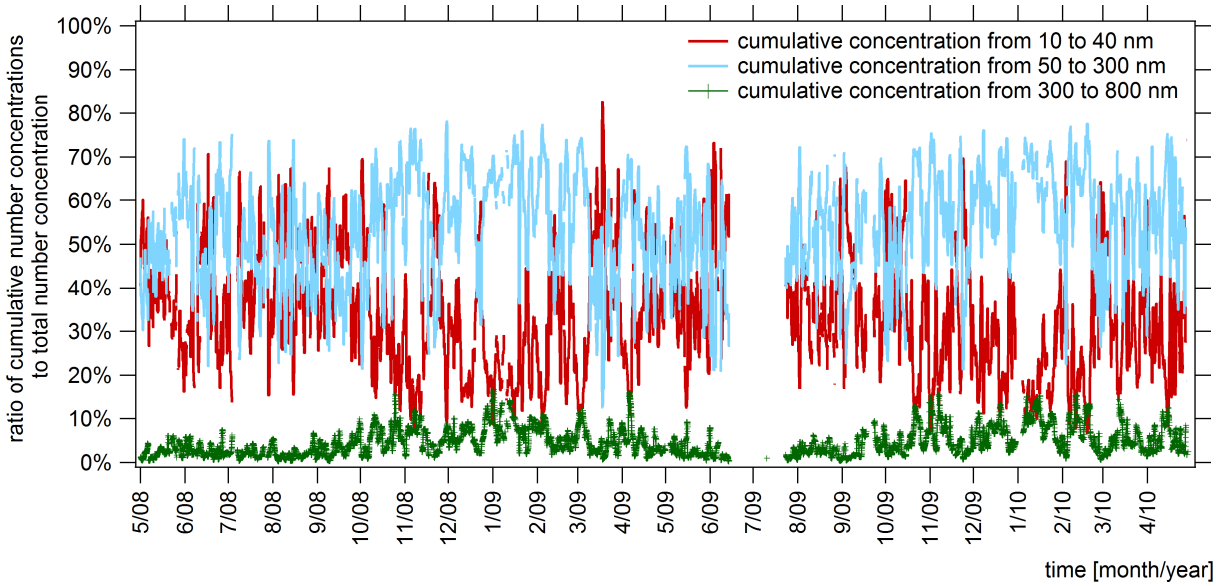


Fig. 2 Cumulative concentrations for particles smaller than 40 nm, between 50 nm and 300 nm, and particles larger than 300 nm in diameter, compared to the total particle number concentrations. The hourly means were replaced with daily medians for a better readibility.

The average annual cycle of NPF events (Fig. 3) has two maxima, the first in April and the second between July and September. The main minimum is located in the colder part of the year. The Non-event days follow an inverse annual cycle; Undefined days are spread more evenly over the year.

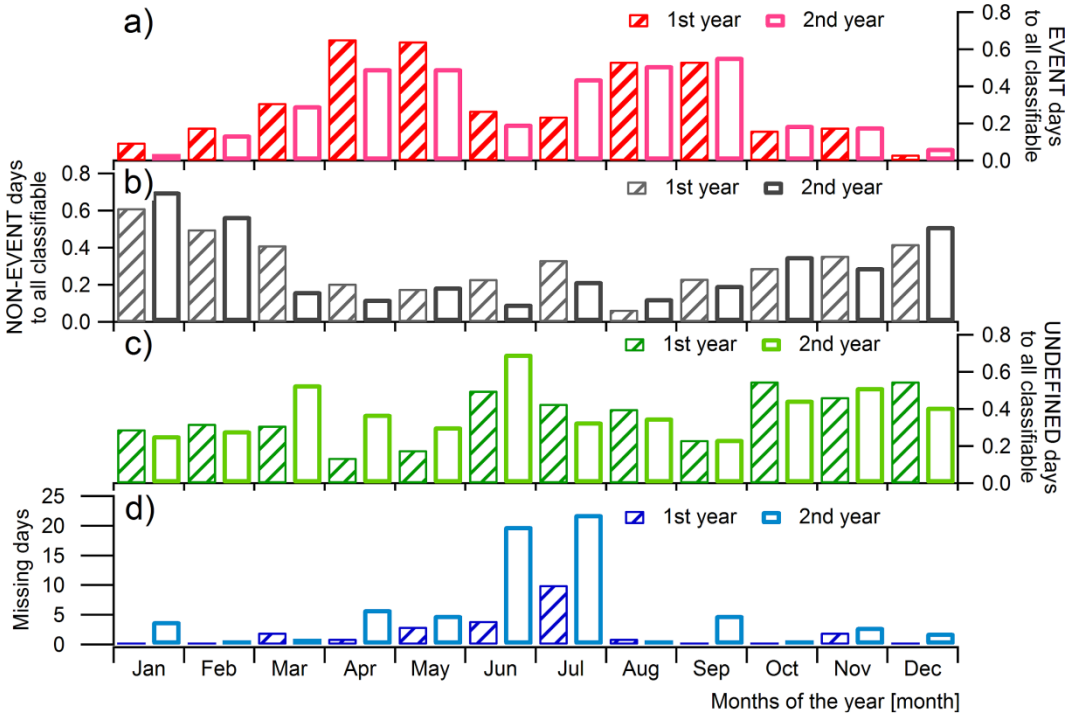


Fig. 3 Summary of frequencies of NPF events during the two years. a) Event days to all classifiable days. b) Non-event days to all classifiable days. c) Undefined days to all classifiable days. d) Missing days

The results were compared to the results of Hyytiala station, background station with long-term NPF definition time series (Dal Masso et al., 2005). Results of the two stations are surprisingly similar (Tab. 1), although geographical position of the measurement sites and also measurement period (1996 to 2003 in Hyytiala, 2008 to 2010 in Košetice) differ within the stations.

	Event	Non-event	Undefined
Košetice	31.0	34.4	34.7
Hyytiala	24.2	29.3	37.3

Tab. 1 Comparison of NPF event frequencies at Košetice observatory and Hyytiala station. Hyytiala data derived from Dal Masso et al., 2005.

CONCLUSIONS

Analysis of NPF event frequencies according to Dal Masso et al., 2005 was done on SMPS data from Košetice observatory, collected between 5/2008 and 4/2010. Clear annual cycle of NPF events was found. The annual cycle has two maxima, in April and between July and September. Main minimum is located in the colder part of the year. Non-event days follow an inverse annual cycle (maximum in winter, minimum from spring to summer). Undefined days are approximately evenly spread over the year.

Variability between the two years is not high, especially ratio of NPF events to all classifiable days varies only by several percents between the two years.

Results from Košetice station are very similar to those from Hyytiala station (Finland), despite different geographical location and different time periods.

ACKNOWLEDGEMETS

We thank to the projects CSF No. P209/11/1342 and SVV-2012-265308 for financial support, and Dr. Milan Váňa and his colleagues from Košetice Observatory for a valuable cooperation.

LITERATURE

Dal Maso M., Kulmala M., Riipinen I., Wagner R., Hussein T., Aalto P. P., Lehtinen, K. E. J., Formation and growth of fresh atmospheric aerosols: eight years of aerosol size distribution data from SMEAR II, Hyytiälä, Finland, Boreal Environment Research 10(5), 323-336, (2005).

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

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

Kulmala M., dal Maso M., Makela J. M., Pirjola L., Vakeva M., Aalto P., Miikkulainen P., Hameri K. and O'Dowd C. D., On the formation, growth and composition of nucleation mode particles, Tellus B, 53, 479–490, (2001).

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

KVALITA OVZDUŠÍ VE VNITŘNÍM PROSTŘEDÍ KNIHOVEN A ARCHIVŮ

Ludmila MAŠKOVÁ[1,2], Jiří SMOLÍK[1]

[1]Ústav chemických procesů AV ČR, v.v.i., Praha, maskova@icpf.cas.cz
[2]Univerzita Karlova v Praze, Přírodovědecké fakulta, Praha

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

SUMMARY

Particulate matter (PM) and gaseous pollutants in museums, libraries and archives can be harmful for materials stored there. The study includes indoor/outdoor monitoring of air quality in 4 archives, which representing different outdoor environments: Zlatá Koruna (rural), Třeboň (small city with seasonal tourism), Osek (industrial area), and Prague (large city with traffic). The aim of this study is to investigate concentrations and sources of airborne PM and gaseous pollutants in the indoor environment of the archives, and to establish the relationship between the indoor and outdoor environment. In 2012 the measurements take place at Zlatá Koruna and Třeboň and in 2013 at Osek and Prague. The results indicated outdoor air as the most probable source of particles in the indoor environment of archives at Zlatá Koruna and Třeboň. The penetration of particles at Třeboň was higher than at Zlatá Koruna. These results were confirmed by measurements of ventilation rate, which was at Třeboň almost ten times higher than at Zlatá Koruna.

ÚVOD

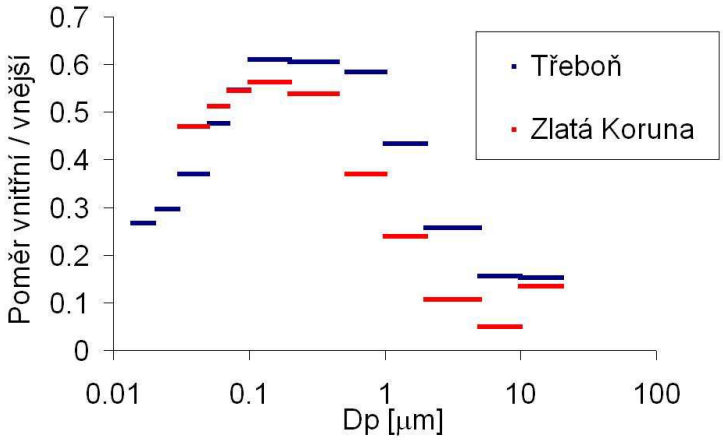
Znečištění vnitřního ovzduší výstavních sálů představuje závažné riziko pro zde uložené umělecké předměty. Částice primárně znečišťují povrchy předmětů, ale hrubší částice bývají abrasivní a při manipulaci mohou napomáhat mechanickým poškozením. Jemné částice pak mohou být acidické nebo alkalické povahy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

MĚŘENÍ

Tento projekt zahrnuje monitoring kvality ovzduší ve vnitřním a vnějším prostředí ve čtyřech vybraných lokalitách, kterými jsou depozitář Jihočeské knihovny na Zlaté Koruně, Statní oblastní archiv Třeboň, knihovna v klášteru Osek a Národní archiv v Praze. Tyto lokality reprezentuji jednotlivá venkovní prostředí: malá obec, malé město s turistickou sezonou, průmyslová oblast a velké město s dopravním zatížením. V roce 2012 probíhá měření v archivech na Zlaté Koruně a v Třeboni a v roce 2013 v Oseku a Praze. V tomto roce proběhly tři intenzivní měřící kampaně v různých ročních obdobích v archivech na Zlaté Koruně a v Třeboni, v průběhu kterých byly sledovány distribuce početní a hmotnostní koncentrace částic ve vnitřním a vnějším prostředí a jejich chemické složení. Zároveň zde probíhá dlouhodobé měření koncentrací plynných polutantů (NO_2, SO_2, O_3, NH_3, HNO_3, kyseliny mravenčí a octová) a celkové korozivity prostředí. Archiv v Třeboni se nachází přímo u rušné silnice, není vybaven žádným topným ani ventilačním systémem a okna jsou pouze jednoduchá. Depozitář na Zlaté Koruně se nachází v malé obci, je vybaven topením a dvojitými okny.

VÝSLEDKY

Výsledky ukázaly na obou sledovaných místech absenci významnějšího vnitřního zdroje částic. Koncentrace ve vnitřním prostředí tak byly určovány především penetrací částic z vnějšího ovzduší. Z obrázku 1 je patrné, že nejsnadněji z vnějšího do vnitřního prostředí pronikaly částice o velikosti 0,1-1 μm. Menší částice byly silně ovlivněny depozicí pomocí difúze, větší pomocí sedimentace. Z obrázku je dále zřejmé, že dle očekávání v Třeboni byla penetrace vyšší než na Zlaté Koruně. Tyto výsledky byly potvrzeny i pomocí měření ventilační rychlosti. Ta se ukázala v Třeboni téměř desetkrát vyšší než na Zlaté Koruně.



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

ZÁVĚRY

Cílem projektu je vytvořit metodiku hodnoceni vlivu kvality ovzduší na archivní fondy za účelem snížení škod, které jsou způsobeny nepříznivými vlivy prostředí. Projekt zahrnuje monitoring částic a plynných polutantů ve vnitřním a vnějším prostředí ve čtyřech vybraných archivech, které reprezentují různá venkovní prostředí. Kromě charakterizace vnitřního ovzduší jsou zkoumány negativní vlivy znečištěného prostředí na archivní materiály, a to prostřednictvím porovnaní stavu totožných inkunábulí z vybraných lokalit a zároveň studiem vlivu částic deponovaných na papír. Na základě výsledků budou vypracována opatřeni a doporučeni ke snížení negativních vlivů prostředí na archiválie.

PODĚKOVÁNÍ

Tento projekt je podporován grantem Ministerstva kultury DF11P01OVV020.

LITERATURA

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

NANOPARTICLE FORMATION BY THERMAL DECOMPOSITION AND OXIDATION OF MANGANESE(II) ACETYLACETONATE

Pavel MORAVEC[1], Jiří SMOLÍK[1], Snejana BAKARDJIEVA[2], Valeri V. LEVDANSKY[3]

[1]Institute of Chemical Process Fundamentals AS CR, v.v.i., Rozvojová 135, Prague, 16502, Czech Republic, Moravec@icpf.cas.cz
[2]Institute of Inorganic Chemistry AS CR, v.v.i., Husinec Řež 1001, 25068, Czech Republic, Bakardjieva@uach.cz
[3]Heat and Mass Transfer Institute NASB, 15. P. Brovka str., Minsk, 220072, Belarus, vlev5@yahoo.com

Keywords: Nanoparticle generation, metal organic CVD, hot wall tube reactor.

INTRODUCTION

Over the last decade, Mn and MnO_x nanoparticles has been extensively investigated due to their great importance in catalysis, electrochemistry, ion exchange materials, batteries and other areas (Si *et al.*, 2005; Han *et al.*, 2006). This work describes preliminary experiments producing manganese nanoparticles by metal organic chemical vapor deposition (MOCVD) using manganese(II) acetylacetonate (MnAA) as a precursor.

EXPERIMENTAL

Particles were synthesized in an externally heated tube flow reactor with i. d. 25 mm and the length of heated zone 1 m. Experiments were performed in an inert atmosphere using nitrogen as a carrier gas (pyrolysis) as well as in oxidizing atmosphere at 2 and 10 vol. % of oxygen in the reaction mixture (oxidation) see Fig. 1.

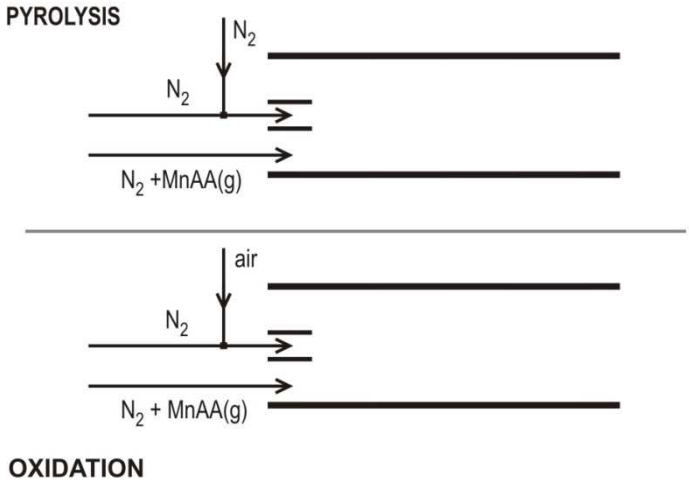


Fig. 1: Scheme of the inlet section arrangements for pyrolysis and oxidation of MnAA.

Particle production and their characteristics were studied in dependence on reactor temperature (T_R: 500 – 1000 °C), precursor vapor pressure (P_{MnAA}: 0.82 – 5.47 Pa), oxygen concentration (c_O: 0, 2 a 10 vol. %), and reactor flow rate (Q_R: 600 – 1000 cm^3/min). P_{MnAA} was controlled by the variation of the

saturator temperature (T_S) and it was calculated on the basis of experimental data of Götze *et al*. (1970) from the equation:

$$P_{MnAA}(Pa) = 133.322 \times 10^{\left[8.9661 - \frac{4612.6}{T_S(K)}\right]} \quad . \qquad (1)$$

The particle production was monitored by scanning mobility particle sizer (SMPS, TSI model 3936) and samples for particle characterization were deposited onto TEM grids using nanometer aerosol sampler (NAS, TSI model 3089) and on Sterlitech Ag filters. Particle morphology was studied by high resolution transmission electron microscopy (HRTEM, *JEOL 3010*), crystallinity by selected area electron diffraction (SAED), X-ray diffraction (XRD, *PANalytical X'PertPRO*) and by HRTEM, and chemical composition by energy dispersive spectrometry (EDS, *INCA/Oxford*) connected to HRTEM and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS, *ADES-400, VG Scientific*).

RESULTS

Particle production

The SMPS monitoring showed that generation of particles depends in particular on precursor concentration and also on the chemistry of precursor decomposition. Number concentration and mean particle size increase with increasing P_{MnAA} (T_S), see Fig. 2, and more and larger particles/clusters are generated by pyrolysis than by oxidation (Fig. 3). Number concentration also slightly increases with T_R and Q_R, while mean particle size decreases. Examples of the influence of T_S, T_R and c_O are shown in Fig. 2 and Fig. 3.

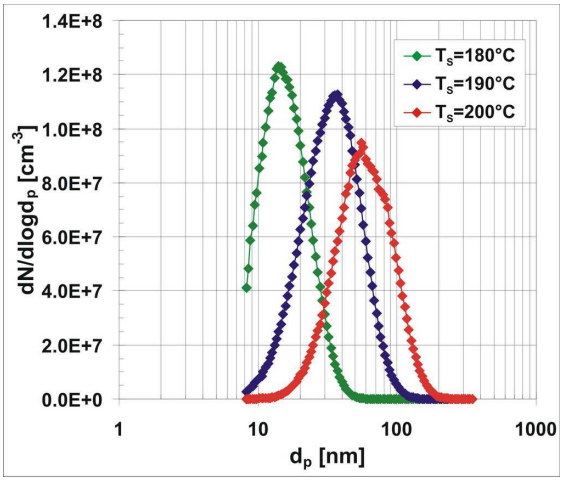


Fig. 2 Influence of T_S on PSD's at T_R=900 °C, Q_R=800 cm^3/min, c_O=0, PYROLYSIS.

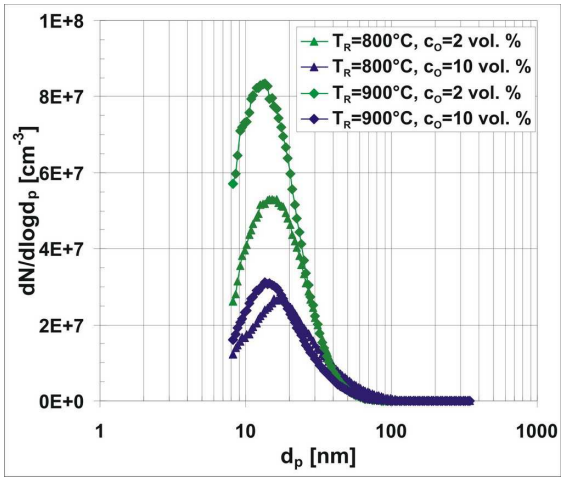


Fig. 3Influence of T_R and c_O on PSD's at P_{MnAA}=3.50 Pa, Q_R=800 cm^3/min, OXIDATION.

Particle characterization

Experimental conditions of the samples for particle characterization are shown in Table 1.

Table 1 Process parameters of the MnAA samples and crystalline structures detected by SAED [#], and/or HRTEM [&].

Sample No.	T_R [°C]	P_{CoAA} [Pa]	Q_R [cm^3/min]	c_O [vol. %]	Carrier gas/reagent	Crystalline phases
MnAA6	900	0.82	800	0	N_2	n.i.[&]
MnAA9	1000	2.20	800	0	N_2	**Mn[&],** Mn_2O_3[&]
MnAA11	600	2.20	800	10	N_2/O_2	n.a.[#,&]
MnAA13	800	2.20	800	10	N_2/O_2	n.a.[#,&]
MnAA15	800	3.05	800	2	N_2/O_2	n.a.[#,&]
MnAA17	900	5.47	800	10	N_2/O_2	n.a.[#,&]

Morphology

Pyrolysis: Particles were typically agglomerated into clusters with primary particle size between 5 and 10 nm, and with clusters size increasing with increasing P_{MnAA}. An example of generated particles is shown in Fig. 4.

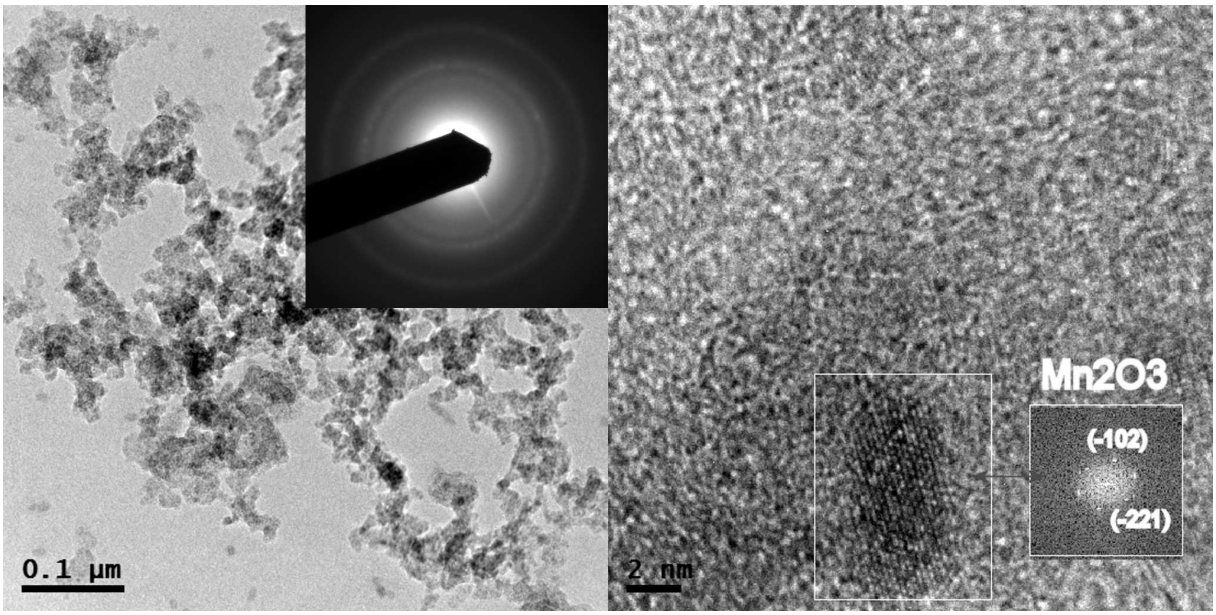


Fig. 4 HRTEM images and SAED pattern of the sample MnAA9, T_R=1000 °C, Q_R=800 cm^3/min, P_{MnAA}=2.20 Pa, c_O=0.

Oxidation: Mixture of spherical and facetted particles. Size of spherical particles varied between 10 and 30 nm, facetted particles were larger, 20 – 50 nm. Both spherical and facetted particles were partially agglomerated. Portion of facetted particles increases with increasing T_R and c_O. An example of particles is shown in Fig. 5.

Crystallinity and composition

Particles prepared by pyrolysis were XRD amorphous and SAED patterns were rather week. HRTEM images detected lattice fringes in the cores of particles, which were mostly indexed as cubic Mn (an example is shown in Fig. 4).

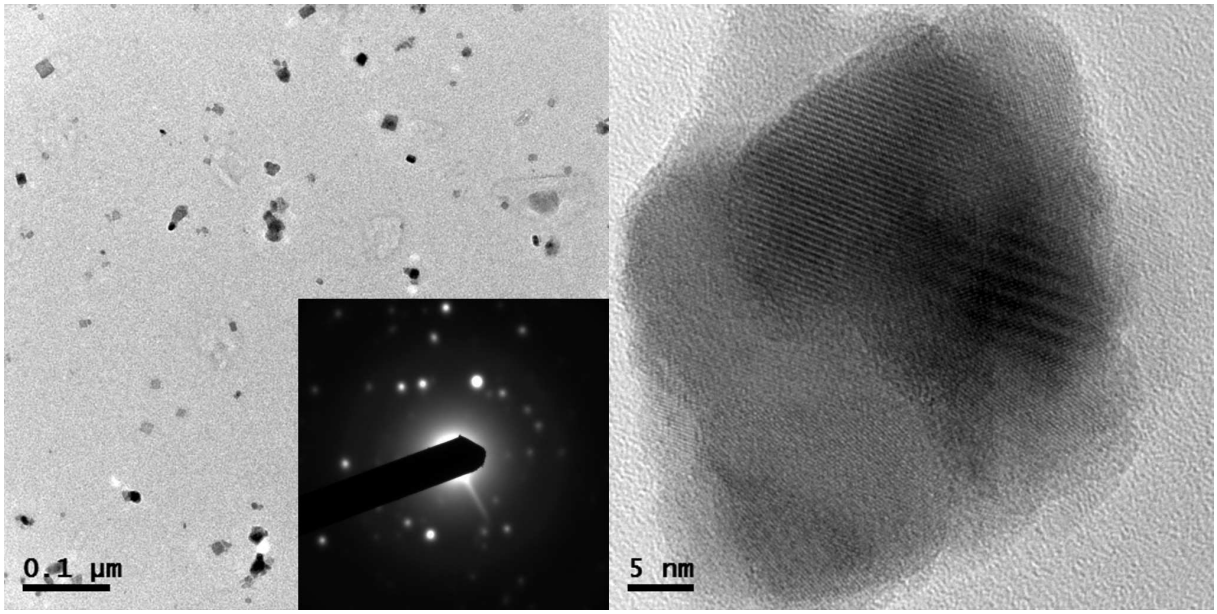


Fig. 5 HRTEM images and SAED pattern of the sample MnAA17. T_R=900 °C, Q_R=800 cm^3/min, P_{MnAA}=5.47 Pa, c_O=10 vol. %.

Particles produced by oxidation, were much more crystalline. Electron diffraction patterns consist of spots, which are difficult to index, and lattice fringes were visible through the whole size of particles (Fig. 5). EDS analysis discovered Mn, O and C in the samples with much higher oxygen concentration in the particles prepared by oxidation. XPS analysis of the 5 nm thick surface layer of the samples showed carbon present in bonds C-C, C-H and C-O and manganese in bonds Mn-O.

CONCLUSIONS

Mn/MnO_x nanoparticles were synthesized in an externally heated tube reactor by decomposition of MnAA in both inert and oxidative atmosphere. Size of primary particles varied in dependence on experimental conditions between 5 and 50 nm. We can suppose formation of Mn nanoparticles encapsulated in partially decomposed MnAA by pyrolysis and MnO_x nanoparticles by oxidation.

ACKNOWLEDGEMENTs

This work was supported by the Grant Agency of the Czech Republic under grants 104/07/1093, P503/11/2315 and P503/12/G147. XPS analyses were performed by Dr. Josef Zemek, Institute of Physics AS CR, v.v.i. and XRD analyses by Dr. Jaroslav Maixner, Institute of Chemical technology, Prague.

REFERENCES

Götze H.-J., Bloss K., Molketin H. (1970), *Zeitschrift Phys. Chem. Neue Folge*, **73**, 314-320.

Han Y.-F., Chen F., Zhong Z., Ramesh K., Chen L., Widjaja E. (2006) *J. Phys. Chem. B* **110**, 24450-24456.

Si P.Z., Brück E., Zhang Z.D., Tegus O., Zhang W.S., Buschow K.H.J., Klaasse, J.C.P. (2005) *Mater. Res. Bull.* **40**, 29-37.

PRVNÍ ZKUŠENOSTI S INHALACÍ NANOČÁSTIC MALÝMI ZVÍŘATY

Zbyněk VEČEŘA, Pavel MIKUŠKA

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

Klíčová slova: inhalační komora, inhalace, nanočástice, malá zvířata

SUMMARY

The first experiences with an inhalation chamber constructed for chronic exposure studies of small animals to nanoparticles under strictly controlled conditions in frames of the projects „Study of transport of inhalated nano-sized particles (Pb, Cd) and their allocation in organs“ and “Centre for studies on toxicity of nanoparticles“ are presented.

The inhalation chamber was build from a glass and stainless steel and makes possible long-term inhalation procedures with up to four discrete groups of mice (up to 40 individuals each) or rats population under controlled illumination, temperature, relative humidity and pressure. Doses up to $1x10^6$ particles/cm^3 and size (7.32-60 nm) of nano-sized particles were synthesized via aerosol route in a hot wall tube flow reactor using metal organic precursors.

The function of exposure system for whole body inhalation experiments was studied under real condition in period May to September 2012. No animals were used within this experiment.

ÚVOD

Cílená výroba nanomateriálů je skutečností a objekty, které mají nano velikost, jsou používány v běžném životě při mnoha aplikacích jako jsou například biomedicína, kosmetika, výroba potravin, výroba energie nebo elektronika. Ze zdravotního hlediska jsou nanočástice nebezpečné tím, že na rozdíl od částic větších než 100 nm mohou snáze při dýchání pronikat do plicních tkání a mohou tak způsobit jejich poškození, které může vyústit v chronické dýchací problémy. Je již nezpochybnitelné, že nanočástice, na rozdíl od částic které mají větší rozměr, zejména těch jejichž velikost je menší než 30 nm, jsou schopny přecházet po inhalaci do krevního řečiště. Při translokaci nanočástic do krevního oběhu mohou nanočástice vyvolávat alveolární zánětlivé procesy následně provázené kardiovaskulárními problémy.

V současné době existuje velké množství informací, které popisují interakce v systému nanočástice-buňka, které pocházejí většinou z *in vitro* experimentů. V přivážné většině experimentů byl poměr počtu nanočástic k počtu buněk vyšší než 1000:1. Tento poměr mnohonásobně převyšuje jakékoliv reálné podmínky, do kterých se daná buňka může dostat, a tak předvídání zdravotních rizik spojených s přítomností nanočástic v životním prostředí může být v nejlepším případě značně zkreslené. Přestože je zřejmé, že pouze *in vivo* experimenty nám mohou významným způsobem pomoci při vypracování metodiky hodnocení zdravotních rizik spojených s přítomností nanočástic v ovzduší, stále se nevěnuje *in vivo* experimentům náležitá pozornost.

Na pracovišti ÚIACH AV ČR v.v.i. jsou v této souvislosti řešeny projekty s názvy „Studie transportu inhalovaných nanočástic olova a kadmia a jejich alokace v orgánech“, a “Centrum pro studie toxicity nanočástic“ podporované Grantovou agenturou ČR, který souvisle navazuje na projekty Ministerstva pro životní prostředí ČR, „Stanovení chemických a toxikologických vlastností prachových částic a výzkum jejich vzniku“ a „Morfologie, chemická a toxikologická charakterizace pouličního prachu a suspendovaných prachových částic, včetně určení zdrojů původu“, které jsme v nedávné době řešili s partnery z akademické a privátní sféry.

EXPERIMENTY

V rámci projektu „Studie transportu inhalovaných nanočástic olova a kadmia a jejich alokace v orgánech“ byla zkonstruována specielní inhalační komora (Obr. 1a, b), která je zhotovena ze skla a nerezového materiálu, umožňující provádět dlouhodobé inhalační pokusy s nanočásticemi na malých experimentálních zvířatech (myši a krysy). Uvnitř inhalační komory jsou čtyři klece, ve kterých se nacházejí populace malých zvířat. Inhalační komora je konstruována tak, že umožňuje provádět pokusy na vzorku až 240 myší, případně 80 krysách. Ve třech klecích se nacházejí zvířata, která jsou exponována různými koncentracemi nanočástic, a to v rozmezí 1 - 50 x 10^5 částic/cm^3. Ve čtvrté kleci je kontrolní skupina zvířat bez expozice částicemi. Vhodnými podmínkami při generování nanočástic je možné měnit jak velikost částic, tak také jejich složení, koncentraci a morfologické vlastnosti nanočástic. Koncentrace nanočástic je kontinuelně kontrolována. Pokusy jsou prováděny za světelných a teplotních podmínek, které jsou optimální pro daná zvířata. Prostor klecí je nepřetržitě monitorován kamerovým systémem a v klecích je udržována optimální vlhkost, teplota (Obr. 2) a optimální proudění vzduchu. Všechna data (koncentrace a velikost nanočástic, teplota, vlhkost, intenzita osvětlení, ventilace a pohybová aktivita inhalovaných objektů) jsou zaznamenávána a ukládána. Inhalační komora je konstruována tak, že umožňuje provádět dlouhodobé až 90 denní inhalační pokusy. Celý experiment probíhá za podmínek předběžné opatrnosti, tzn. že celý systém je vzduchotěsný a s okolím je spojen přes specielní HEPA filtry, které zamezují pronikání nanočástic mimo inhalační komoru.

Komora byla testována nanočásticemi oxidů Mn. Při testování byly použity nanočástice o koncentraci 1×10^5 částic /cm^3 a velikosti (10-60 nm) (Obr. 3), které byly připraveny rozkladem par organického prekurzoru (acetylacetonátu manganatého) v reaktoru při teplotě 750 °C v přítomností 30 obj.% kyslíku. Páry acetylacetonátu manganatého byly generovány z jeho práškové formy před reaktorem při teplotě 160 °C v proudu dusíku (čistota 5.0, 0.5 l/min). Celkový průtok plynů reaktorem byl 2 l/min. Za reaktorem se do proudu takto připravených nanočástic přidával vzduch (1 l/min). Produkované nanočástice o koncentraci cca 2×10^7 částic/cm^3 byly dodatečne ředěny filtrovaným vzduchem (60 l/min) při teplotě 21 °C s relativní vlkostí 55-65% na koncentraci 1×10^5 částic/cm^3 .

Koncentrace nanočástic a jejich velikostní distribuce byly meřeny pomocí SMPS (model 3936L72, TSI). Při experimentu, který probíhal od května do září 2012, nebyla použita zvířata.

VÝSLEDKY A DISKUSE

Detailní výsledky experimentu budou prezentovány během konference.

ZÁVĚR

Celý projekt probíhal v těsné spolupráci tří ústavů Akademie věd České republiky: Ústavu analytické chemie Brno, Ústavu chemických procesů Praha a Ústavu živočišné fysiologie a genetiky Brno. Bylo potvrzeno že inhalační aparatura je vhodná pro „whole body“ dlouhodobé experimenty s malými zvířaty.

PODĚKOVÁNÍ

Tato práce byla podporována grantem GA ČR č. P503/11/2315 a č. P503/12/G147 a výzkumným záměrem Ústavu analytické chemie AV ČR, v.v.i., č. RVO: 68081715.

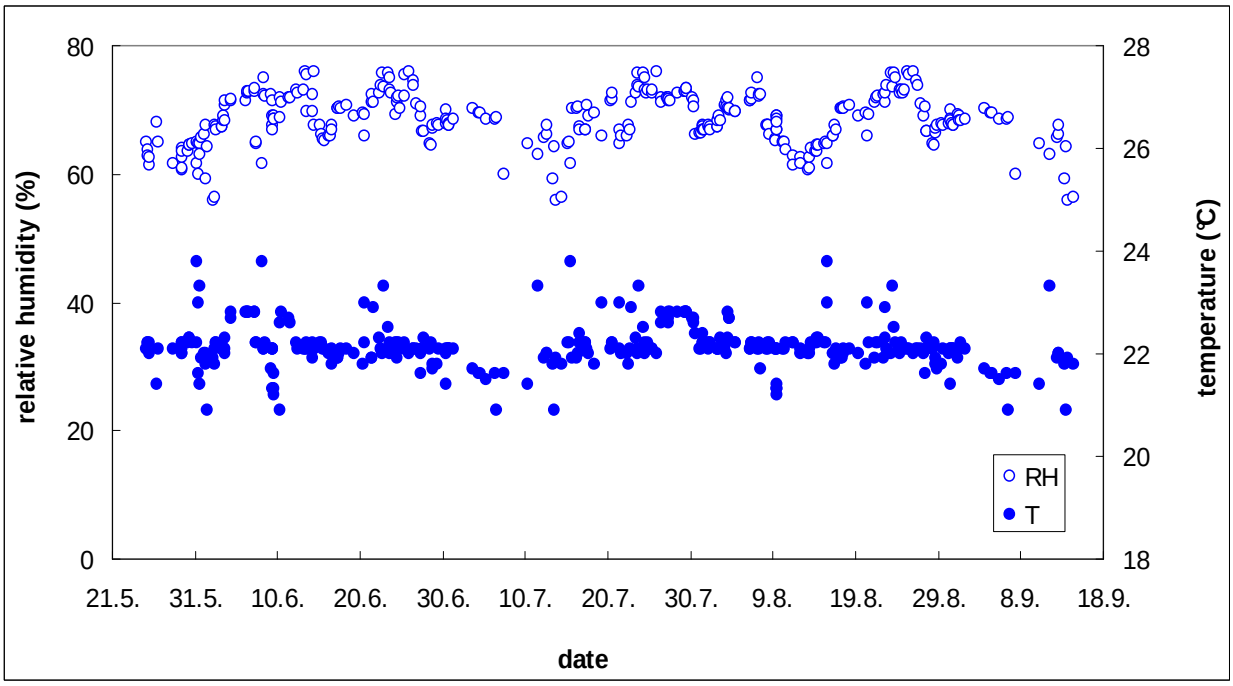
LITERATURA

Večeřa Z., Mikuška P., Nanočástice a jejich zdravotní rizika, *Vesmír* 90, 718, (2011).

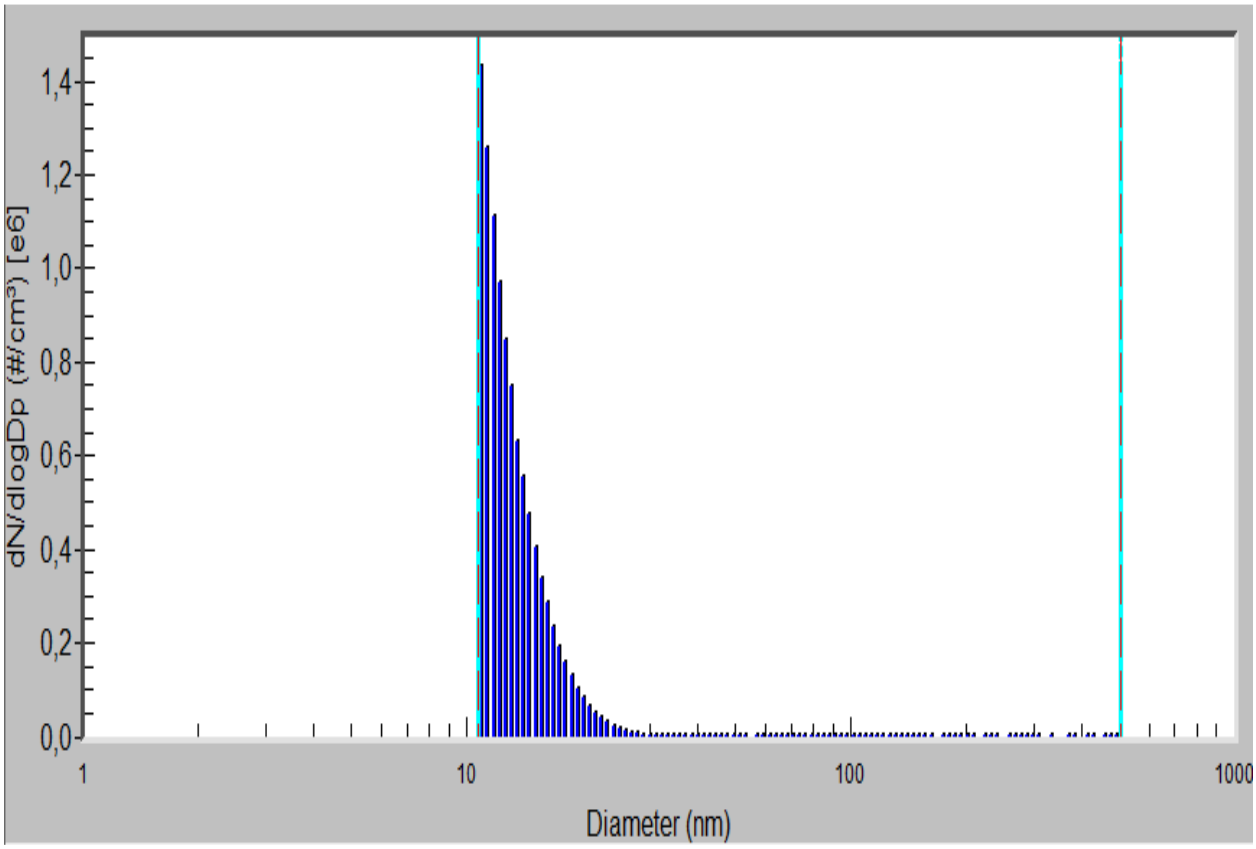
Obrázek 1. a Inhalační komora

Obrázek 1. b Inhalační komora

Obrázek 2. Změny teploty a relativní vlhkosti v inhalační kleci v průběhu čtyřměsíčního experimentu



Obrázek 3. Velikostní distribuce připravených nanočástic



MEASUREMENT OF FIBER DEPOSITION IN A MODEL OF HUMAN LUNGS

František LÍZAL[1], Miloslav BĚLKA[1], Šárka VALÁŠKOVÁ[1,2], Jan JEDELSKÝ[1], Miroslav JÍCHA[1]

[1]Energetický ústav, Fakulta strojního inženýrství, Vysoké učení technické v Brně, lizal@fme.vutbr.cz
[2]Farmaceutická fakulta, Veterinární a farmaceutická univerzita Brno, F10134@vfu.cz

Keywords: fiber aerosol, aerosol deposition, lung deposition, deposition fraction

INTRODUCTION

Harmful effects of asbestos inhalation are known since 1930s. The use of asbestos was phased out since 1980s and definitely banned in 2005. Asbestos were substituted by man-made vitreous fibers (MMVFs). However, potential toxicity of MMVFs is the object of research in recent years (Cavallo, et al. 2004). Glass wool fibers were used in this study for in vitro measurement of deposition in a model of human lungs.

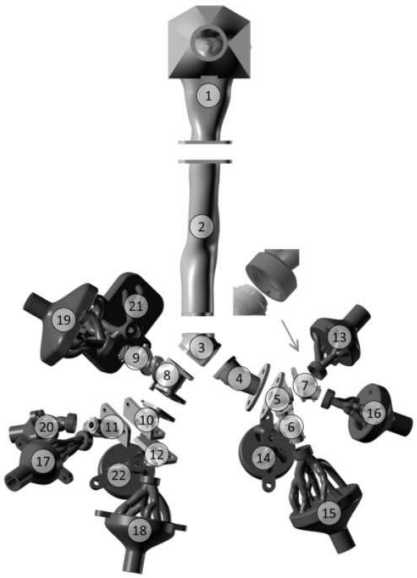


Fig. 1 The realistic segmented model of human lungs

EXPERIMENTS AND METHODS

Standard insulating glass wool was crushed using hydraulic press and thus produced wool fragments (polydisperse fibers) were mixed with glass beads. A fiber classification system described in (Wang, et al. 2005) was used to select monodisperse fibers with diameter of 1 µm and length 10 µm from the mixture. The density of glass fibers was 2.56 g/cm^3. A scheme of the experimental setup is in figure 2. The classified fibrous aerosol was mixed with air in a dilutor to achieve desired inspiratory flowrates (15, 30 and 50 L/min). The model of lungs (figure 1) was exposed to fibers for 4 hours. Non-depositing fibers were collected on output filters.

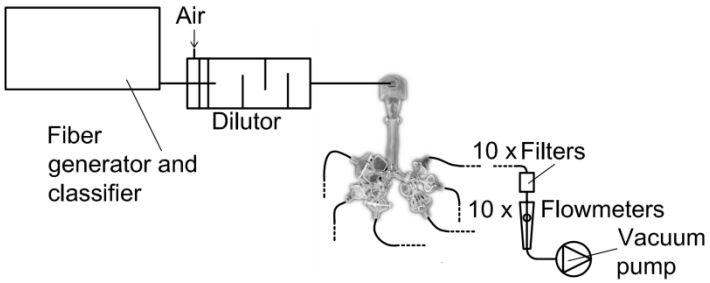


Fig. 2: A scheme of the experimental setup.

The model was disassembled into segments after the exposure. Subsequently each segment was put into a beaker with isopropanol and sonicated for 1 minute to release the fibers. Isopropanol was then filtrated through Millipore AA membrane filters, which were rendered transparent using acetone vapors. Output filters were processed identically.

Numbers of deposited fibers on output filters were counted automatically using novel in-house software. Filters created by rinsing of model segments had to be counted manually due to presence of non-fibrous objects which made automatic counting impossible.

RESULTS

Fiber counts were converted to a *deposition fraction* (figure 3), which is defined as a ratio of the number of fibers deposited in a given segment to the number of fibers entering the model. Deposition fraction in a model is low, as the low momentum fibers orient themselves in the direction of the flow, and therefore fibers can easily penetrate through the upper and tracheobronchial airways.

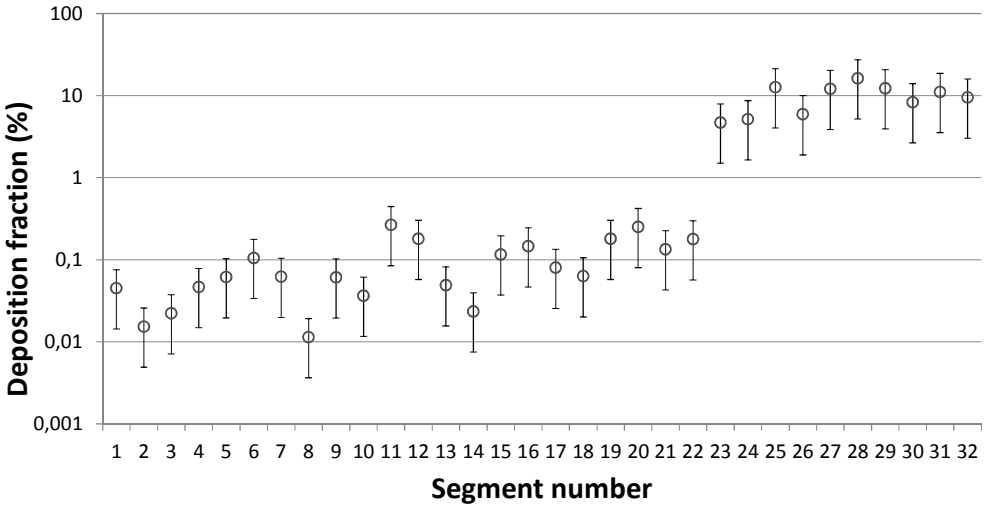


Fig. 3: Deposition efficiency of the model segments.

CONCLUSIONS

Low deposition fraction of glass fibers in a model of lungs confirmed concerns that glass fibers can deposit in lower airways and hence potentially cause health problems. However actual toxicity of MMVFs depends on various factors, such as fissility, chemical reactivity, or body immune reaction and therefore is a subject of continuing research.

ACKNOWLEDGEMENT

The authors are grateful to Philip K. Hopke from CARES, Clarkson University, NY, USA for his support and kind help. This work was supported by Czech Grant Agency under the grant GA P105/11/1339, by the COST Action 0806 project OC10052 and by the project FSI-S-11-6.

LITERATURE

Cavallo, D., Campopiano, A., Cardinali, G., Casciardi, S., De Simone, P., Kovacs, D., Perniconi, B., Spagnoli, G., Ursini, C. L. and Fanizza, C. 'Cytotoxic and Oxidative Effects Induced by Man-Made Vitreous Fibers (MMVFs) in a Human Mesothelial Cell Line', *Toxicology,* 201, no. 1-3, 219-229, (2004).

Wang, Z. C., Hopke, P. K., Baron, P. A., Ahmadi, G., Cheng, Y. S., Deye, G. and Su, W. C. 'Fiber Classification and the Influence of Average Air Humidity', *Aerosol Science and Technology*, 39, no. 11, 1056-1063, (2005).

DYNAMIKA AEROSOLŮ - MATEMATICKÁ FORMULACE, NUMERICKÉ ŘEŠENÍ

Jan PUŠMAN[1], Vladimír ŽDÍMAL[1]

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

Klíčová slova: Dynamika aerosolů, rozdělení velikosti, GDE, CFD, DQMOM, OpenFOAM

SUMMARY

Mathematical and computer modeling of aerosols is used in a wide range of applications including atmospheric physics and chemistry, environmental protection, nuclear safety and industrial applications such as the production of nanomaterials. The aim of this work is twofold. We present a closer look at some aspects of mathematical modeling of aerosols as sub-discipline of continuum mechanics. We provide an overview of common methods and we discuss limitations on their applicability. The long-term goal of authors is to create a new solver of aerosol dynamics based on OpenFOAM platform. A mathematical formulation of the problem is given in terms of Navier-Stokes-Fourier system coupled with evolutionary equation governing aerosol size distribution. Trial numerical simulations in a 2D channel were performed under physically simplified conditions.

ÚVOD

Matematické a počítačové modelování aerosolů nachází uplatnění v širokém spektru aplikací od atmosférické fyziky a chemie, ochranu životního prostředí přes jadernou bezpečnost po průmyslové aplikace jako je např. produkce nanomateriálů. Následující příspěvek sleduje dva cíle. Prezentovat aerosolové veřejnosti bližší aspekty matematického modelování aerosolů jako subdisciplíny mechaniky kontinua. Uvádíme přehled užívaných metod a diskutujeme jejich použitelnost vzhledem k oblasti využití, výpočetní náročnosti a možnosti dalších modifikací. Dlouhodobějším cílem autorů je vytvoření nového řešiče dynamiky aerosolu na platformě OpenFOAM. OpenFOAM je volně šiřitelný (ve smyslu všeobecné veřejné licence GNU) soubor CFD knihoven napsaných v jazyce C++. Toto řešení plně implementuje myšlenky objektově orientovaného programování a umožňuje pracovat s vysokoúrovňovou syntaxí kódu, která je velmi blízko konvenční notaci parciálních diferenciálních rovnic (Weller a kol., 1998).

FORMULACE ÚLOHY

Výchozím bodem našeho popisu jsou bilance hmoty, energie a hybnosti. Ústřední roli v matematickém popisu chování dispergované fáze hraje obecná dynamická rovnice (General Dynamic Equation, GDE) (Friedlander, 1997). Matematická formulace kompletní úlohy uvažuje nestlačitelný Navierův-Stokesův-Fourierův systém svázaný s evoluční rovnicí (1) řídící vývoj velikostního rozdělení aerosolů a zahrnuje popis fyzikálně chemických procesů koagulace, kondenzace, vypařování a nukleace.

V posledních čtyřiceti letech byla vyvinuta a dále rozvíjena řada přístupů k řešení (1). Mezi nejrozšířenější patří metoda Gelbardova a Seinfeldova (Gelbard a kol., 1980) spolu s Metodou momentů (Hulburt, 1964). Velmi populární se stala také Modální metoda (Whitby, 1997). Některé omezující předpoklady předchozích metod odstraňuje metoda QMOM (Quadrature Method of Moments) (McGraw, 1997). Tento přístup byl autory Marchisiem a Foxem modifikován na DQMOM (Direct Quadrature Method of Moments) (Marchisio, 2005).

$$\frac{\partial \mathrm{n}(\mathbf{x}, v, \mathrm{t})}{\partial t} + \boldsymbol{\nabla} \cdot [\mathrm{n}(\mathbf{x}, v, \mathrm{t})\mathbf{u}(\mathbf{x}, \mathrm{t})] - \boldsymbol{\nabla} \cdot [\mathrm{D}\boldsymbol{\nabla}\mathbf{u}(\mathbf{x}, \mathrm{t})] =$$

$$= \boldsymbol{\nabla} \cdot \left(\mathrm{n}(\mathbf{x}, v, \mathrm{t})\mathbf{c}(\mathbf{x}, \mathrm{t})\right) - \frac{\partial}{\partial v}(\mathrm{Gn}) + \frac{1}{2}\int_0^v \mathrm{K}(v - v', v')\mathrm{n}(\mathbf{x}, v - v', \mathrm{t})\mathrm{d}v'$$

$$- \mathrm{n}(\mathbf{x}, v, \mathrm{t}) \int_0^\infty \mathrm{K}(v', v)\mathrm{n}(\mathbf{x}, v', \mathrm{t})\mathrm{d}v' + \mathrm{s}(\mathbf{x}, v, \mathrm{t}) - \mathrm{r}(\mathbf{x}, v, \mathrm{t}). \qquad (1)$$

Význam použitých symbolů: n - funkce popisující rozdělení velikosti částic, $\mathbf{x}$ – kartézské souřadnice, t - čas, v - parametr odpovídající velikosti částice, $\mathbf{u}$ - rychlost disperzní fáze, $\mathbf{c}$ – externí silové pole, D - difuzní koeficient, G - koeficient růstu částic, K – koagulační kernel, s – zdroje, r – ztráty.

VÝSLEDKY – NUMERICKÉ ŘEŠENÍ

Obecná dynamická rovnice byla pro potřeby numerického řešení (v duchu DQMOM metody) přeformulována na úlohu obsahující pouze transportní rovnice pro váhy a uzly kvadraturní formule. V současnosti je naprogramován řešič pro případ, kdy se v Obecné dynamické rovnici (a tedy i v transportních rovnicích pro váhy a uzly kvadraturní formule) omezíme jen na některé členy. Vyvíjený řešič je využit k realizaci numerického řešení pro konkrétní úlohu na omezené oblasti – 2D kanál.

PODĚKOVÁNÍ

Tato práce byla podpořena grantem Ministerstva vnitra ČR pod číslem VF2010201513.

LITERATURA

Friedlander S. K., Smoke, dust and haze: Fundamentals of aerosol behavior, (1977).

Gelbard F., Tambour Y., Seinfeld J. H., Sectional representations for simulating aerosol dynamics, Journal of Colloid and Interface Science, 76(2):541–556, (1980).

Hulburt H. M., Katz S., Some problems in particle technology:: A statistical mechanical formulation, Chemical Engineering Science, 19(8):555–574, (1964).

Marchisio D. L., Fox R. O., Solution of population balance equations using the direct quadrature method of moments, Journal of Aerosol Science, 36(1):43–73, (2005).

McGraw R., Description of aerosol dynamics by the quadrature method of moments. Aerosol Science and Technology, 27(2):255–265, (1997).

Weller H. G., Tabor G, Jasak H., and Fureby C., A tensorial approach to computational continuum mechanics using object-oriented techniques. Computers in physics, 12:620, (1998).

Whitby E. R., Mcmurry P. H., Modal Aerosol Dynamics Modeling. Aerosol Science and Technology, 27(6):673–688, (1997).

DOES OXIDATION MAKE THE ORGANIC AEROSOL COATINGS MORE HYDROPHILIC? INSIGHT FROM MOLECULAR DYNAMICS STUDY OF OXIDIZED SURFACTANT MONOLAYERS.

Martina ROESELOVÁ[1], Morteza KHABIRI[1,2], Lukasz CWIKLIK[1,3]

[1]Institute of Organic Chemistry and Biochemistry ASCR, v.v.i., Prague, email: roesel@uochb.cas.cz
[2]Institute of Nanobiology and Structural Biology GCRC ASCR, v.v.i., Nové Hrady
[3]J. Heyrovský Institute of Physical Chemistry ASCR, v.v.i., Prague

Keywords: Atmospheric aerosols, organic coatings, hydrophilic, hydrophobic, oxidation

INTRODUCTION

Organic compounds are ubiquitous in atmospheric aerosols. The morphology and structure of the organic phase affect the optical properties of the aerosols, their heterogeneous reactivity as well as their ability to nucleate cloud droplets and ice particles. It is commonly assumed that atmospheric oxidative ageing of the organic material, leading to the formation of polar groups such as carbonyl (=O), hydroxyl (-OH) and carboxylic acid (-COOH), will render the aerosol particle surfaces increasingly more hydrophilic, hence, able to take up more water. Field measurements have shown that a large fraction of the organic material found in aerosols are surface active compounds, such as fatty acids and lipids(Tervahattu, 2002 and 2005). An inverted micelle structure, with an aqueous core surrounded by an organic surfactant layer, has thus been proposed for aqueous aerosols, both marine and continental (Donaldson, 2006). While recent experiments suggest the existence of more complex structures, such as organic inclusions and surfactant lenses (Dennis-Smither, 2012), a monolayer (ML) of surface active organics on an aqueous subphase (the so called Langmuir monolayers) represents the basic model system used in laboratory studies aimed at elucidating the effect of oxidative processes on structural properties of organic coatings on aerosol particles. In our previous work, we used molecular dynamics computer simulations to study the structure and stability of oxidized phospholipid MLs (Khabiri, 2012). In this contribution, we employed the molecular dynamics simulation technique to investigate – with atomistic resolution – structural changes occuring in a fatty acid ML upon moderate degree of oxidation.

METHODOLOGY

Molecular dynamics (MD) simulations were carried out employing the slab geometry, in which two monolayers, each containing 116 palmitic acid (PA) molecules (Fig. 1a), were placed at the two air/liquid interfaces of a water slab, with the COOH headgroups immersed in water. The water slab, built of 6770 water molecules, was placed in the center of a prismatic simulation box, elongated along the interface normal in order to create a vacuum layer over both MLs. Standard 3D periodic boundary conditions were applied. First, a pure PA system was simulated to obtain an equlibrated ML at three different lateral compressions, characterized by the average area per molecule, A_M, of 0.20, 0.23, and 0.31 nm^2. This was achieved by NVT simulations with the lateral box dimensions of 4.8, 5.2, and 6.0 nm, respectively. System 1 (A_M=0.20 nm^2) corresponds to a highly compressed ML of the untilted condensed phase on the verge of collapse, System 2 (A_M=0.23nm^2) is a well-ordered ML of the tilted condensed phase, and System 3 (A_M=0.31 nm^2) represents a fairly relaxed ML with some degree of lateral disorder. Then, three "oxidized" systems were constructed by replacing 11 randomly selected PA molecules (approx. 10%) in each ML by a pair of oxidation products, 10-oxo-decanoic acid (oxoDec) and hexanal (Hex), according to the scheme presented in Fig. 1. Such species are typical products of ozonolysis of unsaturated fatty acids (such as the hexadec-10-enoic acid

shown in Fig. 1b) which are found in abundance together with saturated fatty acids in the organic surface layer of marine aerosols (Tervahattu et al., 2002, 2005). Each of the systems was then simulated for 20 ns, of which the last 10 ns were used for analysis. MD simulations were performed employing the empirical OPLS all-atom force field for the organic molecules and the SPC/E model of water. The lengths of bonds were constrained using the SETTLE/LINCS algorithms. The short-range interaction cutoff of 10 Å was employed, while the long-range electrostatic energy was accounted for using the PME scheme. Temperature in all simulations was set to 310 K and controlled using the Nosé–Hoover thermostat with the coupling constant of 1 ps. Each simulation was carried out at a constant volume and a constant lateral cross-section of the simulation box. Equations of motion were integrated using the leap-frog algorithm with the timestep of 2 fs. MD simulations were performed using the GROMACS program package, the VMD program was used for visualisation of the simulated molecular systems.

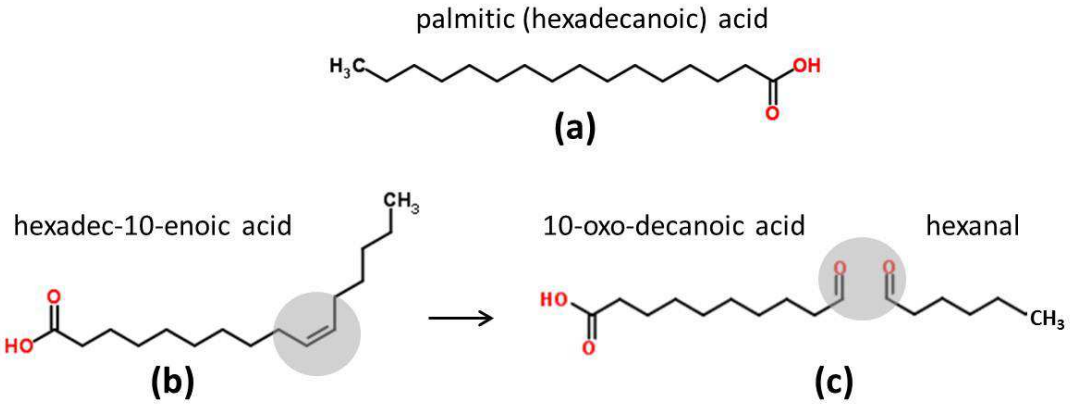


Fig. 1: (a) Saturated palmitic (hexadecanoic) acid, (b) unsaturated hexadec-10-enoic acid with the oxidation site highlighted, and (c) schematic representation of the considered oxidation reaction leading to 10-oxo-decanoic acid and hexanal as oxidation products.

RESULTS

The results of MD simulations are summarized in Fig. 2. Typical snapshots of the PA ML with 10% of the oxidation products (oxoDec and Hex) at the three different compressions are depicted in the left column, while the corresponding partial density profiles showing the composition of the systems along the normal to the interface are presented in the right column. Both localization and tilt of PA molecules are qualitatively unchanged with respect to the non-oxidized PA monolayer. However, oxoDec and Hex molecules undergo substantial changes in terms of their position within the ML with respect to their original localization. Importantly, these changes depend on the compression (area per molecule) of the ML. In the highly compressed System 1 (A_M=0.20 nm^2), there is a tendency for the oxidation products to be "sqeezed out" of the ML: Hex molecules adsorb at the ML/vapor interface, while oxoDec molecules tend to solubilize in the aqueous subphase. In the tilted condensed phase of System 2 (A_M=0.23nm^2), the shorter-chain oxodecanoic acid molecules remain embedded within the longer-chain palmitic acid molecules, and also the Hex molecules tend to accumulate within the ML more then in System 1 and even to solubilize in the aqueous subphase, rather than adsorb on the outside of the ML. In the most disordered System 3 (A_M=0.31 nm^2), both oxidation products accumulate in the ML, with a minor propensity for solubilization. In an open system, unlike in the present MD simulations, we expect that evaporation of the volatile Hex molecules would lead to their removal from the ML in the long-timescales, provided that the rate of removal exceeds the rate of oxidation.

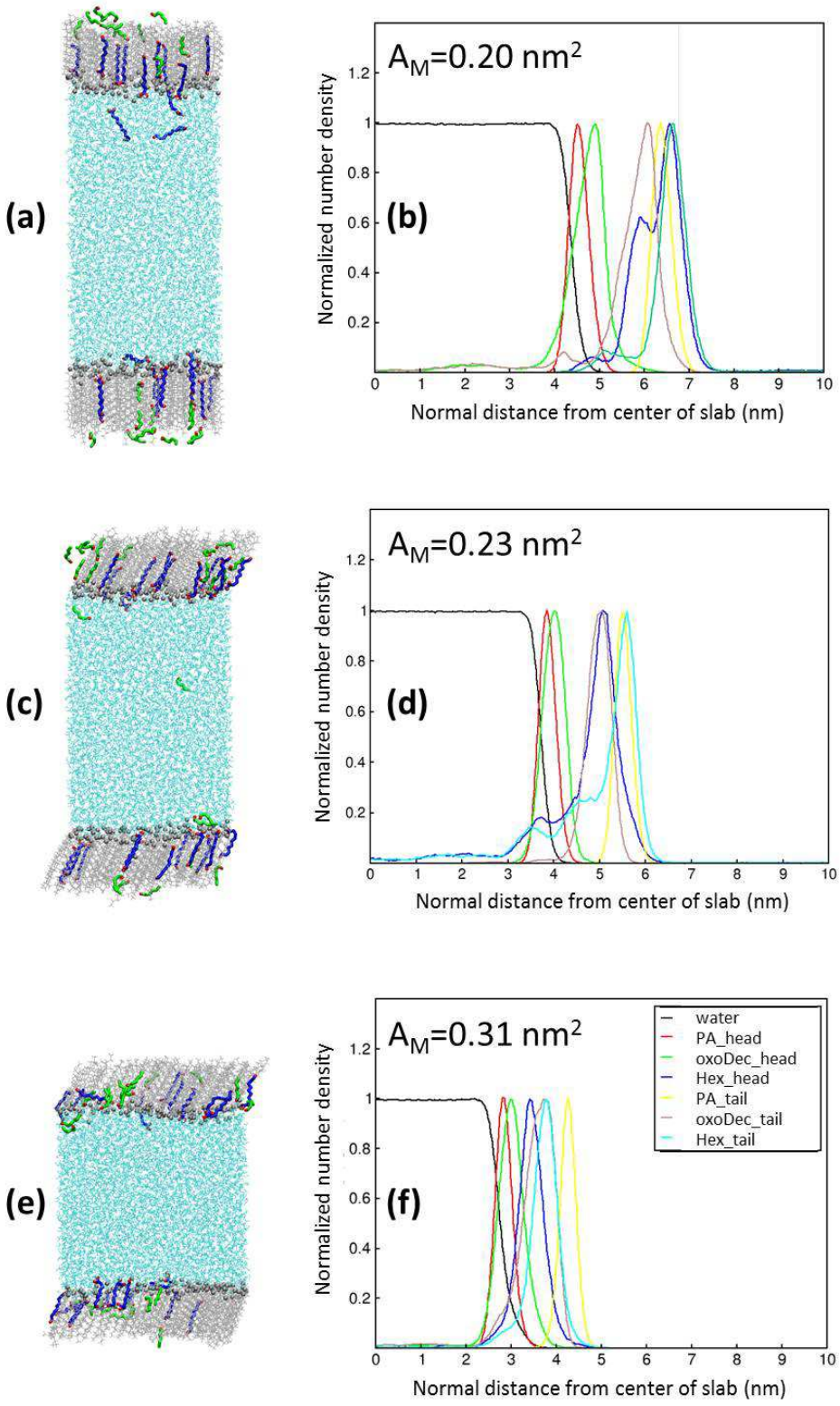


Fig. 2: Snapshots (left column) and the respective partial density profiles along the normal to the interface (right column) from MD simulations at three different compressions of the ML, corresponding to a mean area per molecule A_M=0.20 nm^2 (a,b), A_M=0.23nm^2 (c,d), and A_M=0.31 nm^2 (e,f). The density profiles were averaged over the two equivalent interfaces. Color coding in MD snapshots: water – light blue, palmitic acid (PA) – gray, 10-oxo-decanoic acid (oxoDec) – dark blue, hexanal (Hex) – green. Oxygen atoms of 10-oxo-decanoic acid and hexanal are highlighted in red.

The density profiles in Fig. 2 demonstrate that, in all three systems, the COOH headgroups of oxoDec molecules are vertically more spread and, on average, shifted somewhat toward the interior of the ML compared to the PA headgroups. In addition, the Hex molecules, which originated from the end parts of oxidized chains, move increasingly toward the water phase with growing A_M, as can be seen from the increasing overlap between the density profiles of Hex and PA headgroups. The density profiles also show that in the moderately oxidized ML, as in the non-oxidized PA monolayer, water penetrates only into the region of polar COOH headgroups, and the space occupied by hydrocarbon tails remains dehydrated. Nevertheless, the above described structural changes due to the presence of oxidation products result in increased water penetration into the headgroup region of the ML compared to the non-oxidized PA monolayer.

Finally, we note that while the presence of the oxidation products introduces oxygen-containing (hydrophilic) functional groups into the otherwise hydrophobic region of the hydrocarbon tails, it may not necessarily lead to increased gas phase water uptake by the ML. For example, in System 1, the hydrophilic terminal groups of oxoDec are located the closest to the ML/vapor interface, however, gas phase water molecules will not be likely to reach them due to the tight packing of the ML chains. In the more relaxed and disordered MLs, such as in System 3, the hydrophilic groups are, on average, burried deeper inside the ML, on the other hand, gas phase water will be able to penetrate between the hydrocarbon chains more easily.

CONCLUSIONS

Structural changes of the fatty acid monolayer following moderate degree of oxidation, revealed by MD simulations, were found to depend on the lateral compression of the ML. Rejection of the oxidation products from the ML is observed for highly compressed ML, either to the aqueous subphase (oxo-decanoic acid) or to the ML/vapor interface (hexanal), whereas accumulation of both oxidation products occurs in less compressed ML. Removal of the volatile aldehyde is expected at long timescales. The structural changes occurring due to the presence of oxidation products lead to increased penetration of water from the aqueous subphase into the headgroup region, however, their effect in terms of increased hygroscopicity of the ML for the gas phase water is uncertain. More researchis needed to clarify this important issue.

ACKNOWLEDGEMENTS

Support from the Ministry of Education, Youth and Sports of the Czech Republic (grant ME09064) is gratefully acknowledged.

REFERENCES

Dennis-Smither, B. J.; Hanford, K. L.; Kwamena, N.-O. A.; Miles, R. E. H.; Reid, J. P., Phase, Morphology, and Hygroscopicity of Mixed Oleic Acid/Sodium Chloride/Water Aerosol Particles before and after Ozonolysis, *J. Phys. Chem. A,* 116, 6159−6, (2012).

Donaldson, D. J.; Vaida, V., The Influence of Organic Films at the Air-Aqueous Boundary on Atmospheric Processes, *Chemical Reviews*, *106*, 1445-1461, (2006).

Khabiri, M.; Roeselová, M.; Cwiklik, L., Properties of oxidized phospholipid monolayers: An atomistic molecular dynamics study, *Chem. Phys.Lett* 519–520, 93–99, (2012).

Tervahattu, H.; Juhanoja, J.; Kupiainen, K., Identification of an organic coating on marine aerosol particles by TOF-SIMS, *J. Geophys. Res.*, 107, D164319, (2002).

Tervahattu, H.; Juhanoja, J.; Vaida, V.; Tuck, A. F.; Niemi, J. V.; Kupiainen, K.; Kulmala, M.; H. Vehkamäki, H., Fatty acids on continental sulfate aerosol particles, *J. Geophys. Res.* 110, D06207, (2005).

GROWTH OF SULFURIC ACID NANOPARTICLES AT WET AND DRY CONDITIONS

Lenka ŠKRABALOVÁ[1, 2], David BRUS[3], Vladimír ŽDÍMAL[1] and Heikki LIHAVAINEN[3]

[1]Laboratory of Aerosol Chemistry and Physics, Institute of Chemical Process Fundamentals, Academy of Sciences of the Czech Republic, Rozvojová 135 Prague, 165 02, Czech Republic,
[2]Department of Physical Chemistry, Faculty of Science, Charles University in Prague, Hlavova 8 Prague, 128 43, Czech Republic
[3]Finnish Meteorological Institute, Erik Palménin aukio 1, P.O. Box 503, FI-00101, Helsinki, Finland
skrabalova@icpf.cas.cz

Keywords: sulfuric acid, nano-particles, particle growth

INTRODUCTION

Aerosol particles influence global radiative balance and climate directly through scattering and absorbing solar radiation and indirectly by acting as condensation cloud nuclei. The atmospheric nucleation is often followed by a rapid growth of freshly formed particles. The initial growth of aerosol is the crucial process determining the fraction of nucleated particles growing into cloud condensation nuclei sizes (~ 50 nm and larger). Many recent studies have suggested that the sulfuric acid plays a key role in the atmospheric nucleation and subsequent growth of newly formed particles. (Sipilä et al., 2010). The subject of this experimental study is growth behaviour of sulfuric acid nanoparticles produced by homogenous nucleation at wet and dry conditions.

EXPERIMENTAL SETUP

The nucleation experiments were carried out in a laminar flow tube at the Finnish Meteorological Institute. The measurements were performed at relative humidities ~1% and ~30%. The flow tube was kept at constant temperature and the nucleation temperatures investigated were 283, 293 and 303 K. The total gas flow inside the tube was maintained to provide 4 residence times in the tube - 30, 45, 60 and 90 s. Sulfuric acid was taken from a liquid reservoir by passing a stream of carrier gas through an acid saturator with high purity H_2SO_4 (97% w. t.) and the temperature of the acid saturator was increased stepwise in 7 consecutive increments of 5 K during each measurement resulting in gradually growing concentration of sulfuric acid in the flow tube. Due to presence of traces of NH_3 in the system, the nucleated sulfuric acid nanoparticles were partially neutralized to $(NH_4)_2SO_4$. At the outlet of the flow tube number concentration of produced particles was measured using an ultrafine condensation particle counter (UCPC TSI 3776) and particle size distributions using a differential mobility particle sizer (DMPS with a short HAUKE type DMA and UCPC TSI 3025A). The raw DMPS data were inverted to yield number size distributions of the formed particles. Obtained number size distributions were then fitted with log-normal distribution and median diameter of the nucleation mode was determined.

RESULTS

The increasing total particle concentrations and particle median diameters correspond with increasing H_2SO_4 concentration in the gaseous mixture due to gradually growing temperature of the acid saturator during the experiment (Fig. 1). The values of total number concentrations during all measurements ranged from $1{,}1\times10^3 \pm 0{,}17\times10^3$ to $47{,}3\times10^3 \pm 1{,}2\times10^3$ and were generally higher during experiments performed at relative humidity ~30% and higher temperatures. The values of median particle diameter ranged from 14,42 ± 0,08 nm to 39,84 ± 1,55 nm and particles grew bigger at relative humidity ~30% and at high H_2SO_4 concentrations. The repeatability of the performed

measurements is illustrated in Fig. 2, which shows the results of experiments at temperature 283 K and relative humidity ~1% taken 1 day apart. At the same temperature, H_2SO_4 concentrations, relative humidity and residence time, the maximum variance for the single median particle diameters determined from both experiments was 0,6 nm indicating that the measurements of the particle diameters were extremely reproducible. The determined curves of particle number concentration as a function of H_2SO_4 concentration measured by both DMPS and UCPC (Fig. 3) were found to be strongly dependent on the residence time of the gaseous mixture in the flow tube. The results clearly show that the observed total number concentration is influenced by the growth process and the longer the residence time, the larger fraction of nucleated particles is allowed to grow beyond the detection limit of the instruments. Absolutely no particles were detected during experiments performed at residence time of 30 s indicating that the nucleated particles were not able to grow to detectable sizes during the first 30 seconds of the experiments. Hygroscopic growth behaviour can be described using growth factors GF:

$$GF = \frac{D_p(wet)}{D_p(dry)}$$

In this study, dry diameter D_p(dry) corresponds to median particle diameters obtained from measurements performed at relative humidity ~1% and wet diameters D_p(wet) to median particle diameters obtained from measurements at relative humidity ~30%. Growth factors as a function of H_2SO_4 concentration obtained from measurements performed at T = 293 and 3 residence times is presented in Fig. 4. Our findings are compared with results from Biskos et al. (2010), who measured hygroscopic growth of acidic sulfate nanoparticles in a wide range of relative humidities. Biskos et al. (2010) report at relative humidity ~30% for dry diameters from 14,1 to 36,1 nm, which are comparable with this study, growth factors from 1,25 to 1,3. In this study, the growth factors for residence time 45s range from 1,06 to 1,22, for residence time 60s from 1,06 to 1,2 and for residence time 90s from 1,11 to 1,49. The best agreement for all residence times was found for H_2SO_4 concentrations from 2×10^8 to 8×10^8 corresponding to dry diameters from 21,3 nm to 26,1 nm.

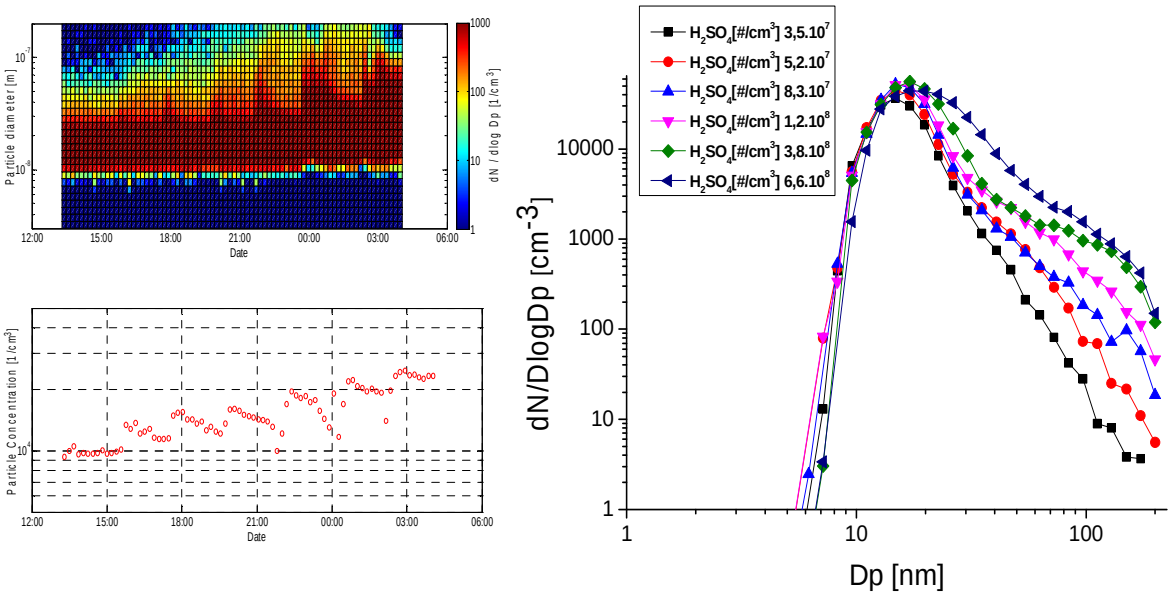


Fig. 1: The observed variation in particle size distribution and particle number concentration with time obtained from inversion process of raw DMPS data from a single experiment

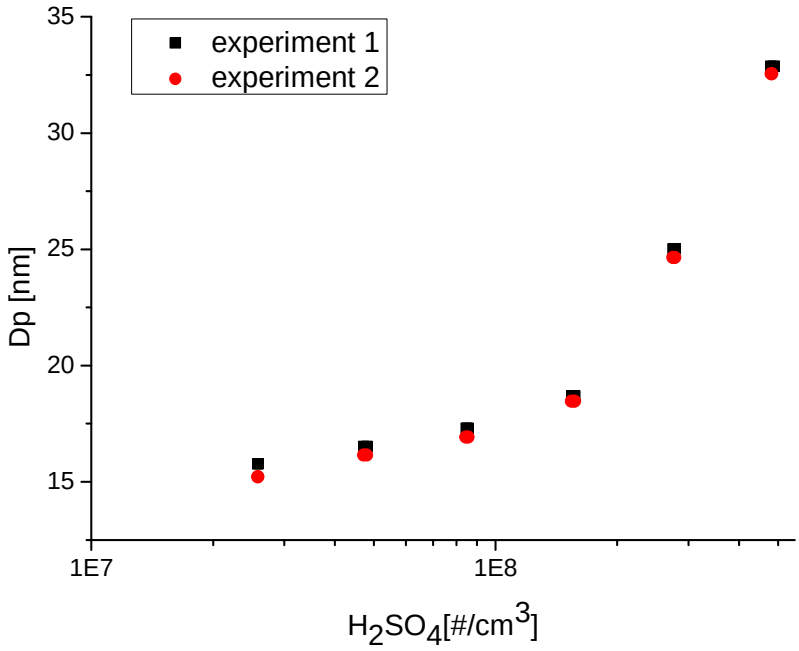


Fig. 2: The median particle diameters determined from measurements performed at the same conditions taken 1 day apart

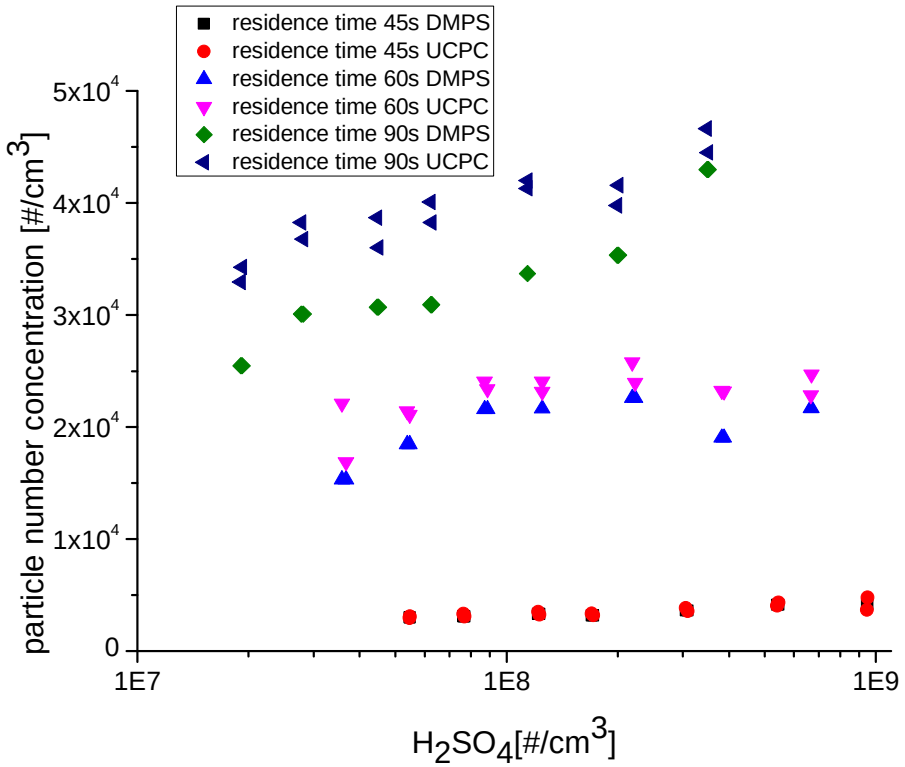


Fig. 3: The observed particle number concentration as a function of residence time at T = 293K and relative humidity ~30%

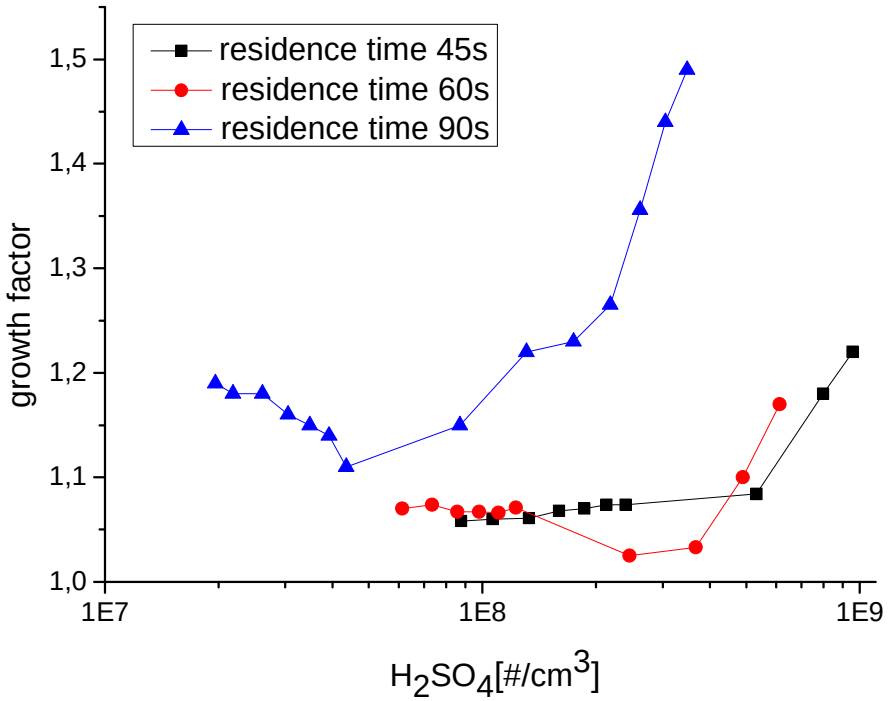


Fig.4: The growth factors as a function of H_2SO_4 concentration at T = 293K and 3 residence times

CONCLUSIONS

In this work the growth behaviour of sulfuric acid nanoparticles at wet and dry conditions was studied. The increasing total particle concentration and particle median diameters during experiments correspond with increasing H_2SO_4 concentration in the gaseous mixture. The comparison of median particle diameters obtained from measurements performed at the same conditions shows that the experiments were well reproducible. The determined curves of particle number concentration as a function of H_2SO_4 concentration were found to be strongly dependent on the residence time and the longer the residence time, the higher the total particle concentration. The hygroscopic growth behaviour, described using growth factors, was found to be in a good agreement with previously published results (Biskos et al., 2009).

ACKNOWLEDGEMENT

This work was supported by the Grant agency of the Academy of Sciences of the Czech republic (Grant no. IAA200760905).

REFERENCES

Biskos, G., Buseck, P. R., Martin, S. T., Hygroscopic growth of nucleation-mode acidic sulfate particles, *Aerosol Science*, 40, 338 – 347 (2009).

Sipilä, M., Berndt, T., Petäjä, T., Brus, D., Vanhanen, J., Stratman, F., Patokoski, J., Mauldin III, R. L., Hyvärinen, A.-P., Lihavainen, H. and Kulmala, M., The role of sulfuric acid in atmospheric nucleation, *Science,* 327, 1243-1246 (2010).

STUDY OF ORGANIC CARBON WITH DIFFERENT VOLATILITY

Petr VODIČKA and Jaroslav SCHWARZ

Institute of Chemical Process Fundamentals of the AS CR, Rozvojová 2, 165 02 Prague 6 - Suchdol, Czech Republic, vodicka@icpf.cas.cz

Keywords: Ambient aerosol, Organic carbon, Volatility, Seasonal variations

INTRODUCTION

The instrument for analysis of elemental and organic carbon (EC and OC) allows additional information about OC fractions that depends on their volatility. Based on the used temperature protocol, it is possible to distinguish and quantify pyrolitic carbon (PC) and OC1 - OC4 fractions (OC1 - the most volatile, OC4 - least volatile). This work characterizes diurnal trends of OC fractions at Prague suburban site during different seasons over the whole year. Moreover, owing to the parallel measurements at suburban site together with Czech background station Košetice during heating and non-heating season we found which OC fractions are typical for urban and rural environments and their diurnal trends.

EXPERIMENTAL SETUP

Measurements of OC fractions were made by the semi-online OC/EC analyzer from Sunset Laboratory (www.sunlab.com) equipped with PM2.5 cyclone as an inlet and were taken in two-hour intervals. Thermal-optical analyses were made by modified EUSAAR2 protocol (Vodička and Schwarz, 2010) that takes about 15 minutes. Fractions of organic carbon for this work were taken in the following temperature ranges - OC1: <200°C, OC2: 200-300°C, OC3: 300-450°C and OC4: 450-650°C.

One year measurements were done at Prague-Suchdol urban background station (50°7'36.473" N, 14°23'5.513" E, 277m ASL) for the seasonal study of OC fractions from September 2009 to August 2010. For this study over 3400 measurements were taken for each OC fraction. Parallel measurements were made at central European background site Košetice (49°35’N, 15°05’E, 534m ASL). Two campaigns were conducted in heating (15 Feb – 1 Apr 2010) and non-heating (27 May – 30 Jul 2010) seasons and during these periods over 1200 samples were collected.

RESULTS AND PRELIMINARY CONCLUSIONS

Results from this work extend previous studies (Vodička and Schwarz, 2010 and 2011) dealing with characterization of the total OC and EC. As it was mentioned in many studies there are different sources of the particles during the summer and winter. While in winter there is a significant impact of household heating, the influence of secondary OC of both anthropogenic and biogenic origin prevails in summer. This is also reflected in our results. For example, after looking at diurnal variations of OC1/OC ratios during all seasons (Fig. 1) there is well visible the largest proportion of OC1 fraction overall the total OC formed during the summer afternoon. In accordance with previous work (Vodicka and Schwarz, 2011) it corresponds with formation of secondary organic aerosols (SOA). Therefore, it can be assumed the important part of the suburban afternoon SOA consists mainly from the most volatile components of OC. Other OC fractions were studied by a similar way as OC1 fraction and preliminary conclusions from one year measurements of OC fractions at Prague-Suchdol site show following:

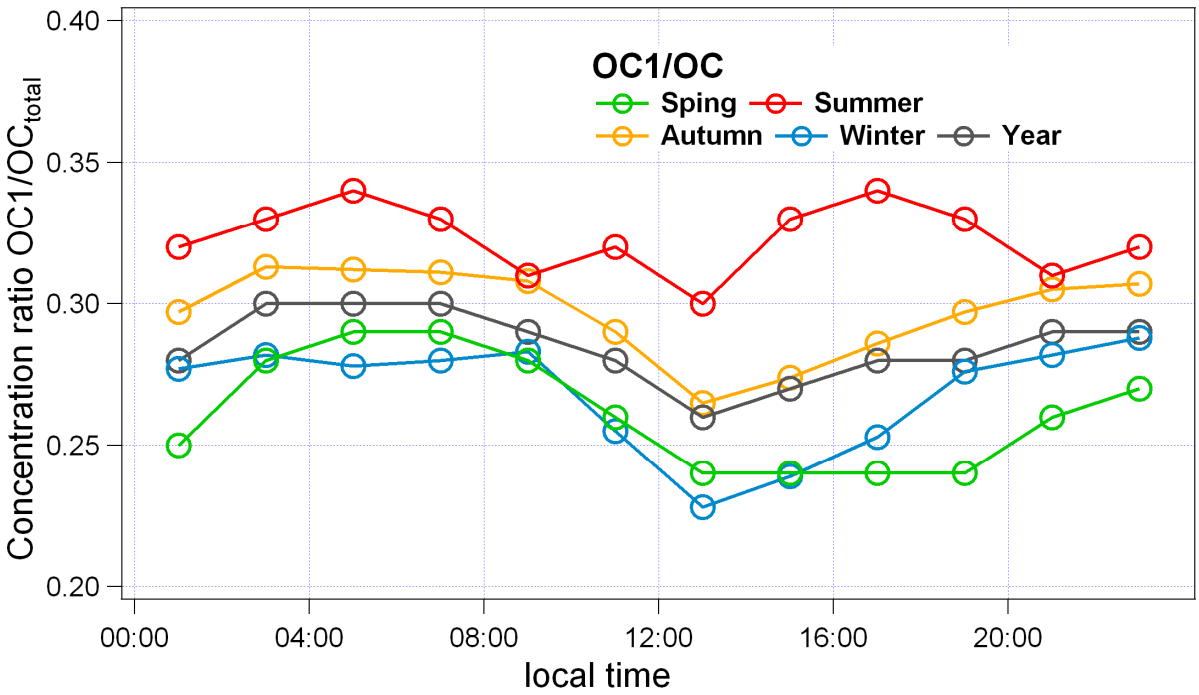


Fig. 1: Seasonal diurnal cycles of $OC1/OC_{total}$ ratio at Prague-Suchdol site.

- The suburban environment is the primary source of the most volatile OC1 fraction (especially during the night). It implies the OC1 fraction is main part of anthropogenic emissions in wintertime and also is most affected by the lower boundary layer in contrast to the less volatile fractions (OC2, OC3).
- Summer source of OC1 fraction (mainly during afternoon) are probably secondary organic aerosols.

The comparison of OC fractions from measurements at urban backround Prague-Suchdol site in parallel with rural background Košetice site implies following:

- Levels of the less volatile organic compounds (OC2 and OC3) were similar at both sites during both campaigns. It suggests they are present longer time in the atmosphere and therefore they are not of local origin.
- There is the hypothesis that the most volatile and less oxidized OC1 aerosols are generated mainly in the city and they are gradually oxidized to less volatile (OC2, OC3, OC4) which are transported over longer distances.

ACKNOWLEDGEMENT

This work was supported by the Grant Agency of the Czech Republic under grant P209/11/1342.

REFERENCES

Vodička P., Schwarz J., Porovnání organického a elementárního uhlíku v aerosolech: město vs. pozaďová stanice. *Sborník konference České aerosolové společnosti*, ISBN 978-80-86186-25-2, str. 11, 18.-19.11.2010, Praha.

Vodička P., Schwarz J., Diurnal Trends of carbonaceous aerosols at Prague suburban station during different seasons. *Sborník XII. výroční konference České aerosolové společnosti*, ISBN 978-80-86186-31-3. p. 51, 3.-4.11.2011, Čejkovice.

MOLECULAR SIMULATIONS UNRAVEL PREFERENCE OF HALOALKANES FOR THE AIR/WATER INTERFACE

Alena HABARTOVÁ[1], Babak MINOFAR[2], Anthony OBISESAN[3], Martina ROESELOVA[1]

[1]Institute of Organic Chemistry and Biochemistry ASCR, v.v.i., Prague,
email: martina.roeselova@uochb.cas.cz
[2]Institute of Nanobiology and Structural Biology GCRC ASCR, v.v.i., Nové Hrady
[3]Department of Chemistry and Biochemistry, California State University, Los Angeles

Keywords: Haloalkanes, Aqueous solvation, Molecular dynamics simulations

INTRODUCTION

Halogenated organics are emitted into the atmosphere from a variety of sources of both natural and anthropogenic origin (Finlayson-Pitts et al., 2000). Their uptake at the surface of aerosols can affect their reactivity, for example in processes which take part in ozone destruction due to production of reactive chlorine, bromine and iodine radicals. This study presents results of molecular dynamic (MD) simulations carried out to investigate the interaction of short-chain haloalkanes with aqueous surfaces. We report on a free energy minimum that the haloalkanes exhibit at the air/water interface.

METHODS

The simulated systems consisted of 1 up to 20 identical haloalkane molecules ($C_nH_{2n+1}X$, n=1-3, X=Cl, Br, I, and CH_2Cl_2, $CHCl_3$, CH_2Br_2, $CHBr_3$, CH_2ICl) and 863 water molecules forming a slab of liquid in the center of the simulation box, with two air/water interfaces (Fig. 1). The simulation box was elongated along the z axis, with the dimensions of 30 Å, 30 Å and 100 Å. 3D-periodic boundary conditions were applied. Simulations were performed at 300 K with the Amber 8 program package for the polarizable molecular interaction potentials, and the Gromacs package for the non-polarizable molecular models. For water the POL3 and TIP4P-2005 models were used, while for the alkyl halides the general Amber force field (GAFF) and the OPLS-AA model were employed, respectively. Atomic partial charges for the haloalkane molecules were evaluated using the MP2/cc-pVDZ method and the RESP procedure. Free energy profiles of the haloalkanes across the air/water interface were calculated with the Umbrella Sampling method and WHAM analysis.

RESULTS

Typical trajectories of alkyl halide molecules interacting with the water slab are shown in Fig. 2, where the z-coordinate of the chlorine atom of methyl chloride (a) and propyl chloride (b) molecules is plotted versus time. While methyl and, to a lesser extent, also ethyl halides do occassionally immerse into the bulk liquid in the course of 20ns simulations, no such events were observed for longer alkyl chain species, nor for the multisubstituted ones. Calculated average residence times (with 95 % confidence intervals) increase from 140 (124, 158) ps for CH_3Cl to 535 (437, 690) ps for C_3H_7Cl. Similar trend was observed also for alkyl bromides and iodides. For the same chain length, the average residence times increase from chloride to bromide to iodide (for example, 140 (124, 158) ps for CH_3Cl, 161 (144, 183) ps for CH_3Br, and 178 (157, 205) ps for CH_3I).

An example of typical density profiles of haloalkanes (averaged over both equivalent surfaces) is shown in Fig. 3 for a series of alkyl chlorides, $C_nH_{2n+1}Cl$, n=1-3. As can be seen, haloalkane species

prefer to reside at the air/water interface, for their concentration is significantly enhanced in the interfacial region as compared to the gas as well as the bulk liquid phase.

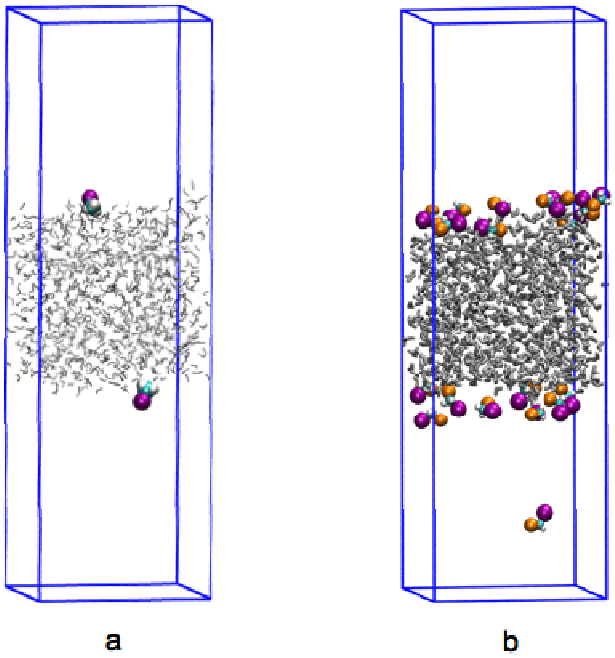


Fig.1. Two examples of the simulated systems, consisting of a water slab (grey color) in the center of the box, and (a) 2 methyl iodide (CH_3I) molecules, (b) 20 chloroiodomethane (CH_2ICl) molecules. Carbon atoms are depicted in light blue, chlorine in orange and iodine in purple.

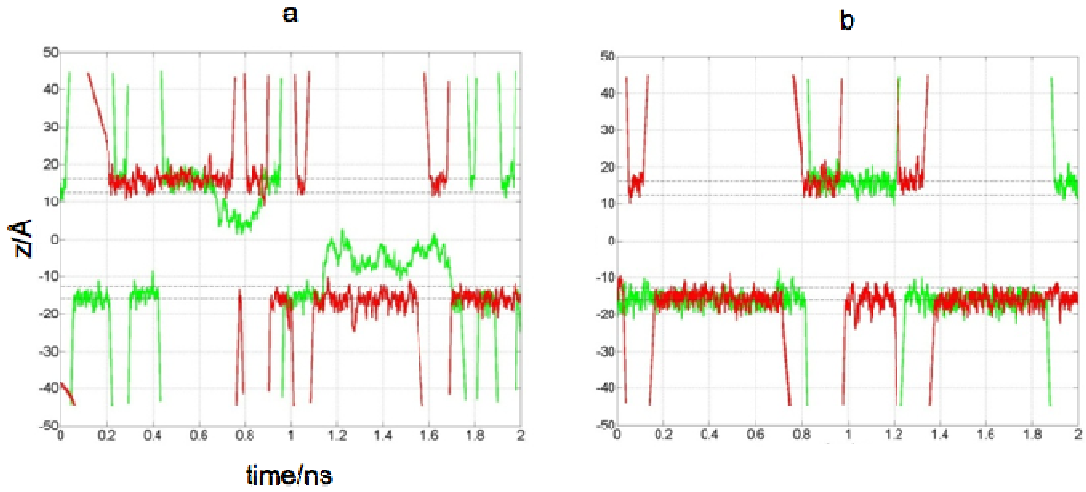


Fig. 2. Trajectories of two methyl chloride (a) and two propyl chloride molecules (b) interacting with the water slab are shown as the time dependent position of the Cl atom along the interface normal using 2 ns of simulation data. In both panels, the trajectory of one molecule is depicted in red and the other one in green color. Two air/water interfaces, defined as the regions between 90% and 10% of bulk water density value, are indicated by two pairs of dashed horizontal lines, z=0 corresponds to the middle of the slab.

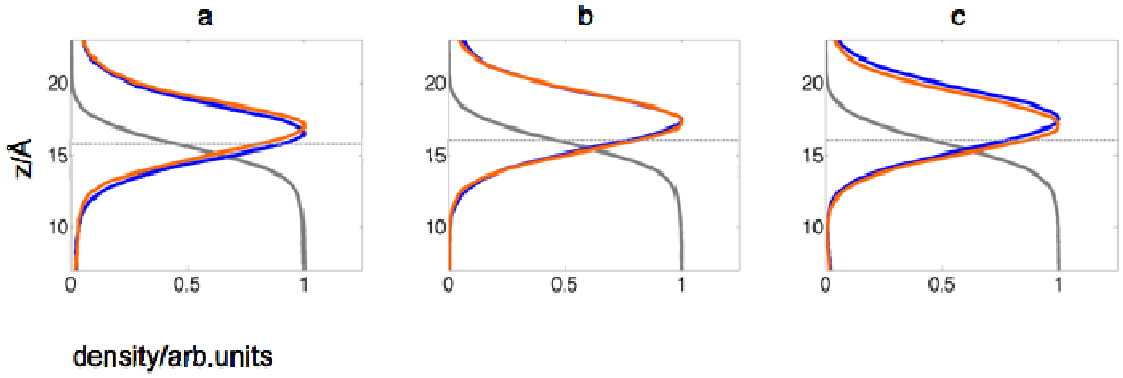


Fig. 3. Density profiles of methyl chloride (a), ethyl chloride (b), and propyl chloride (c) along the z-coordinate normal to the interface (z=0 is the center of the water slab). Density of water (grey) gradually decreases over the water/air interfacial region from its constant bulk liquid value to zero in the vapor phase. The dashed line represents the Gibbs dividing surface (GDS). The (normalized) density of the alkyl chloride molecules is represented by the density profiles of the last carbon (blue) of the alkyl chain (the methyl carbon) and of the chlorine atom (orange).

Schematic free energy profile of a haloalkane molecule across the water slab is depicted in Fig. 4 (a). As the molecule moves from the gas phase to the bulk liquid water, its free energy reaches minimum at the air/water interface. ΔGs represents the free energy of the transition from the air to the bulk liquid water, and ΔGsl is the free energy of the transition from the water surface into the bulk. We calculated the free energy profiles for the following haloalkanes: CH_3Cl, CH_2Cl_2, $CHCl_3$, CH_3Br, CH_2Br_2, $CHBr_3$. The results, plotted in Fig. 4 (b), reveal that all of the above haloalkanes exhibit free energy minima in the interfacial region corresponding to ΔGsl of 10 – 15 kJ/mol . Based on the results of the aforementioned simulations (Figs. 2 and 3), similar behavior is expected also for the monosubstituted ethyl and propyl halides, for which the free energy profiles have not been computed.

As ΔGs can be calculated from the experimentally measured Henry´s law constant (Sander, 1999), reproducing the ΔGs value in MD simulations helps to properly set the parameters of the molecular model. For the haloalkanes under study, the values of ΔGs were reproduced within ± 2 kJ/mol.At the same time, however, we note that ΔGsl is experimentally very hard to access. MD simulations thus provide an invaluable insight into the interfacial behavior of haloalkane species.

CONCLUSIONS

Haloalkanes, interracting with the surface of liquid water, were found to reside primarily in the outermost region of the air/water interface. They diffuse at the surface of water and can accumulate there. Monosubstituted haloalkanes interact rather weekly with the water surface, and undergo frequent desorption into the gas phase. Average surface residence times of haloalkanes systematically increase as the alkyl chain gets longer, and as the halide atom gets heavier; as a consequence, the volatility of the species drops down. Multisubstituted haloalkanes, such as CH_2Cl_2, $CHCl_3$, CH_2Br_2, $CHBr_3$, and CH_2ICl, stay adsorbed on the water surface. All haloalkanes have a pronounced free energy minimum at the air/water interface of about 10 – 15 kJ/mol. Therefore, they are likely to exhibit enhanced concentrations at surfaces of aqueous aerosols. This has important implications for understanding heterogeneous chemical processes in the atmosphere.

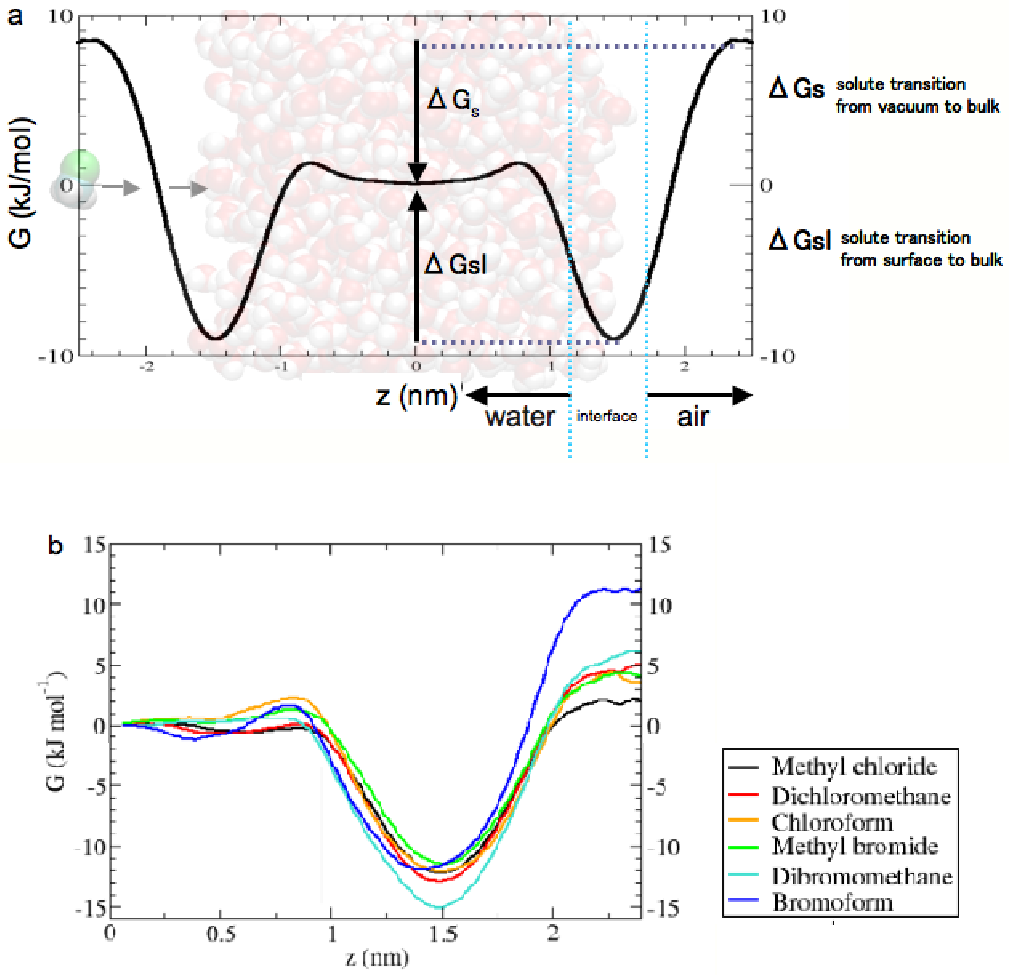


Fig. 4. Schematic (a) and computed (b) free energy profiles for haloalkanes at the air/water interface along the z coordinate (z=0 corresponds to the center of the water slab). The computed free energy profiles were averaged over the two equivalent interfaces.

ACKNOWLEDGEMENTS

This project has been supported by the Ministry of Education, Youth and Sports of the Czech Republic (grant no. ME09064). Part of this work has been carried out by A.O. during the summer research program Schola Ludus 2009 in Nove Hrady, which has received financial support from the European Social Fund and from the government of the Czech Republic.

REFERENCES

Finlayson-Pitts B. J., Pitts J. N., Jun., Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere: Theory, Experiments and Applications: *Academic Press, San Diego*, (2000).

Sander R., Compilation of Henry's Law Constant for Inorganic and Organic Species of Potential Importance in Environmental Chemistry: www.rolf-sander.net/henry/henry.pdf , (1999).

VÝFUKOVÉ EMISE ŽELEZNIČNÍHO MOTOROVÉHO VOZU ŘADY 854 BĚHEM REÁLNÉHO PROVOZU

Michal VOJTÍŠEK[1*], Jonáš JIRKŮ[2] a Martin PECHOUT[1]

[1] Katedra vozidel a motorů, Fakulta strojní, Technická univerzita v Liberci
[2] Ústav ekonomiky a managementu dopravy a telekomunikací, Fakulta dopravní, ČVUT v Praze
[*]tel. +420/774 262 854, e-mail michal.vojtisek@tul.cz, michal.vojtisek@fs.cvut.cz

SUMMARY

Exhaust emissions of a diesel passenger rail car during regular operation

Exhaust emissions from a 854 series diesel-hydraulic passenger rail car, with up to three non-motorized cars, were measured using a portable, on-board monitoring system during its regular operation on scheduled passenger runs along the Prague-Turnov corridor. Preliminary results suggest that such measurement is feasible and that particle emissions divided by declared maximum occupancy are very low, on the order of 1 mg/km.

ÚVOD

Příspěvek se zabývá měřením emisí drážních vozidel poháněných spalovacími motory během reálného provozu na trati.

Spalovací motory jsou nejen hlavní hnací silou velké části pojízdných strojů, zařízení a dopravních prostředků, ale též jedním z nejvýznamnějších zdrojů velmi jemných částic v ovzduší, zejména pak uměle vytvořených nanočástic, tj. nanočástic vzniklých v důsledku lidské činnosti. Tyto částice mají schopnost se zachycovat s relativně vysokou účinností v plicních sklípcích, pronikat přes buněčné membrány do krevního oběhu a působit, přispívat ke vzniku, nebo zhoršovat průběh různých, zpravidla chronických onemocnění.

Zatímco výfukové emise silničních vozidel byly a jsou studovány, modelovány, měřeny, a zejména snižovány a stále přísněji limitovány, relativně menší úsilí je zaměřeno na spalovací motory v nesilničních aplikacích. Odhady emisí nesilničních motorů pocházejí zpravidla z hodnot získaných při homologačních zkouškách nových motorů v laboratoři. Menší množství dat je též k dispozici ze zahraničních zkoušek dieselelektrických lokomotiv během provozu v ustálených režimech na zvláštní zkušebně, kdy vyrobená elektrická energie, během normálního provozu odebíraná trakčními motory lokomotivy, je mařena v sadě vodou chlazených odporníků.

Je však známo, že výfukové emise částic se mohou během životnosti motoru postupně či skokově zhoršovat se zvyšujícím se opotřebením motoru a s přibývajícím výskytem poruch a anomálií. Je též známo, že výfukové emise během reálného provozu mohou být vyšší než během jeho zjednodušené simulace v laboratorních podmínkách.

Prakticky žádná data nejsou k dispozici pro motorové vozy s hydromechanickým nebo hydrodynamickým přenosem výkonu, neboť tyto prakticky nelze zkoušet stacionárně. Taková data jsou však potřebná pro podporu uvážených rozhodnutí o opatřeních týkajících se emisí z dopravy, například rozvahy zda podpořit nebo omezit určitý mód přepravy, jakým směrem směřovat prostředky na aplikaci pokročilých paliv a technologií pro snižování emisí, případně rozvahy o budoucích emisních limitech.

Cílem úsilí, jehož je tato práce součástí, bylo charakterizovat provozní podmínky drážních vozidel a jejich výfukové emise během reálného provozu. Tento příspěvek se zabývá metodikou měření výfukových emisí na motorových vozech s jiným než elektrickým přenosem výkonu a přináší předběžné výsledky z pilotní série měření na jednom osobním motorovém voze řady 854 [1].

MĚŘENÍ

K měření byl vybrán stroj 854 029-6, přezdívaný též „Kristýnka“, deponovaný v Depu kolejových vozidel Českých drah v Praze Vršovicích, využívaný pro provoz na regionálních tratích. Počet najetých km s tímto motorem byl odhadován na jeden milion. Vozy této řady jsou poháněny vznětovým motorem Caterpillar 3412 E DI-TA, vidlicovým dvanáctiválcem o zdvihovém objemu 29,2 litru a deklarovaném maximálním výkonu 588 kW. Měření bylo provedeno v sobotu 17.6.2012 během běžného provozu vozu s proměnným počtem přípojných (0 až 3) vlečných vozů řady 054 na trati 070 Praha-Vršovice – Mladá Boleslav hlavní nádraží – Turnov [2].

Měření byla provedena přenosným systémem pro měření emisí, vyvinutým prvním autorem. Tento systém byl instalován ve strojovně na opačné straně motoru, než se nacházela průchozí ulička do kabiny strojvedoucího.

Motor byl osazen optickým snímačem otáček, snímačem teploty nasávaného vzduchu a snímačem tlaku v sacím potrubí motoru. Z těchto veličin, ze zdvihového objemu motoru a z dopravní účinnosti zjištěné kvalifikovaným odhadem a ověřené experimentálně na obdobném motoru Caterpillar 3406, byl vypočten průtok nasávaného vzduchu. Z tohoto průtoku a z měřených koncentrací CO_2 byl následně vypočten tok výfukových plynů. Rychlost jízdy byla zařízením pro určení polohy (GPS), jehož anténa byla umístěna na střeše vozu.

Do výfukového potrubí byly zavedeny dvě sondy o průměru 6 mm a délce cca 1 m. Jednou sondou byly odebírány neředěné výfukové plyny, které byly přiváděny elektricky vodivou hadicí do kondenzační nádoby, kde byly odděleny větší částice a kondenzát. Vzorek byl poté nasát přes filtry do

NDIR analyzátoru, který měřil koncentrace HC, CO a CO_2, a do elektrochemického článku, který měřil koncentrace NO,

semikondenzačního integrujícího nefelometru, který měřil intenzitu dopředného rozptylu laserového paprsku částicemi ve vzorku a jehož výstup byl empiricky kalibrován tak, aby byl úměrný hmotnostní koncentraci, a

měřicí ionizační komory, která měřila celkovou délku částic vztaženou na objem vzorku.

Částice byly také měřeny gravimetrickou metodou s využitím přenosného odběrového zařízení. Okolní vzduch filtrovaný HEPA filtrem byl přiváděn membránovým čerpadlem přes první regulátor hmotnostního toku vzduchu do miniaturního tunelu připojenému ke konci druhé sondy zavedené do výfukového potrubí. Z tohoto tunelu byl vzorek ředených výfukových plynů nasáván přes vzorkovací filtry z borosilikátového skla povlakované fluorokarbonem o průměru 47 mm (T60A20, Pall Life Sciences) a druhý regulátor hmotnostního toku, který zajišťoval konstantní průtok 24 slpm (litrů za minutu vztažených na standardní podmínky 293 K a 101 kPa). První regulátor byl nastavován napěťovým signálem v závislosti na vypočteném toku nasávaného vzduchu tak, aby tok neředěných výfukových plynů, daný rozdílem průtoků ředicího vzduchu a ředěného vzorku, byl úměrný hmotnostnímu toku vzduchu nasávaného motorem, který je u vznětového motoru jen o jednotky procent odlišný od hmotnostního toku výfukových plynů.

VÝSLEDKY (PŘEDBĚŽNÉ)

Souhrnné výsledky pro celé měření a pro jeho vybrané úseky jsou uvedeny v Tab. 1 pro celou soupravu, která sestávala vždy z jednoho motorového vozu buď samostatného (1+0) nebo až s třemi přípojnými vozy (1+3). Jako údaj o emisích částic byly vybrány hodnoty získané měřením metodou rozptylu laserového paprsku. Tato měření byla korelována s gravimetrickou metodou v celkem devíti úsecích. Na pěti úsecích byla měření zatížena neodstranitelnými chybami (poškození nebo znečištění filtru při výměně během jízdy, chybné nastavení měřicího zařízení, absence kterýchkoli z potřebných dat, nízké napětí akumulátoru). Měření na zbylých čtyřech úsecích gravimetrickou metodou vykazují hodnoty emisí částic o 19 %, 87 %, 95 % a 143 % vyšší. Na dalších pěti úsecích byla gravimetrická měření zatížena neodstranitelnými chybami (poškození nebo znečištění filtru při výměně během jízdy, chybné nastavení měřicího zařízení).

V Tab. 2 jsou tyto hodnoty přepočteny na obsaditelné místo dle deklarované kapacity vozu (včetně míst pro stání). Skutečná obsazenost na dané trati nebyla zjišťována.

Tab. 1: Souhrnné výsledky měření pro vybrané úseky

Trať	vozy	km	Palivo l/100 km	PM* [g/km]	CO_2 [g/km]	CO [g/km]	NO [g/km]	HC [g/km]
Celé měření		303.9	107	0.14	2835	8.2	43	2.0
Start, posunování		1.7	212	0.53	5625	22.4	77	3.2
Praha-Vršovice – Ml. Boleslav (os)	1+1	71.6	94	0.15	2483	8.9	31	0.8
Mladá Boleslav – Turnov (převoz)	1+0	32.8	85	0.11	2248	9.7	33	1.6
Turnov – Praha-Vršovice (rychlík)	1+3	103.6	125	0.14	3321	5.9	55	2.5
Praha-Vršovice – Ml. Boleslav (os)	1+2	74.9	107	0.14	2836	9.5	42	2.4

** Dle rozptylu laserového paprsku, dle gravimetrické metody jsou PM 1,2-2,4x vyšší*

Tab. 2: Souhrnné výsledky měření přepočtené na obsaditelné místo

emise na deklarované místo	míst	Palivo l/100 km	PM* [g/km]	CO_2 [g/km]	CO [g/km]	NO [g/km]	HC [g/km]
Praha-Vršovice – Ml. Boleslav (Os 9504)	221	0.42	0.0007	11	0.04	0.14	0.00
Mladá Boleslav – Turnov (převoz)	98	0.87	0.0012	23	0.10	0.33	0.02
Turnov – Praha-Vršovice (rychlík R 1145)	467	0.27	0.0003	7	0.01	0.12	0.01
Praha-Vršovice – Ml. Boleslav (Os 9514)	344	0.31	0.0004	8	0.03	0.12	0.01

** Dle rozptylu laserového paprsku, dle gravimetrické metody jsou PM 1,2 až 2,4x vyšší*

ROZPRAVA A ZÁVĚR

Je zřejmé, že uvedená data jsou orientační, neboť byla provedena pouze na jednom exempláři dané vozové řady, navíc se jedná o první sadu realizovaných měření, zatížených nejistotami. Nejistota měření hmotnostní koncentrace metodou laserového paprsku je odhadována faktorem 2 – 3, tj. skutečná hodnota může být poloviční až dvojnásobná, případně třetinová až trojnásobná. Nejistota výpočtu průtoku výfukových plynů může být v řádu jednotek procent, případně až 20 %.

Nejistota stanovení emisí gravimetrickou metodou s využitím částečného zředění je odhadována na 20 % v laboratorních podmínkách s použitím laboratorního zařízení. V podmínkách reálného provozu s použitím přenosného zařízení tato nejistota dosud nebyla spolehlivě kvantifikována, avšak lze předpokládat, že může dosahovat až faktoru 2. Porovnávací měření přenosného vzorkovacího zařízení v současné době probíhají a z tohoto důvodu, zároveň i vzhledem k různorodosti poměrů

mezi gravimetrickým a optickým měřením, nebyla provedena korekce optického měření na gravimetrická data.

Nejistota generalizace na danou řadu sestává z nejistoty vyplývající z generalizace provozu v daný den na průměrný a obecný provoz a z nejistoty vyplývající z generalizace emisí daného vozu na všechny exempláře této řady.

I přes zmíněné nejistoty je však zřejmé, že emise částic přepočtené na obsaditelné místo jsou v řádu miligramu na km (0,3 – 1,2 mg/km dle rozptylu světla), v případě nashromáždění nejistot směrem k podhodnocení emisí pak maximálně v řádu jednotek mg/km. Takové hodnoty jsou srovnatelné s limitem 5 mg/km (tj. 1 mg/km na sedadlo) pro automobilové motory dosud nejpřísnější platné emisní kategorie Euro 5, přičemž průměrné emise starších automobilů se vznětovými motory jsou v řádu desetin g/km na automobil.

Z průzkumu motoru měřeného vozu před měřením a dotazů na historii jeho provozu nebylo zjištěno, že by byly provedeny nějaké významné úpravy na palivovém nebo vstřikovacím systému motoru, a nelze proto předpokládat, že by emise ostatních vozů byly výrazně jiné.

Rozložení emisí během jízdy, vliv provozních podmínek, stylu jízdy a hmotnosti soupravy je předmětem případných dalších studií, během kterých bude nutné shromáždit dostatečné množství dat z více strojů.

Poznatky z tohoto měření lze shrnout do závěrů, že **(a) měření výfukových emisí drážního motorového vozu během jeho reálného provozu je proveditelné a (b) emise částic v přepočtu na obsaditelné místo se zdají být, v porovnání s automobilovou dopravou, velmi malé.**

PODĚKOVÁNÍ

Provozní náklady měření byly financovány projektem MEDETOX – Inovativní metody měření toxicity výfukových plynů naftových motorů v podmínkách reálného městského provozu, který je spolufinancován evropským finančním nástrojem LIFE+ (LIFE10 ENV/CZ/651) a Ministerstvem životního prostředí ČR. Autoři děkují pracovníkům Českých drah, a. s., Depa kolejových vozidel Praha za laskavé umožnění měření a podporu a spolupráci při jeho realizaci.

LITERATURA

http://cs.wikipedia.org/wiki/Motorov%C3%BD_v%C5%AFz_854
http://www.cd.cz/mapa/

VE VELIKOSTNĚ SEGREGOVANÉM AEROSOLU NEJSOU ULTRAJEMNÉ ČÁSTICE HLAVNÍM NOSIČEM KARCINOGENNÍCH PAU A JEJICH GENOTOXICITY

Jan TOPINKA[1], Alena MILCOVÁ[1], Jana SCHMUCZEROVÁ[1], Jiří KROUŽEK[2], Jan HOVORKA[2]

[1]Oddělení genetické ekotoxikologie, Ústav experimentální medicíny AV ČR, v.v.i., Praha, jtopinka@biomed.cas.cz
[2]Ústav pro životní prostředí, PřF University Karlovy v Praze

Klíčová slova: znečištění ovzduší, ultrajemné částice, karcinogenní PAU, DNA adukty, genotoxicita

SUMMARY

Some studies suggest that genotoxic effects of the combustion related aerosol are induced by carcinogenic polycyclic aromatic hydrocarbons (c-PAHs) and their derivatives forming organic fraction of the ambient air particulate matter (PM). The proportion of the organic fraction in PM is known to vary with particle size. Among all aerosol size fractions the ultrafine particles are hypothesized to be the most important carrier of c-PAHs, since they possess the highest specific surface. To test this hypothesis, concentrations of c-PAHs in the organic extracts (EOMs) from coarse ($1<d_{ae}<10$ μm), upper ($0.5< d_{ae}<1$ μm), and lower ($0.17< d_{ae}<0.5$ μm) accumulation, and ultrafine ($d_{ae}<0.17$ μm) size fractions of ambient aerosols were compared. High-volume aerosol samples were collected consecutively in 4 localities differing in the extent of environmental pollution. The genotoxicity of EOMs was measured by the analysis of DNA adducts induced in the acellular assay consisting of calf thymus DNA with/without rat liver microsomal S9 fraction coupled with ^{32}P-postlabelling. The upper accumulation fraction was the major size fraction in all 4 localities forming 37-46 % of the total PM mass. As per m^3 of sampled air, this fraction also binds the highest amount of c-PAHs. Correspondingly, the upper accumulation fraction induced highest DNA adduct levels. As per PM mass itself, the lower accumulation fraction is seen to be the most efficient at binding DNA-reactive organic compounds, Interestingly, the results suggest that the fraction of ultrafine particles of various ambient air samples is neither a major carrier of c-PAHs nor a major inducer of their genotoxicity, which is an important finding for the extensively discussed toxicity and health effects of ultrafine particles.

ÚVOD

Cílem této studie bylo kvantifikovat karcinogenní PAU a genotoxicitu v organických extraktech z různých velikostních frakcí aerosolu, včetně frakce o aerodynamickém průměru částic pod 0,17 μm, která převážně obsahuje ultrajemné částice (<0,1 μm). Tuto frakci jsme porovnali se třemi dalšími frakcemi v rozmezí 0,17 μm – 10 μm. Vzorky byly odebrány v různých lokalitách ČR s odlišným stupněm a zdroji znečištění ovzduší.

MĚŘENÍ

Vzorkování, organická extrakce a chemická analýza: Na lokalitách byl aerosol utříděn dle aerodynamickém průměru d_{ae} částic do 4 velikostní frakcí. Frakce hrubá ($1<d_{ae}<10$ μm), horní akumulační ($0,5<d_{ae}<1$ μm) dolní akumulační ($0,17<d_{ae}<0,5$ μm) byly zachyceny na polyuretanovou pěnu (PUF). Ultrajemná frakce (<0,17um) PM na skleněnné mikrovláknové filtry potažené PTFE

(Pallflex TX40). Vzorkování proběhlo postupně ve 4 lokalitách s pomocí velkoobjemového kaskádního impaktoru (BGI 900, USA.) 24 h denně v období leden 2010 – březen 2010. Testovanými lokalitami byly: Březno (okres Chomutov), v blízkosti povrchového lignitového dolu a hnědouhelných elektráren; Dobré Štěstí (Plzeňsko), v blízkosti dálnice D5; Praha 2, Benátská ulice, kde bylo odběrové zařízení umístěno na střeše budovy v prostoru universitní botanické zahrady; pozaďová lokalita, Láz, kterou byla hráz rybníka na pitnou vodu v zalesněné oblasti jihozápadně od Příbrami. Impaktor byl umístěn na střeše mobilní stanice ve výšce 4 m. V Praze byl impaktor ve výšce 25 m nad úrovní silnice. Jak PUFy tak i absolutní filry byly extrahovány dichlormetanem. Chemická analýza byla provedena v certifikovaných laboratořích ALS Czech Republic s.r.o., Praha (EN ISO CSN IEC 17025) metodou HPLC s fluorimetrickou detekcí podle standardního postupu ISO11338-2. Byly stanoveny koncentrace 7 polycyklických aromatických uhlovodíků (PAU), které jsou dle Mezinárodní agentury pro výzkum rakoviny IARC považovány za karcinogenní PAU (k-PAU) [IARC 2010]. Konkrétně se jedná o benz[a]antracen (B[a]A), chryzen (CHRY), benzo[b]fluoranten (B[b]F), benzo[k]fluoranten (B[k]F), benzo[a]pyren (B[a]P), dibenzo[a,h]antracen (DB[ah]A), and indeno[1,2,3-cd]pyren (I[cd]P), které byly analyzovány v každém vzorku. Pro provedení experimentů byly extrakty odpařeny pod dusíkem do 1,2-propandiolu (100 μl) Zbytek byl rozpuštěn v dimetylsulfoxidu (DMSO). Zásobní roztok každého extraktu (EOM) obsahoval 50 mg EOM/ml DMSO. Vzorky byly uloženy do mrazícího boxu na -80^{o}C až do provedení následných analýz.

In vitro acelulární test s analýzou DNA aduktů: Test byl proveden metodou popsanou v literatuře [Smith et al., 1998; Binková et al., 2007]. Nativní DNA z telecího brzlíku (1 mg/ml) byla inkubována s extrakty (100 μg EOM/ml) po dobu 24 h při 37°C s a bez metabolické aktivace s použitím S9-frakce (1 mg protein/ml). S9-frakce z jater potkana pocházela z Toxily (Pardubice). DNA inkubovaná s B[a]P a DMSO byla použita jako pozitivní, respektive negativní, kontrola. DNA byla izolována extrakcí směsí fenol/chloroform/isoamylalkohol a následným vysrážením etanolem [Gupta, 1985]. Stanovení DNA aduktů bylo provedeno metodou ^{32}P-postlabelling [Reddy and Randerath, 1986; Phillips and Castegnaro, 1999]. Radioaktivita jednotlivých aduktů nebo jejích směsí (diagonální radioaktivní zóny) byla změřena na kapalném scintilačním počítači jako adukty na 10^8 nukleotidů.

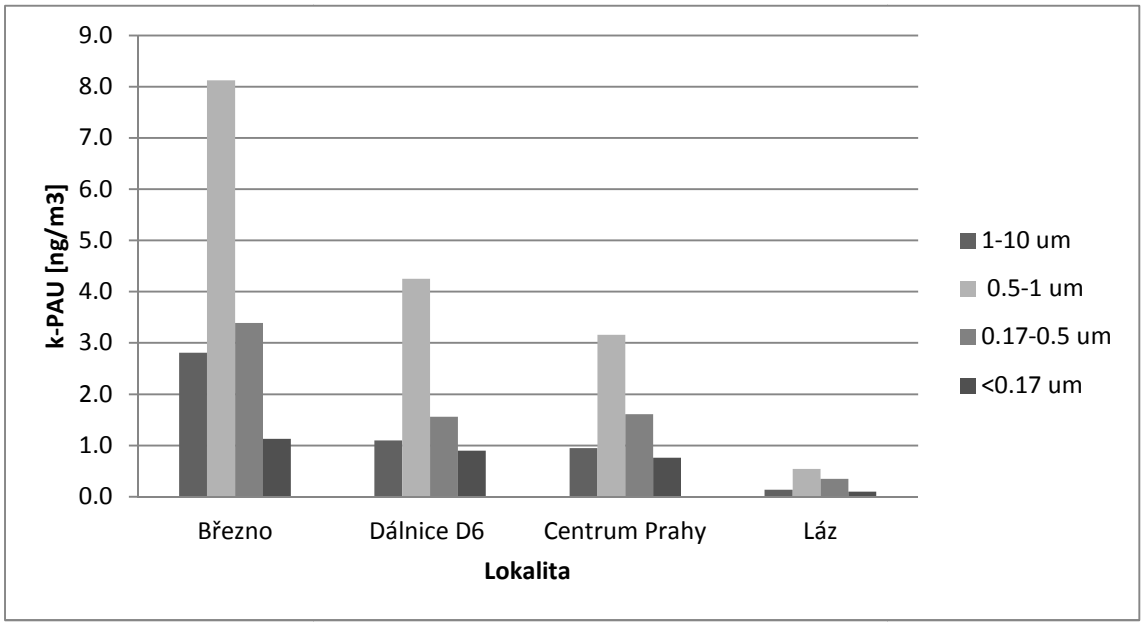
VÝSLEDKY

Ačkoli se rozdělení celkové hmoty PM mezi jednotlivé velikostní frakce pro jednotlivé lokality podstatně liší, na všech 4 lokalitách je nejvíce zastoupená horní akumulační frakce (37–46%). Ultrajemná frakce byla nejvýrazněji zastoupena na pozaďové stanici (~27%), zatímco v blízkosti povrchového dolu bylo její zastoupení nejnižší (~7%). Je třeba říci, že tato data jsou založena na hmotnostních koncentracích a zcela jiný obrázek by poskytlo porovnání počtu částic v jednotlivých frakcích. Součet koncentrací sedmi k-PAU v extraktech z jednotlivých lokalit je relativně vysoký. Výsledky ukazují, že frakce horní akumulační váže největší množství těchto látek ve všech lokalitách (Obr. 1A), což může být dáno jejím vysokým podílem na celkové hmotě aerosolu. Naproti tomu, ultrajemná frakce váže nejnižší množství k-PAU ve všech lokalitách. Zvážíme-li limit Světové zdravotnické organizace (WHO) pro B[a]P (nejtoxičtější k-PAU analyzovaný v této studii) ve vnějším ovzduší (1 ng/m^3), naše výsledky ukazují, že tento limit byl překročen pro všechny lokality s výjimkou pozadí (Láz).

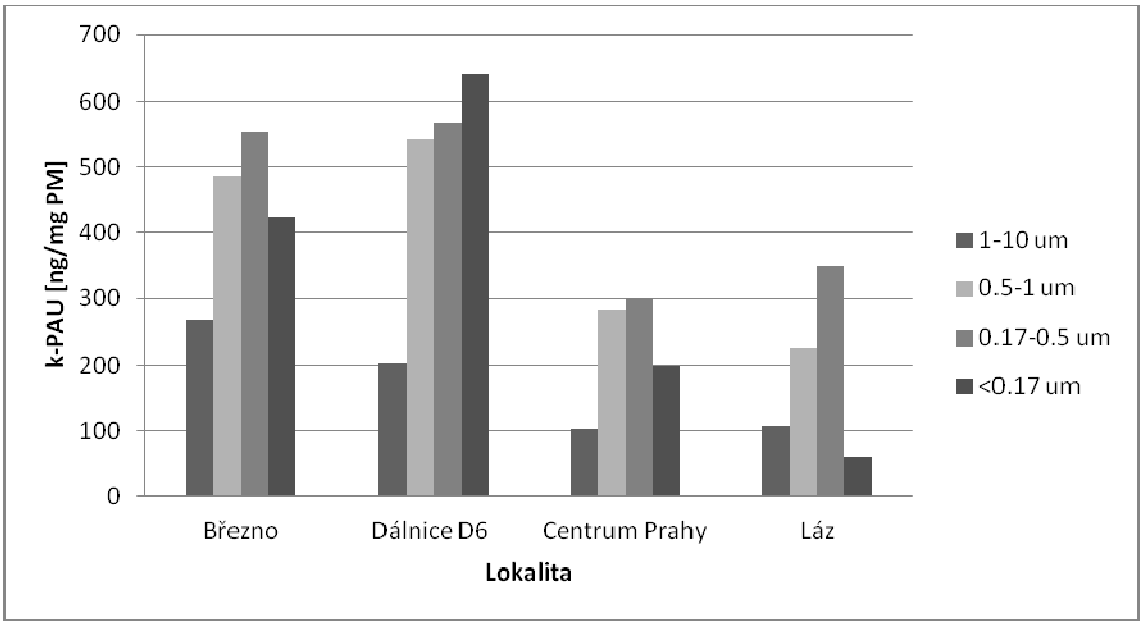
Pro odpověď na otázku, která velikostní frakce je nejúčinnějším nosičem k-PAU je vhodnější koncentrace k-PAU normovat na hmotnost dané frakce než na m^3 vzduchu. (Obr. 1B). V takovém případě jsou akumulační i ultrajemná frakce přibližně stejně účinné ve své schopnosti vázat k-PAU s na všech lokalitách výjimkou pozadí. Naše výsledky pro vzorky z blízkosti dálnice D5 jsou v souladu s předchozími studiemi provedenými v západní Evropě [Putaud et al., 2004], kde hlavním zdrojem znečištění je doprava a hlavními nosiči organického uhlíku jsou částice pod 0,15 μm. Naproti tomu hladiny k-PAU v ostatních lokalitách vykazují vyšší hodnoty na hrubších frakcích, což ukazuje na další zdroje k-PAU. Pozorované vysoké koncentrace B[a]P mohou být těžko vysvětleny jen dopravou, která je dominantním zdrojem znečištění ovzduší v západní Evropě [Putaud et al., 2004; Lonati et al., 2011].

Česká republika je průmyslová země s vysokou koncentrací těžkého průmyslu, koksáren a povrchových dolů.

(A)

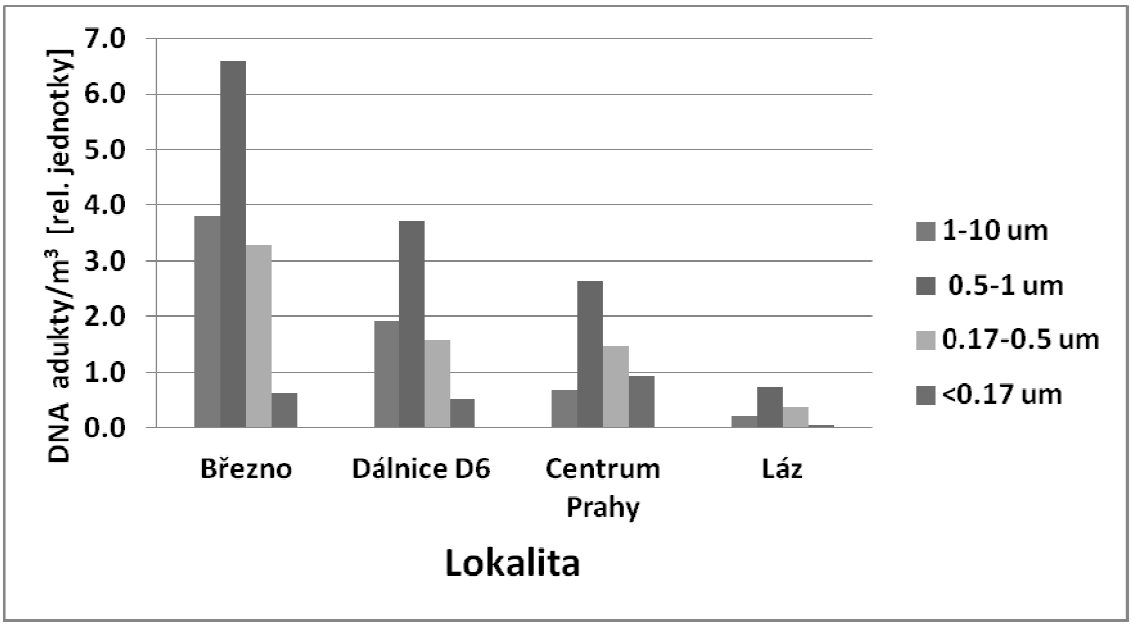


(B)

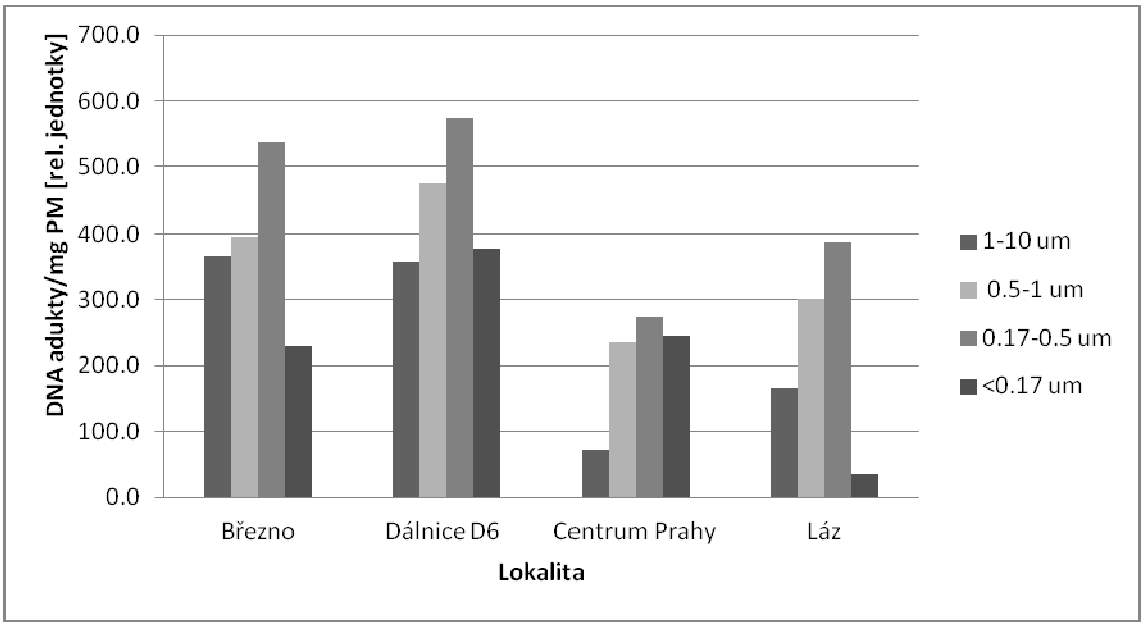


Obr. 1. Suma koncentrací 7 karcinogenních PAU (k-PAU) v organických extraktech (EOM) připravených z různých velikostních frakcí aerosolů odebraných ve vybraných lokalitách: (**A**) na 1 m^3 vzduchu; (B) na mg PM. K-PAU zahrnují benz[a]antracen (B[a]A), chryzen (CHRY), benzo[b]fluoranten (B[b]F), benzo[k]fluoranten (B[k]F), benzo[a]pyren (B[a]P), dibenzo[a,h]antracen (DB[ah]A), and indeno[1,2,3-cd]pyren (I[cd]P).

(A)



(B)



Obr.2. Celkové hladiny DNA aduktů indukované organickými extrakty z velikostně segregovaných aerosolů v acelulárním modelu (nativní DNA + mikrosomální S9-frakce): (**A**) na 1 m^3 vzduchu; (B) na mg PM. Hodnoty představují průměr ze 2 nezávislých měření lišících se o <±10%.

Průmyslové emise spolu s dopravou a lokálními topeništi na bázi fosilních paliv jsou zde hlavními zdroji PM a k-PAU.

Na rozdíl od celkových koncentrací k-PAU, poměry koncentrací individuálních k-PAU se významně neliší. Výjimkou je chryzen, který je výrazněji zastoupen v hrubé frakci pozaďové lokality. Nejtoxičtější k-PAU, B[a]P, se pohybuje mezi 10 až 18% celkových k-PAU ve všech lokalitách a velikostních frakcích. Pozorované rozdíly mezi jednotlivými k-PAU nejsou tak výrazné, aby umožnily

použití diagnostických poměrů [Yunker et al., 2002; Ding et al., 2007] k identifikaci převažujících zdrojů k-PAU v jednotlivých lokalitách. Ačkoli se vzorkované lokality liší hlavními zdroji znečištění je překvapivě distribuce k-PAU mezi velikostní frakce PM podobná. Jediným podstatným rozdílem je relativně vysoká koncentrace k-PAU v ultrajemné frakci odebrané v blízkosti dálnice, kde převažuje primární a sekundární PM o velikosti d_{ae}< 0,15 μm [Putaud et al., 2004].

Bylo opakovaně prokázáno, že metabollity k-PAU tvoří po aktivaci enzymy cytochromu P-450 stabilní DNA aduklty, které jsou detekovatelné metodou ^{32}P-postlabelling [Sevastyanova et al., 2007]. Stejný aktivační system používající nativní DNA jako substrát v přítomnosti či nepřítomnosti jaterní mikrosomální frakce potkana obsahující směs enzymů nutnou k bioaktivaci k-PAU byl použit v této studii. Protože k-PAU potřebují S9-frakci k aktivaci svých genotoxických účinků je možné z rozdílu hladin aduktů v přítomnosti (+S9) a nepřítomnosti (-S9) usuzovat na významný příspěvek k-PAU k celkové geenotoxicitě. Celkové hladiny DNA aduktů indukované extrakty z PM po metabolické aktivaci S9-frakcí a vyjádřené na m^3 prosátého vzduchu jsou na Obr. 2A. Výsledky ukazují nejvyšší příspěvek horního akumulačního módu k celkové genotoxicitě PM. Hladiny DNA aduktů pro vzorky s metabolickou aktivací byly 3–5-krát vyšší než pro vzorky bez metabolické aktivace. Příspěvek přímo působících genotoxických látek je však též významný a může být dán přítomností sloučenin typu nitro- a hydroxyl-derivátů PAU, které jsou sice v extraktech zastoupeny v podstatně menších koncentracích než PAU [Claxton et al., 2004], ale jsou většinou mnohem více genotoxické než k-PAU [Topinka et al., 2000].

Podobně jako nízký obsah k-PAU, frakce PM pod 0,17 μm vykazuje nejnižší hladiny DNA aduktů (genotoxicitu). Pro odpověď na otázku, která velikostní frakce aerosolu je nejúčinějším nosičem genotoxických látek je lepší normovat hladiny DNA aduktů na hmotnost dané frakce (Obr. 2B). V takovém případě je pro všechny lokality nejúčinnějším nosičem genotoxicity frakce dolní akumulační (0,17–0,5 μm). Ultrajemná frakce (d_{ae}<0,17 μm) představuje významnou, avšak nižší genotoxicitu.

ZÁVĚRY

Závěrem lze konstatovat, že ve vnějším ovzduší jsou částice ve velikostním rozmezí 0,5<d_{ae}<1 μm hlavními nosiči karcinogenních PAU a představují nejvyšší podíl genotoxicity vázané na PM pokud je koncentrace k-PAU vztažena na objem vzduchu. Uvažujeme-li koncentraci k-PAU vztaženou na hmotnost aerosolu, pak jsou k-PAU nakoncentrovány nejvíce v částicích 0,17<d_{ae}<0,5 μm, které též indukují nejvyšší genotoxicitu. Naproti tomu frakce částic o d_{ae}<0,17 μm, obsahující zejména ultrajemné částice, není ani nejúčinnějším nosičem k-PAU ani nepředstavuje nejvyšší genotoxický potenciál. Celkově naše výsledky prokazují, že submikronové částice vážou 80-90% k-PAU a 70-80% celkové genotoxicity, avšak částice pod 0,17 μm, tvořící ultrajemnou frakci, nesou pouze 7-10% k-PAU/m^3 a reprezentují pouze 4–20% of jejich genotoxicity.

PODĚKOVÁNÍ

Studie byla podpořena Grantovou agenturou České republiky (CZ: P503/12/G147) a Ministerstvem životního prostředí (SP-1a3/149/08).

LITERATURA

Binkova B., Topinka J., Sram R.J., Sevastyanova O., Novakova Z., Schmuczerova J., Kalina I., Popov T., Farmer P.B., In vitro genotoxicity of PAH mixtures and organic extract from urban air particles. Part I: Acellular assay, *Mutation. Research* 620, 114-122, (2007).

Claxton L.D., Matthews P.P., Warren S.H., The genotoxicity of ambient outdoor air, a review: salmonella mutagenicity, *Mutation Research* 636, 36-94 (2004).

Ding X., Wang X.M., Xie Z.Q., Xiang C.H., Mai B.X., Sun L.G., Zheng M., Sheng G.-Y., Fu J.M., Poschl U., Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons observed over the North Pacific Ocean and the Arctic area: special distribution and source identification, *Atmospheric Environment* 47, 2061-2072 (2007).

Gupta R.C., Enhanced sensitivity of 32P-postlabeling analysis of aromatic carcinogen: DNA adducts, *Cancer Research* 45, 5656–5662, (1985).

IARC – International Agency for Research on Cancer and World Health Organization, IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans, Volume 92: Some Non-heterocyclic Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Some Related Exposures, Lyon, (2010).

Lonati G., Crippa M., Gianelle V., Van Dingenen, R., Daily patterns of the multi-modal structure of the particle number size distribution in Milan, Italy, *Atmospheric Environment* 45, 2434-2442, (2011).

Phillips D.H., Castegnaro M., Standardization and validation of DNA adduct postlabelling methods: report of interlaboratory trials and production of recommendedprotocols. *Mutagenesis* 14, 301–315, (1999).

Putaud J.-P., Raes, F., Van Dingenen R., Brüggemann E., Facchini M.-C., Decesari S., Fuzzi S., Gehrig, Hüglin, C., Laj, P., Lorbeer, G., Maenhaut, W., Mihalopoulos, N., Müller, K., Querol, X., Rodriguez, S., Schneider, J., Spindler, G., Ten Brink, T., Tørseth, K., and Wiedensohler, A., A European aerosol phenomenology-2: chemical characteristics of particulate matter at kerbside, urban, rural and background sites in Europe. *Atmospheric Environment* 38, 2579-2595, (2004).

Reddy M.V., Randerath, K., Nuclease P1-mediated enhancement of sensitivity of 32P-postlabelling test for structurally diverse DNA adducts. *Carcinogenesis* 7, 1543–1551, (1986).

Sevastyanova, O., Novakova, Z., Hanzalova, K., Binkova, B., Sram, R.J., and Topinka, J., Temporal variation in the genotoxic potential of urban air particulate matter. *Mutation Research* 649, 179-186, (2008).

Smith W.A., Arif J.M., Gupta R.C., Effect of cancer chemopreventive agents on microsome-mediated DNA adduction of the breast carcinogen dibenzo[a,l]pyrene, *Mutation Research* 412, 307–314, (1998).

Topinka J., Schwarz L.R., Wiebel F.J., Černá M., Wolff T., Genotoxicity of urban air pollution in the Czech Republic Part II: DNA adduct formation in mammalian cells by extractable organic matter, *Mutation Research.* 469, 83-93, (2000).

Yunker M.B., MacDonald R., Vingarzan R., Mitchell R.H., Goyette D., Sylvestre S., PAHs in the Fraser River basin: a critical appraisal of PAH ratios as indicators of PAH source and composition, *Organic Geochemistry* 33, 489-515, (2002).

MASS ACCOMMODATION COEFFICIENT FOR NANOSCALE AEROSOL PARTICLES

Valeri LEVDANSKY[1,2], Jiří SMOLÍK[2], Vladimír ŽDÍMAL[2], Pavel MORAVEC[2]

[1]Heat and Mass Transfer Institute NASB, Minsk, Belarus
[2]Institute of Chemical Process Fundamentals AS CR, v.v.i., Prague, Czech Republic

Keywords: nanoparticles, size effect, mass accommodation coefficient

INTRODUCTION

The influence of size effects on physicochemical transformations and transfer processes in the heterogeneous systems with nanoobjects attracts increasing attention of researchers. These problems are of interest for nanotechnology and atmospheric physics. Size effects can influence the cohesive energy as well as the activation energies of vacancy formation and diffusion of atoms in the nanoscale particles (Vanithakumari and Nanda, 2008). Phase transitions (including nucleation) in aerosol systems with nanoscale particles (clusters) also depend on the nanoparticle size (Levdansky et al., 2010). Hear we discuss the size dependence of the mass accommodation coefficient γ in the gas–nanoparticle system.

RESULTS AND DISCUSSION

The value of γ depends on the rate constants for adsorption (k_{ads}), desorption (k_{des}) and absorption (k_{abs}) of gas molecules. Taking into account the relation between the sticking coefficient α_s and the value of k_{ads} ($\alpha_s = 4k_{ads}/v$, where v is the mean thermal velocity of gas molecules) and the equation for the mass accommodation coefficient (Crowley et al., 2010), the value of γ can be written as

$$\gamma = \frac{4k_{ads}k_{abs}}{v(k_{abs} + k_{des})}. \quad (1)$$

In view of the size dependence of k_{ads}, k_{des} (Murzin, 2009) and k_{abs} (Levdansky et al., 2009) in the case of nanoscale particles we can write following equations for mentioned rate constants:

$$k_{ads} = k_{ads,\infty} \exp\left(-\frac{4\alpha_{ads}\sigma V_m}{dRT}\right), \quad (2)$$

$$k_{des} = k_{des,\infty} \exp\left(\frac{4(1-\alpha_{ads})\sigma V_m}{dRT}\right), \quad (3)$$

$$k_{abs} = k_{abs,\infty} \exp\left\{\frac{Q_{abs,\infty}}{RT}\left[1-\exp\left(-\frac{4\delta}{\delta+d}\right)\right]\right\}, \quad (4)$$

where d is the particle diameter, $k_{ads,\infty}$, $k_{des,\infty}$, $k_{abs,\infty}$ are respectively the rate constants for adsorption, desorption and absorption for bulk matter, σ is surface tension for the nanoparticle (it is assumed for simplicity to be size-independent), α_{ads} is the Polanyi parameter for the adsorption rate constant, V_m is the molar volume of the substance forming the condensed phase, R is the gas constant, T is the temperature, δ is the Tolman length, $Q_{abs,\infty}$ is the activation energy for transition of molecules from the adsorption to absorption state for bulk matter.

First, let us consider the limiting case when $k_{des} >> k_{abs}$ and $d >> \delta$. Under the above-mentioned assumptions, the following equation for the value of γ can be written:

$$\gamma = \gamma_1 = \gamma_{1\infty} \exp\left[\frac{4Q_{abs,\infty}}{RTd^*}\left(1 - \frac{\sigma V_m}{Q_{abs,\infty}\delta}\right)\right], \quad (5)$$

where $\gamma_{1\infty} = 4k_{ads,\infty}k_{abs,\infty}/(\nu k_{des,\infty})$, $d^* = d/\delta$.
It is seen that in the case of the positive exponent in Eq. 5 the value of γ increases with a decrease in d^*. In the case when $k_{des} << k_{abs}$ and $d >> \delta$ the value of γ can be presented as

$$\gamma = \gamma_2 = \gamma_{2\infty} \exp\left(-\frac{4\alpha_{ads}\sigma V_m}{RTd^*\delta}\right), \quad (6)$$

where $\gamma_{2\infty} = 4k_{ads,\infty}/\nu$.
It is seen from Eq. (6) that in the considered case the value of γ decreases with a reduction in d^*. It is worth noting that the size dependence of surface tension can also affect the value of γ.

CONCLUSIONS

Thus, it is shown that the size dependence of the rate constants for adsorption, desorption and absorption of gas molecules in the gas–nanoparticle system can affect the mass accommodation coefficient. The value of the mass accommodation coefficient depending on the system parameters can both increase and decrease with a reduction in the nanoparticle size.

ACKNOWLEDGEMENTS

This work was supported by GAAVCR project IAA200760905 and GACR project 101/09/1633.

REFERENCES

Crowley J.N., Ammann M., Cox R.A., Hynes R.G., Jenkin M.E., Mellouki A., Rossi M.J., Troe J., Wallington T.J., Evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry: Volume V – heterogeneous reactions on solid substrates, *Atmos. Chem. Phys*., 10, 9059–9223 (2010).

Levdansky V.V., Smolik J., Moravec P., Impurity trapping by aerosol particles, *Aerosol Air Qual. Res.*, 9, 257–265 (2009).

Levdansky V.V., Smolik J., Moravec P., Size effects in physicochemical transformations in aerosol systems with nanoparticles*, Int. Commun. Heat Mass Transfer*, 37, 593–595 (2010).

Murzin D.Yu., Thermodynamic analysis of nanoparticle size effect on catalytic kinetics, *Chem. Eng. Sci.*, 64, 1046–1052 (2009).

Vanithakumari S.C., Nanda K.K., A universal relation for the cohesive energy of nanoparticles, *Phys. Lett. A*, 372, 6930–6934 (2008).

SIZE DEPENDENCE OF REACTIVE UPTAKE COEFFICIENT IN CHEMICAL REACTIONS ON AEROSOL NANOPARTICLES

Valeri LEVDANSKY[1,2], Jiří SMOLÍK[2], Vladimír ŽDÍMAL[2], Pavel MORAVEC[2]

[1]Heat and Mass Transfer Institute NASB, Minsk, Belarus
[2]Institute of Chemical Process Fundamentals AS CR, v.v.i., Prague, Czech Republic

Keywords: reactive uptake coefficient, nanoscale aerosol particles, size effect

INTRODUCTION

Chemical reactions in aerosol systems play a significant role in formation of new aerosol particles and their growth in the atmosphere and in various areas of nanotechnology. In the case of nanoscale aerosol particle the size effects can sufficiently affect the rate of chemical reactions both inside the particle and on its surface. The size dependence of a chemical reaction occurring on the nanoparticle surface can be related to the size dependence of the intrinsic activation energy for a chemical reaction and the adsorption kinetics of reactant molecules. Here we consider some aspects of the possible influence of the mentioned effects on the reactive uptake coefficient in the Eley-Rideal mechanism of a chemical reaction.

RESULTS AND DISCUSSION

The reactive uptake coefficient γ_r in the Eley-Rideal mechanism of a chemical reaction can be written as (Crowley et al., 2010)

$$\gamma_r = \alpha_r \theta_B , \tag{1}$$

where α_r is the elementary reaction probability in collision of a gas phase molecule A with the adsorbed molecule B, θ_B is the surface coverage by adsorbed molecules of the component B.

The value of θ_B in the Langmuir adsorption model is given by

$$\theta_B = \frac{K_a P_B}{1 + K_a P_B} , \tag{2}$$

where K_a is the Langmuir adsorption equilibrium constant, P_B is the partial pressure of molecules of the component B in a gas phase (for simplicity we neglect here adsorption of molecules of the component A and the reaction product).

The reactive uptake coefficient depends on the nanoparticle size due to the size dependence of K_a (Murzin, 2009) and the size dependence of α_r. Taking into account the dependence of α_r for the nanoparticle on the activation energy of a chemical reaction for the nanoparticle E_{rp}, assuming that E_{rp} is related to the activation energy for a heterogeneous chemical reaction for bulk matter $E_{r\infty}$ analogously to the equation for the activation energies for different processes that is given by Vanithakumari and Nanda (2008) and using the size dependence of the nanoparticle melting temperature according to Rekhviashvili and Kishtikova (2006), the value of γ_r for nanoparticle (γ_{rp}) in $K_a P_B \ll 1$ and $d/\delta \gg 1$, where d is the diameter of the nanoparticle and δ is the Tolman length, can be written as

$$\gamma_{\mathrm{rp}} = \alpha_{\mathrm{r}\infty} K_{\mathrm{a}\infty} P_{\mathrm{B}} \exp\left[\frac{4E_{\mathrm{r}\infty}}{RTd^*}\left(1-\frac{\sigma V_{\mathrm{m}}}{E_{\mathrm{r}\infty}\delta}\right)\right], \quad (3)$$

where $\alpha_{r\infty}$ and $K_{a\infty}$ are respectively the reaction probability and Langmuir adsorption constant for bulk matter, R is the gas constant, T is the temperature, V_m is the molar volume for the substance forming the nanoparticle, σ is surface tension (it is assumed to be size-independent), $d^* = d/\delta$.

Figure 1 shows the dependence of $\gamma^* = \gamma_{rp}/(\alpha_{r\infty}K_{a\infty}P_B)$ on d^* at different values of parameters $\varphi = \sigma V_m/(E_{r\infty}\delta)$ and $\psi = E_{r\infty}/(RT)$.

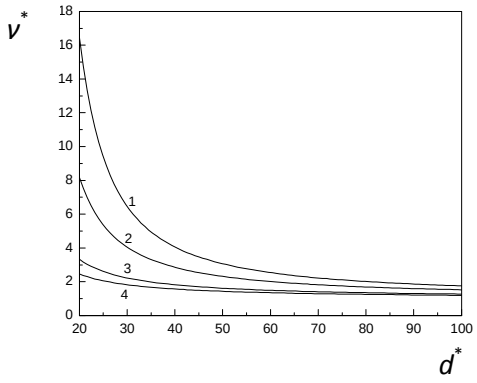


Fig. 1. Dependence of γ^* on d^*; 1, 2: φ = 0.3; 3, 4: φ = 0.7; 1, 3: ψ =20; 2, 4: ψ = 15.

CONCLUSIONS

Thus, it is shown that the value of γ^* for the aerosol nanoparticle is affected by the size dependence of the Langmuir adsorption constant and the activation energy of a chemical reaction. The value of γ^* increases with a decrease in the nanoparticle size.

ACKNOWLEDGEMENTS

This work was supported by GAAVCR project IAA200760905 and GACR project 101/09/1633.

REFERENCES

Crowley J.N., Ammann M., Cox R.A., Hynes R.G., Jenkin M.E., Mellouki A., Rossi M.J., Troe J., Wallington T.J., Evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry: Volume V – heterogeneous reactions on solid substrates, *Atmos. Chem. Phys.*, 10, 9059–9223 (2010).

Murzin D.Yu., Thermodynamic analysis of nanoparticle size effect on catalytic kinetics, *Chem. Eng. Sci.*, 64, 1046–1052 (2009).

Rekhviashvili S.Sh., Kishtikova E.V., On the temperature of melting of nanoparticles and nanocrystalline substances, *Tech. Phys. Lett.*, 32, 439–441 (2006).

Vanithakumari S.C., Nanda K.K., A universal relation for the cohesive energy of nanoparticles, *Phys. Lett. A*, 372, 6930–6934 (2008).

DIFÚZNÍ BATERIE – STARONOVÝ NÁSTROJ K AEROSOLOVÉ SPEKTROMETRII NANOČÁSTIC

Adéla HOLUBOVÁ ŠMEJKALOVÁ[1], Jakub ONDRÁČEK[2], Naděžda ZÍKOVÁ[2], Vladimír ŽDÍMAL[2]

[1]Observatoř Košetice, Český Hydrometeorologický ústav, adela.holubova@chmi.cz
[2]Oddělení aerosolových a laserových studií, Ústav chemických procesů AV ČR, v.v.i., Praha

Klíčová slova: Aerosolová technologie, Difúzní baterie, Inverze dat

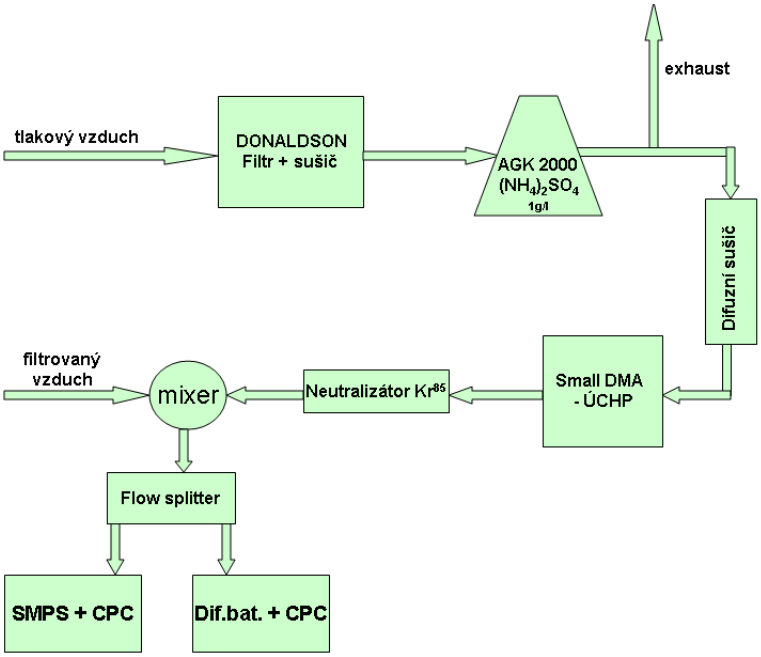
ÚVOD

Difúzní baterie byly původně vyvinuty k určování difúzních koeficientů aerosolových částic o průměru menším než 0.1 μm [1], k určení rozdělení velikosti částic se začaly využívat až později. Nejrozšířenější verzí se stala difúzní baterie s nerezovými síťkami stejného průměru uloženými v sérii podle návrhu Sinclaira a Hoopese[2]. Jejich konstrukce byla komercionalizována firmou TSI ke stavbě modelu 3040, který byl použit v této práci. Po nástupu aerosolových spektrometrů typu SMPS, založených na principu elektrické pohyblivosti částic, se v posledních dvou dekádách difúzní baterie téměř přestaly používat. Pro některé aplikace však jejich nasazení může být výhodné, např. pro měření velikostních spekter dceřinných produktů rozpadu Rn, nebo nově v aplikacích, kde je třeba měřit rozdělení velikosti aerosolových nanočástic.

V období od podzimu 2011 do léta 2012 se v Oddělení aerosolových a laserových studií ÚCHP AV ČR uskutečnilo v několika týdenních kampaních srovnávací měření mezi difúzní baterií (DB 3040, TSI), skenovacím třídičem pohyblivosti částic (SMPS 3936L, TSI) a kondenzačním čítačem ultrajemných částic (UCPC 3025A, TSI). Cílem porovnání bylo ověření správnosti měření difúzní baterií a následný vývoj nového měřicího programu umožňujícího lepší nastavení jejích klíčových provozních parametrů.

METODIKA

Aparatura, na které jsme prováděli srovnávací experimenty, je schematicky znázorněna na obr. 1. Filtrovaný a sušený tlakový vzduch byl přiváděn do generátoru polydisperzního aerosolu (AGK 2000, Palas), kde docházelo ke zmlžování roztoku $(NH_4)_2SO_4$ o koncentraci 1g/l. Část vlhkého polydisperzního aerosolu síranu amonného byla vedena do difúzního sušiče naplněného silikagelem. Takto vysušený vzorek pak po neutralizaci náboje (^{85}Kr) vstupoval do elektrostatického klasifikátoru. Vhodnou volbou napětí na elektrodě diferenciálního třídiče pohyblivosti částic (typ Wienna DMA, s krátkou elektrodou) byla v třídiči vybrána požadovaná velikostní frakce monodisperzního aerosolu, která byla po průchodu druhým neutralizátorem náboje (^{85}Kr) ve statickém směšovači dobře promíchána s potřebným množstvím filtrovaného vzduchu z laboratoře (HEPA Capsule, 99.97 % při 300 nm). V děliči aerosolového proudu byl vzorek rozdělen do jednotlivých aerosolových spektrometrů a čítačů. Při experimentech prováděných v této práci byla vždy jedním z analyzátorů difúzní baterie s přepínacím 12-cestným ventilem (DB 3040, TSI) opatřená kondenzačním čítačem částic (UCPC 3025A, TSI) jako detektorem. Analyzátorem, se kterým byla DB srovnávána, byl zpravidla skenovací třídič pohyblivosti částic (SMPS 3936L, TSI), a v některých případech navíc i druhý kondenzační čítač částic (UCPC 3025A, TSI).



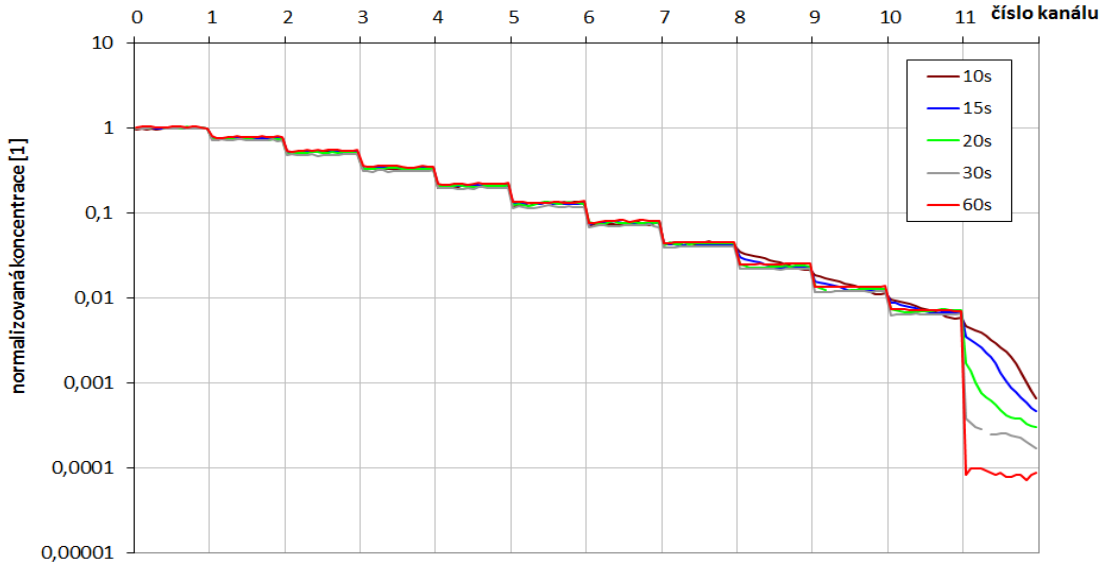
Obrázek 1. Schéma aparatury

Experimenty byly prováděny pro čtyři velikostní třídy: 20, 50, 100 a 200 nm, které byly vybrány tak, aby pokryly pokud možno celý měřící rozsah difúzní baterie. Pro každou vybranou velikost částic bylo po ustálení experimentálních podmínek změřeno několik velikostních spekter, abychom si ověřili míru reprodukovatelnosti výsledků. Vyhodnocením spekter byly určeny jak střední hodnoty poloh detekovaných modů, tak jejich směrodatné odchylky.

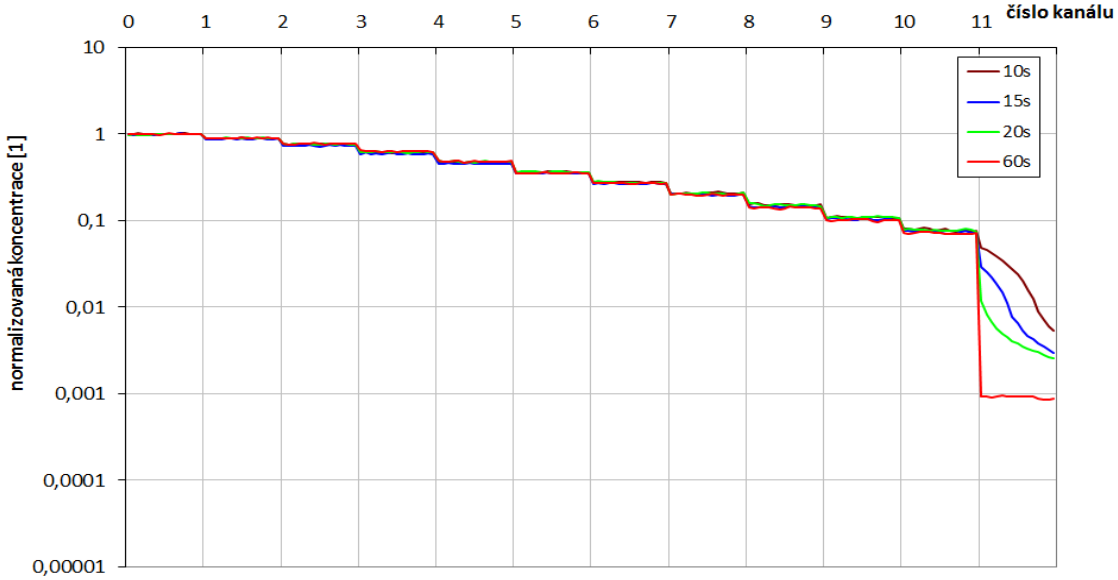
VÝSLEDKY A DISKUZE

Při počátečních experimentech jsme testovali přesnost měření difúzní baterií ovládanou originálním softwarem od firmy TSI. Na základě výsledků těchto experimentů jsme došli k závěru, že dodávaný software neumožňuje korektní rekonstrukci početního rozdělení velikosti částic v případech, kdy koncentrace na několika posledních patrech jsou příliš nízké na to, aby došlo k ustálenému čtení jejich hodnot kondenzačním čítačem. Tehdy totiž ani nastavení maximálních časových prodlev mezi měřením na jednotlivých kanálech difúzní baterie nestačí k přepsání paměťových bafrů v kondenzačním čítači 3025 a v takové situaci čítač měří *de facto* v neustáleném stavu.

Proto jsme se rozhodli nahradit původní řídící a vyhodnocovací software novou verzí postavenou na programovém nástroji LabView. Tento nový software má uživateli dát přístup k většímu množství volitelných parametrů difúzní baterie, a tak umožnit optimalizaci jejího řízení. Jak již bylo naznačeno, původní program ovládající baterii neposkytuje možnost nastavení různých časů prodlevy mezi jejími jednotlivými kanály. Dostatečná doba prodlevy mezi kanály je přitom potřebná nejen pro dosažení ustáleného stavu měření čítačem ale i k promytí trasy mezi baterií a čítačem. Proto byla provedena série měření vedoucí ke zjištění této dostatečné doby prodlevy, a to pro dva různé průtoky difúzní baterií, 4 $l.min^{-1}$ (v režimu nízkého průtoku UCPC) a 5,2 $l.min^{-1}$ (v režimu vysokého průtoku UCPC). Výsledky těchto měření jsou ukázány na obr. 2.



a)



b)

Obrázek 2. Početní koncentrace částic na jednotlivých patrech DB normalizované hodnotou koncentrace naměřenou referenčním čítačem ve stejném čase. Každá barevná křivka odpovídá jedné konstantní době prodlevy mezi kanály. Ve variantě a) byl použit nízký a při variantě b) vysoký průtok UCPC.

V horní části obrázku označené písmenem a) jsou uvedeny výsledky pro nízký průtok čítačem, ve spodní části obrázku označené b) jsou výsledky pro režim průtoku vysokého. Na svislé ose jsou uvedeny poměrné koncentrace, tedy koncentrace naměřené na čítači po průchodu aerosolu daným kanálem (patrem) difúzní baterie, normalizované hodnotou koncentrace stanovenou na čítači srovnávacím. Každá barevná křivka odpovídá jedné konstantní době prodlevy mezi kanály. Z obr. 2 je zřejmé, že s klesající koncentrací detekovanou kondenzačním čítačem se prodlužuje doba prodlevy po přepnutí mezi jednotlivými kanály potřebná k tomu, aby se kondenzační čítač dostal do režimu ustáleného stavu. Potvrdilo se také, že pro režim vysokého průtoku jsou tyto nutné doby prodlevy

obecně nižší než pro režim průtoku nízkého. To je logické uvážíme-li, že s vyšším průtokem roste úměrně i počet částic detekovaných čítačem; ustáleného stavu čítače je tedy dosaženo vždy dříve než při průtoku nízkém.

Tabulka 1 ukazuje nezbytné hodnoty dob prodlevy po přepnutí mezi jednotlivými kanály difúzní baterie. Takto nastavené hodnoty by měly stačit k tomu, že i v situacích, kdy na vyšších patrech difúzní baterie jsou naměřeny limitně nízké hodnoty koncentrací částic, bude difúzní baterie měřit správně a sada hodnot koncentrací naměřených na jednotlivých kanálech umožní korektní dekonvoluci a rekonstrukci početního rozdělení velikosti částic.

Tabulka 1. Nalezené hodnoty dob prodlevy potřebné pro ustálení hodnot koncentrací měřených kondenzačním čítačem.

číslo kanálu	Doba prodlevy mezi kanály [s]	
	Nízký průtok	Vysoký průtok
0	20	10
1 – 6	15	10
7 – 10	30	15
11	60	60

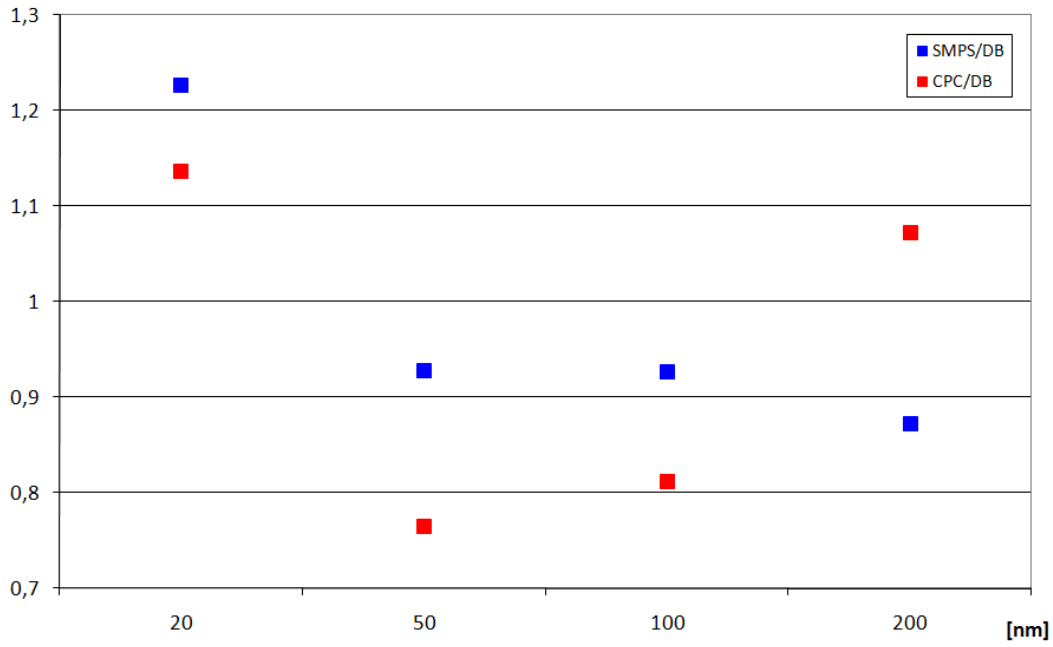
S novým programem na řízení difúzní baterie a po nalezení optimálních hodnot doby prodlevy mezi jednotlivými kanály byly provedeny srovnávací experimenty. Nastavení průtoků na přístrojích použitých při těchto experimentech je uvedeno v tabulce 2.

Tabulka 2. Přehled nastavení průtoků na přístrojích při srovnávacích experimentech.

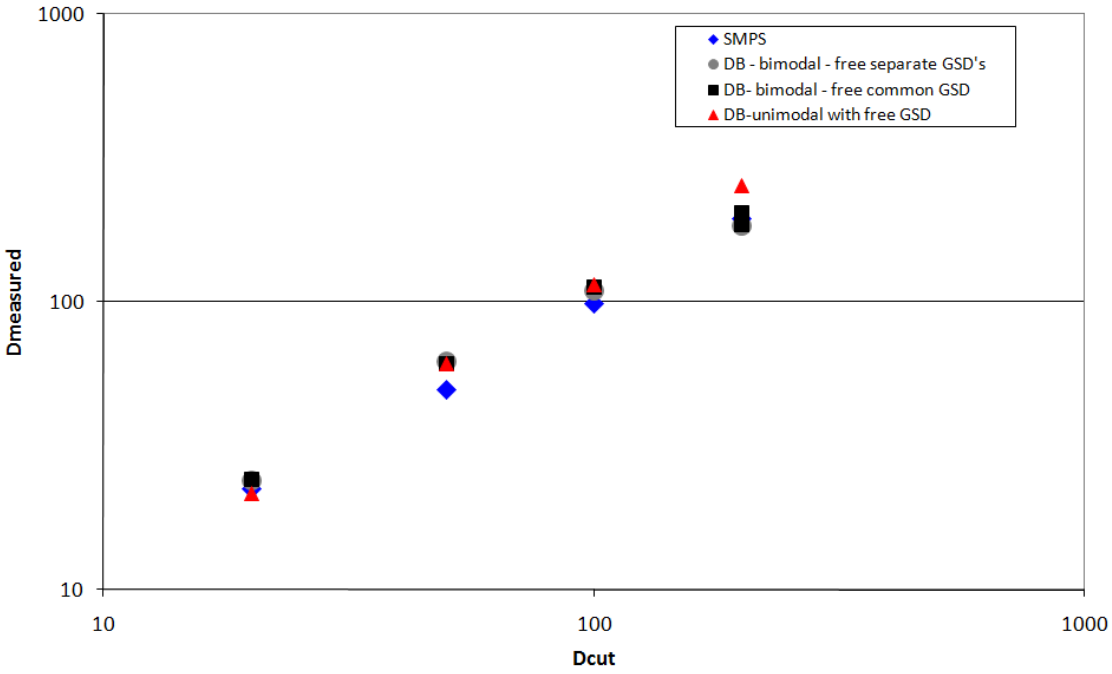
přístroj	SMPS	DMA	CPC	DB
průtok ($l*min^{-1}$)	obalový proud /proud aerosolu 7,5 / 1,5	obalový proud /proud aerosolu 5/ 1	1,5	5.2

K vyhodnocení polohy módů velikostních rozdělení určených difúzní baterií bylo použito několik metod postavených na původním Knutsonově algoritmu na dekonvoluci dat z DB metodou simplexů. Byly zkoušeny tři varianty dekonvoluce, vždy za předpokladu lognormality rozdělení velikosti částic: 1) pro jednomodální rozdělení částic s hledáním polohy módu a geometrické standardní odchylky GSD; 2) pro bimodální rozdělení s hledáním dvou módů a jedné společné GSD a 3) pro bimodální rozdělení kde jsou dvě GSD na sobě nezávislé. Obě varianty pro bimodální rozdělení poskytují velmi podobné výsledky, nicméně je vhodné poznamenat, že varianta 3) s nezávislými GSD je výrazně stabilnější než varianta 2) s hledáním společné GSD.

Na obr. 3 jsou ukázány výsledky se srovnání celkových koncentrací stanovených jednotlivými přístroji pro vybrané velikosti monodisperzního aerosolu. Na svislé ose je poměr koncentrace stanovené buď SMPS nebo CPC vůči koncentraci stanovené difúzní baterií. Odchylky v měřených koncentracích ve většině případů nepřesahují 20%, což lze v oboru aerosolové spektrometrie považovat za velmi pěkný výsledek.



Obrázek 3. Poměry průměrných koncentrací spektrometrů SMPS a CPC normalizované hodnotou průměrné koncentrace ze spektrometru DB.



Obrázek 4. Závislost polohy módu spektrometrů DB a SMPS jako funkce hodnot módů (20, 50, 100 a 200nm) nastavených na DMA.

Na obr. 4 jsou porovnány polohy módů stanovené SMPS a difúzní baterií vůči velikosti částic monodisperzního aerosolu vybrané DMA. Porovnáním poloh módů lze dojít k několika závěrům. Polohy módů určené spektrometrem SMPS se v rámci několika procent shodovaly s hodnotami nastavenými na DMA. U difúzní baterie byla shoda horší, zpravidla však do deseti procent. Vzhledem k osminásobně vyššímu velikostnímu rozlišení SMPS ve srovnání s DB, a vzhledem k mnohem ploššímu průběhu přenosových funkcí DB, považujeme takovouto shodu za velmi dobrou.

ZÁVĚR

Cílem provedených experimentů bylo vyvinout nový řídící a vyhodnocovací program pro difúzní baterii DB 3040, který by optimalizoval měření s tímto přístrojem. Program umožňuje větší variabilitu parametrů měření DB a vede k tomu, že zdánlivě zastaralý aerosolový spektrometr se separací částic založenou na jejich Brownově pohybu může dobře posloužit při měření rozdělení velikosti nanočástic. Ve srovnání s dnes nejrozšířenější spektrometrií SMPS založenou na elektrické pohyblivosti částic může jeho nasazení být výhodnější v situacích, kdy je třeba měřit relativně nízké koncentrace částic s módy rozdělení velikosti pod dvacet nanometrů.

PODĚKOVÁNÍ

Autoři děkují za podporu projektu č. 101/09/1633 Grantové agentuře České republiky a také Prof. R. Holubovi z Clarkson University za dlouhodobou zápůjčku difúzní baterie a UCPC 3025A.

POUŽITÁ LITERATURA

[1] BARON P. A., WILLEKE K. (2011), *Aerosol Measurement: Principles, Techniques and Applications,* 3.vydání, J. Wiley & Sons, New York; s 372 -375.

[2] SINCLAIR D., HOOPES G.S. (1975), *A continuous flow condensation nucleus counter, Journal of Aerosol Science,* Volume 6, Issue 1.

SUMMARY

The aim of the experiments was to develop new control software for the diffusion battery model DB 3040, in order to optimize measurements with this device. The software allows for larger variability of key control parameters of the diffusion battery and re-opens its application beyond determination of activity size distributions. In comparison with the most widely used method of aerosol spectrometry based on electrical mobility of particles, the method of diffusion battery can be advantageous in situations where we need to measure aerosols of relatively low concentrations with size distributions peaking bellow 20 nanometers.

PENETRATION OF COMMERCIAL FILTER MATERIALS IN DETAILED STUDY

Jakub ONDRÁČEK, Naděžda ZÍKOVÁ, Vladimír ŽDÍMAL

Department of Aerosol and Laser Studies, ICPF, AS CR, v.v.i., Prague, ondracek@icpf.cas.cz

Keywords: Commercial filters, respirators, penetration, particle size

INTRODUCTION

Aerosol filtration is the most widely used process to capture aerosol particles (Hinds, 1998). It is used in such diverse applications as emissions cleaning, occupation safety and health, air-conditioning, or vacuum cleaning. In aerosol science, filters are used either for aerosol sampling or for production of particle-free air (HEPA filters), e.g. in clean rooms or laminar boxes. In most of these applications, it is commendable to determine penetration, or filtration efficiency, of the chosen filtration unit.

There are well-known standards describing how to perform the testing of filter efficiency, such as EN 1822 for HEPA and ULPA filters; EN 143 and 149 for respirators. Nevertheless, all these tests are performed using polydisperse aerosol with given Count Median Diameter (CMD) positioned close to the Most Penetrating Particle Size (MPPS), assumed to be at 300 nm in diameter. Moreover, these tests measure only overall penetration giving no information about the real MPPS that is often shifted towards smaller diameters. It also means that the standard omits the fact that penetration is a function of particle size. Thus, the results of such an analysis give only limited information about penetration of tested filter material.

Another issue regarding the official filter testing methods is related to the choice of testing particle material. Shape of these particles (cubical shape for NaCl) does not fully comply with the commonly used theoretical assumption in aerosol science – spherical particles (e.g. when we select monodisperse particles in the DMA). Therefore, precise and detailed filter testing requires size-resolved measurement using well-defined aerosol particles having proper shape (e.g. (NH4)2SO4 – ammonium sulphate (AS)).

EXPERIMENTAL SET-UP

Even though commercial filter testers exist on the market (e.g. Automated Filter Tester 3160, TSI), we have developed our own filter testing instrument. The filter tester (see Fig. 1) is based on a DMA (Vienna type, home-made at ICPF) built into a home-made electrostatic classifier, two CPCs (TSI UCPC 3025A), ^{85}Kr neutralizers and a filter holder. A commercial nebulizer (AGK 2000, Palas) was used to generate AS particles dried by passing through a diffusion dryer. Drying of aerosol particles before entering the DMA is vital for proper particle size selection. For example, in the case of ammonium sulphate, the over-sizing could make up to 20 % in diameter at 40% RH. The correction for differences in counting of the two CPCs as well as for the different location of each CPC (upstream or downstream of the filter) was taken into account in our calculations. The size range of size resolved measurement was set from 20 nm to 450 nm. The flow rate was set to several tens of lpm (typical flow rates through filters). The whole system is controlled by the means of home-made LabVIEW code. The minimum penetration of such a filter testing system is limited by the accuracy of CPCs used – in our case it corresponds to penetration of 0.001% (or filtration efficiency of 99.999%).

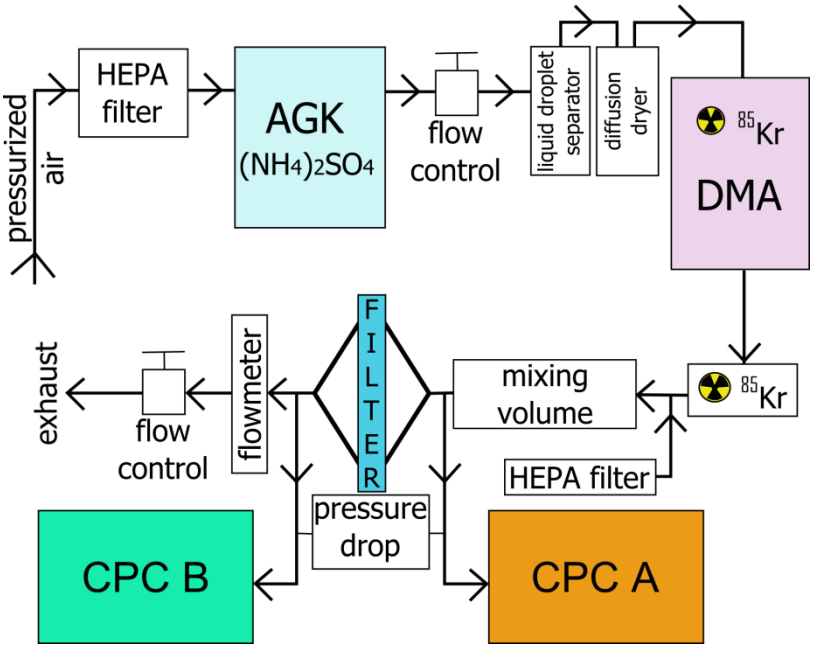


Fig. 1: Schematics of the filter tester.

In order to check the consistency of tested filter material and the variability between individual filtration sheets or pieces, we have usually repeated the measurement several times. The monitoring of filter material loading was also included within this study.

TESTED FILTER MATERIALS

During the testing of filtration materials we have measured several commercial filter materials including standard filters (Whatmann, Milipore) and personal respirators (e.g. 3M). List of the standard filters is included in Tab. 1.

Filter No.	Manufacturer	Material	Type	Δp [kPa]
1	Millipore	cellulose acetate and nitrate	RAWP04700	9.7-10.0
2	Millipore	glass fiber	APFA04700	4.9-5.0
3	Millipore	quartz fiber	AQFA04700	4.9-5.0
4	Whatman	quartz fiber	QM-A 1851-047	5.9-6.1
5	Whatman	glass fiber	GF/C 1822-047	8.0
6	Millipore	cellulose acetate and nitrate	SSWP04700	9.0-9.3
7	Whatman	quartz fiber	QM-A 1851-047	6.4-6.5
8	Millipore	cellulose acetate and nitrate	SSWP04700	8.5-8.8
9	Whatman	glass fiber	GF/C 1822-047	7.5-7.7
10	Millipore	cellulose acetate and nitrate	SSWP04700	3,55
11	Whatman	glass fiber	GF/A	1,72
12	Whatman	glass fiber (cleaned)	EPM 2000	2,43
13	Whatman	quartz fiber	QM-A	2,17

Tab. 1: Commercial filter materials used in this study.

RESULTS

The measured penetration for various filter materials showed a large span (see Fig. 2), starting from commercial filters having penetration about tenths of percents and ending up with medical PPE having penetration in orders of tens of percents. Extremely low filtration efficiency was measured for a sock, which is sometimes recommended as an emergency filtration material in a case of sudden explosion or other unexpected event, having almost 100 % penetration, in other words very low filtration efficiency in minimum.

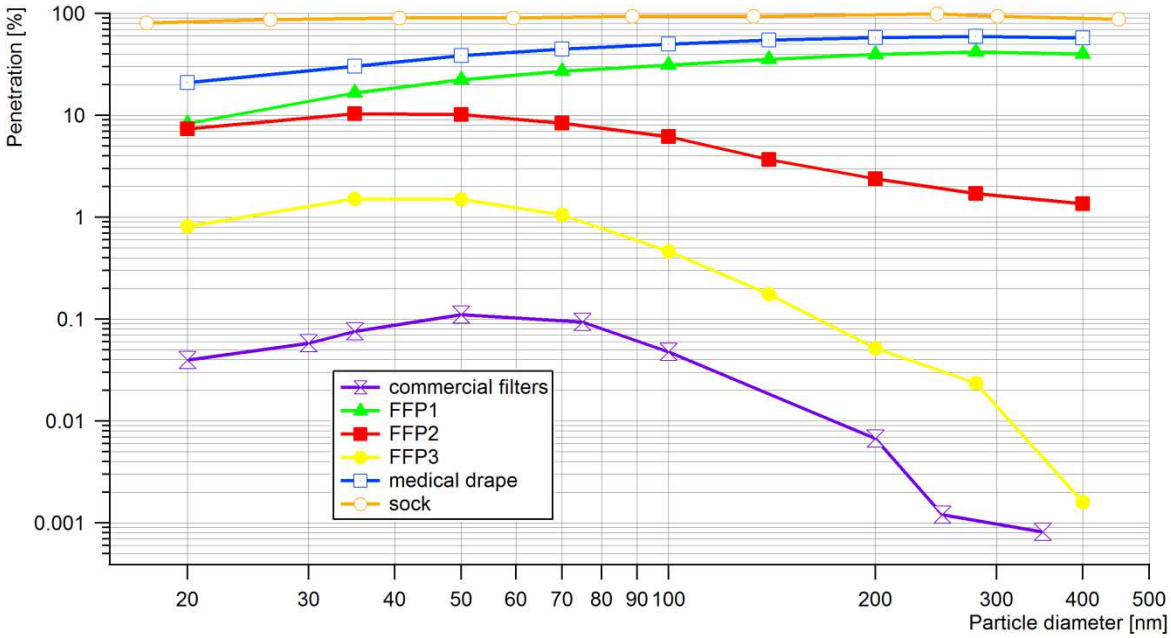


Fig. 2: Size resolved penetration of various filtration material types.

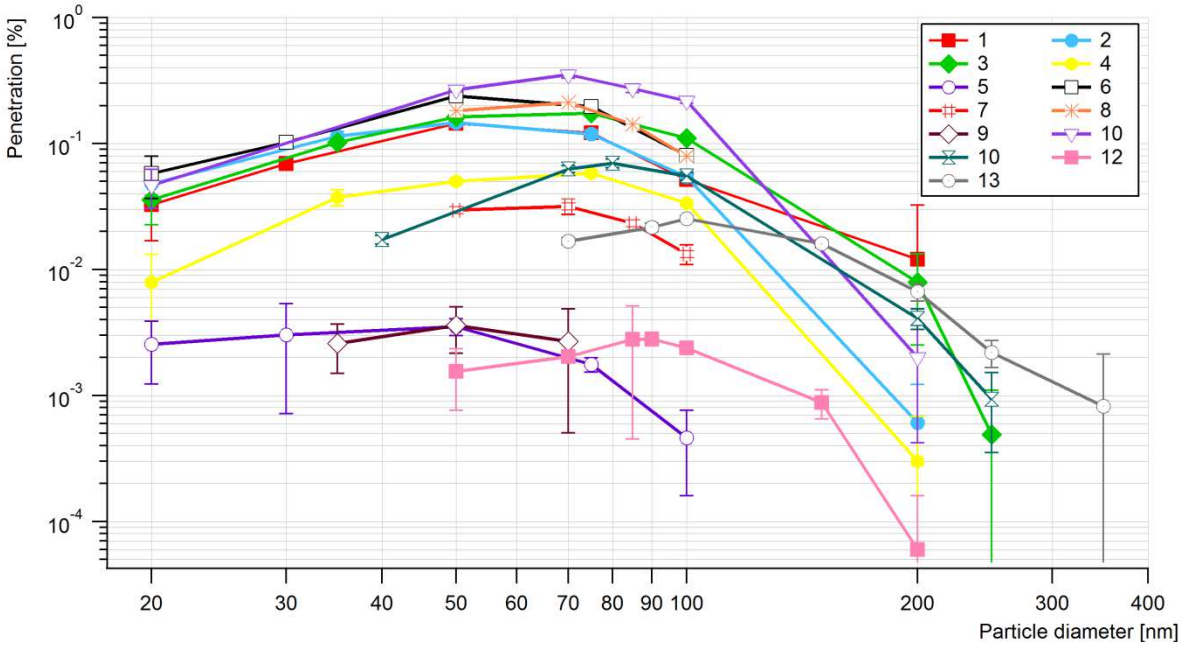


Fig. 3: Size resolved penetration of standard commercial filter types

In the case of Personal Protective Equipment (PPE, respirators) the maxima of penetration were ranging from units to the tens of percent, while the pressure drops were usually in hundreds of

Pa. The measurements of PPE showed pronounced differences among the individual filter classes such as FFP1, FFP2 and FFP3.

The most valuable information can be found in the results from the measurements of standard commercial filter materials (see Fig. 3), which are usually used for aerosol sampling. The figure shows that the penetration of different commercial filtration materials can differ in orders of magnitude. The maximum penetrations were in orders of tenths to hundredths of percent having pressure drops in orders of kPa units. The MPPS were in a vast majority of cases bellow 100 nm. Furthermore, the pressure drop across the filtration material does not necessarily increase with a decrease in penetration, as can be seen from comparison of Fig.3 with Tab.1.

The tests of reproducibility proved to be a very robust measurement routine giving only minor deviations in results for the same filter types. In most of cases, long term exposition of the filtration material to the challenging aerosol showed negligible filter loading.

Different pieces of the same type of PPE showed significant differences in measured penetration. Also samples of filtration material taken from different parts of one piece of PPE resulted in a significantly different penetration.

CONCLUSIONS

Testing of various filter materials proved the functionality, good precision and reproducibility of a home-made filter tester. The measurements of penetration for standard commercial filter materials might be useful for many scientists and other users working with these materials. The comparison of penetration for different types of filtration materials showed wide variety of penetration curves, MPPS and the maximum penetration. This study also confirmed our initial doubts about the standard filter efficiency testing method, regarding the used testing material, setting of MPPS and measuring only the total penetration of a polydisperse aerosol. Therefore, such a study could serve also as a basis for improvements in the filter efficiency standard method, which seems to give insufficient and in some perspectives limited or even misleading information.

ACKNOWLEDGEMENT

This work was supported by the Ministry of Interior of the CR under grant No. VF2010201513. Authors would like to thank also Prof. R. Holub from Clarkson University for a long-term loan of one UCPC, and to Mr. Š. Rychlík from the CHMI for providing some of the filter materials.

LITERATURE

Hinds, W.C. (1998) Aerosol technology: properties, behavior and measurement of airborne particles, J.Willey & Sons, 2nd ed, 182-205.

NANOSCAN SMPS NANOPARTICLE SIZER MODEL 3910

EXPANDING NANOPARTICLE MEASUREMENT CAPABILITIES.

The TSI NanoScan SMPS Model 3910 opens the door to routine nanoparticle size measurements. This revolutionary sizer uses scanning mobility particle sizing technology in a portable, easy to use, lightweight and battery-powered instrument. NanoScan SMPS enables investigators to collect valuable nanoparticle size data from more sites. Derived from core TSI technologies, the NanoScan SMPS is an innovative, cost effective solution for real-time nanoparticle size measurements.

Nanoparticle Size Distributions

Nanotechnology is an active area of scientific research due to the wide variety of potential applications. However, nanoparticle emissions, generated from a wide variety of common sources, are considered a potential indoor/outdoor air quality hazard. To date, the cost and size of nanoparticle sizing instruments have prohibited many users from investigating nanoparticles and nanoparticle exposure. TSI's NanoScan SMPS provides investigators the opportunity to move into the field of nanoparticle exposure measurement and nanotechnology.

Portability

Move your measurements out of the lab. Small, lightweight and battery powered, the NanoScan SMPS is ideal for applications that demand portability like on-road measurements, work place surveys, field studies, and point source identification. This cost effective instrument also opens up the possibility of simultaneous temporal and spatial measurements with multiple units. Expand the number of places that you make nano-measurements.

A Sophisticated Instrument In a Simple Package

The NanoScan SMPS combines sophisticated technology and ease of use into a practical measurement tool. Four key design components:

1. Pre-conditioner: A cyclone is used to remove larger particles

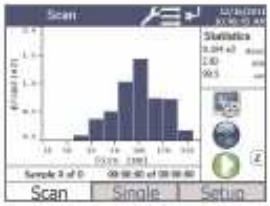
2. Particle Charger: A patented unipolar charger charges more nanoparticles than bipolar chargers, and eliminates the need for radioactive material.

3. Size Selector: A Radial DMA (RDMA) is used for size resolution and accuracy and helps keep the instrument compact and lightweight.

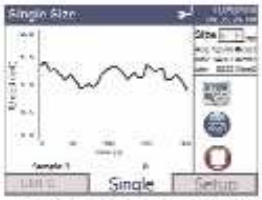
4. Particle Counter: An isopropanol-based CPC provides accurate measurements at high and low concentrations using a working fluid acceptable in workplace environments. The instrument can be operated off of a rechargeable wick with a ~6 hour life, or for longer measurements, an external liquid reservoir can be used.

TSI® UNDERSTANDING, ACCELERATED

STREALINED DATA COLLECTION & ANALYSIS



Screen shot of NanoScan SMPS during nanoparticle size distribution measurement



Screenshot of NanoScan SMPS during single size monitoring

NanoScan Manager software

Easy Acquisition of Valuable Data

Data collection begins at the touch of the instrument display. No need for a dedicated computer to setup the instrument or save data. The user interface is intuitive and easy for new users to operate. NanoScan SMPS displays real-time number, surface area or mass size distributions, concentrations and statistics. From the front panel users can program start time, number of samples and other parameters. A full suite of instrument diagnostics data can be viewed from the Setup Screen.

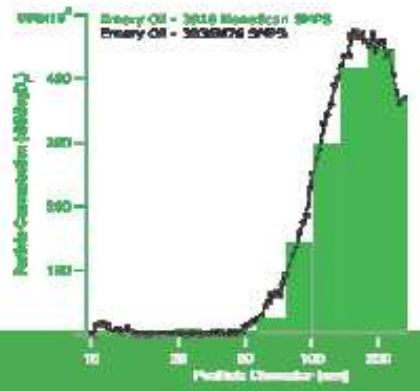
Single Size Monitoring

In addition to nanoparticle size distributions, the NanoScan SMPS can be used to collect second by second concentration data at a single mobility diameter. If the nanoparticle source of concern generates 50 nm particles, you can easily monitor 50 nm mobility diameter with 1 second time resolution to keep a real-time record of concentration levels.

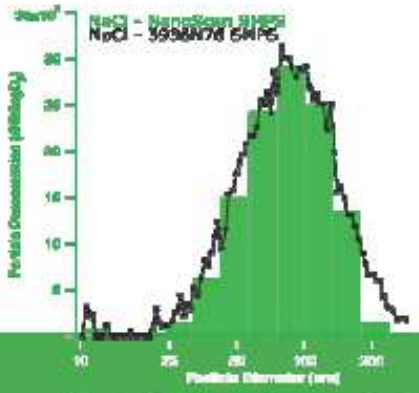
Streamline Data Analysis with NanoScan Manager Software

Generate presentation-ready graphs and tables in minutes with this easy to use, menu driven software package. Data can be quickly weighted by number, surface area and mass. Full statistical suites are calculated on every data set. A handy playback feature allows visual review of collected data. Users can focus the display window on the area of interest to provide greater detail. Peak size and concentration can easily be pinpointed by selecting a data hot spot on the graph. TSI's NanoScan Manager Software is Microsoft® Windows® 7 64-bit compatible and can be used to control instrument operation and for data collection.

Comparison to a TSI SMPS Spectrometer



Atomized Emery Oil aerosol measured using NanoScan SMPS and Model 3936 SMPS™



Atomized NaCl aerosol measured using NanoScan SMPS and Model 3936 SMPS™