

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

22. - 23. října 2015, Želiv

**PROCEEDINGS OF 16TH ANNUAL CONFERENCE
OF THE CZECH AEROSOL SOCIETY**

22nd - 23rd October 2015, Želiv



Vydala Česká aerosolová společnost
Published by the Czech Aerosol Society
Editor: Lucie Kubelová
ISBN: 978-80-86186-73-3

OBSAH – CONTENT

OBSAH – CONTENT	3
PROGRAM:	5
ÚVOD – INTRODUCTION	8
SEASONAL AND DIURNAL VARIABILITY OF AEROSOL NUMBER SIZE DISTRIBUTION, CONCENTRATION AND GASEOUS POLLUTANTS IN PRAGUE CITY CENTER.....	11
Cecilia LEONI, Jana KOZÁKOVÁ, Jan HOVORKA	
HIGHLY TIME-RESOLVED AEROSOL MEASUREMENT AT A SUBURBAN SITE IN PRAGUE.....	15
Lucie KUBELOVÁ, Petr VODIČKA, Jaroslav SCHWARZ, Otakar MAKEŠ, Vladimír ŽDÍMAL	
CHARACTERIZATION OF SUBMICRON AEROSOL IN PRAGUE BY COMBINED ME-2 FACTOR ANALYSIS OF AMS DATA.....	17
Otakar MAKEŠ, Petr VODIČKA, Jaroslav SCHWARZ, Vladimír ŽDÍMAL	
URBAN AND SUBURBAN INTERMODAL FRACTION OF ATMOSPHERIC AEROSOL IN WINTER 2014	19
Jana KOZÁKOVÁ, Jaroslav SCHWARZ, Cecilia LEONI, Jan HOVORKA	
DISTRIBUCE NANOČÁSTIC AEROSOLU V MEZNÍ VRSTVĚ MĚSTSKÉHO OVZDUŠÍ: PŘÍPADOVÁ STUDIE Z MLADÉ BOLESLAVI	25
Jan HOVORKA, Nikola KUŽELOVÁ, Jan BENDL	
VZTAH MEZI KONCENTRACEMI KARCINOGENNÍCH POLYCYKlickÝCH AROMATICKÝCH UHLOVODÍKŮ (K-PAU) A CHEMICKÝCH PRVKŮ VE VELIKOSTNĚ SEGREGOVANÉM AEROSOLU V ZIMĚ	27
Jan BENDL, Jan HOVORKA, Jan TOPINKA	
ORGANICKÉ SLOUČENINY V PM₁ AEROSOLU V ČELÁKOVICÍCH V ZIMNÍM OBDOBÍ V ROCE 2015	31
Kamil KRŮMAL, Pavel MIKUŠKA, Pavel COUFALÍK, Zbyněk VEČEŘA	
HODNOCENÍ TRENDU KONCENTRACÍ PM₁₀ NA OBSERVATOŘI KOŠETICE (1996–2014).....	35
Adéla HOLUBOVÁ ŠMEJKALOVÁ	
CHARAKTERIZACE VZORKŮ POULIČNÍHO PRACHU Z PLZNĚ, PRAHY A OSTRAVY POMOCÍ SÍTOVÉ ANALÝZY, RESUSPENZNÍ KOMORY.....	39
Miroslav KLÁN, Viktorie LEBEDENKO, Jan HOVORKA	
BINÁRNÍ NUKLEACE H₂SO₄-H₂O V LAMINÁRNÍ SOUPROUDÉ KOMOŘE	45
Tereza TRÁVNÍČKOVÁ, Jaromír HAVLICA, Lenka ŠKRABALOVÁ, Jan HRUBÝ, Vladimír ŽDÍMAL	
PARTICLE SIZE, MASS AND CHEMICAL TRANSITIONS FROM AN OUTDOOR TO INDOOR ENVIRONMENT IN PRAGUE, CZECH REPUBLIC WITH ATTENTION TO NITRATE	47
Nick TALBOT, Lucie KUBELOVÁ, Otakar MAKEŠ, Michael CUSACK Jaroslav SCHWARZ, Petr VODIČKA, Jakub ONDRÁČEK, Vladimír ŽDÍMAL	
THE EFFECT OF INDOOR PARTICLES ON CELLULOSE DEGRADATION	49
Ludmila MAŠKOVÁ, Benjamin BARTL, Jiří Smolík, Petr VODIČKA	
SLOŽENÍ ČÁSTIC A PLYNŮ V EMISÍCH ZÁŽEHOVÝCH MOTORŮ: VLIV JÍZDNÍCH REŽIMŮ A ALKOHOLOVÝCH PALIV	51
Pavel MIKUŠKA, Kamil KRŮMAL, Pavel COUFALÍK, Michal VOJTÍŠEK-LOM, Vít BERÁNEK, Jitka ŠTOLCPARTOVÁ, Zbyněk VEČEŘA	

KONCENTRACE KOVŮ V MĚSTSKÉM AEROSOLU A VE VÝFUKOVÝCH EMISÍCH AUTOMOBILŮ	55
Pavel COUFALÍK, Pavel MIKUŠKA, Kamil KRŮMAL, Michal VOJTÍŠEK, Tomáš MATOUŠEK, Zbyněk VEČEŘA	
EXPERIMENTÁLNE MERANIA PRODUKCIE TUHÝCH ČASTÍC Z OBRUSU POVRCHU ASFALTOVÝCH VOZOVIEK.....	57
Daša FULLOVÁ, Daniela ĎURČANSKÁ, Dušan JANDAČKA	
OPTIMIZING THE ESTIMATION OF THE AEROSOL POLLUTION TRENDS IN INDUSTRIAL PLANTS USING MODERN EXPERIMENTAL AND COMPUTATIONAL METHODS	63
Vladimír MIČKA, Ondřej ZAVILA, Šárka BERNATÍKOVÁ, Zdeňka KALIČÁKOVÁ, Eduard JEŽO, Karel LACH	
VLIV USPOŘÁDÁNÍ VSTUPNÍ TRUBKY NA TŘÍDICÍ SCHOPNOSTI VÍROVÉHO ČLÁNKU - TŘÍDIČE FRAKCE PM10.....	67
Jiří HEMERKA, Pavel VYBÍRAL	
NOVÉ MOŽNOSTI ANALÝZ AEROSOLŮ NA URYCHLOVAČI TANDETRON A NĚKTERÉ ASPEKTY STATISTICKÉHO ZPRACOVÁNÍ DAT	73
Vladimír HAVRÁNEK	
LONG LASTING ZnO NANOPARTICLE SYNTHESIS FOR POTENTIAL USE IN INHALATION EXPERIMENTS	75
Pavel MORAVEC, Jaroslav KUPČÍK	
PENETRATION THROUGH CE-MARKED RESPIRATORS - CUT-BASED VERSUS MANIKIN-BASED METHOD	81
Jakub ONDRÁČEK, Norbert SERFOZO, Naděžda ZÍKOVÁ	

PROGRAM:

STŘEDA - WEDNESDAY 21.10.2015
18:00 - 19:00 Registrace - Registration

ČTVRTEK - THURSDAY 22.10.2015	
DOPOLEDNE - MORNING	
8:00 - 9:00 Registrace - Registration	
9:00 Zahájení konference - Opening of the conference	
9:10	SEASONAL AND DIURNAL VARIABILITY OF AEROSOL NUMBER SIZE DISTRIBUTION, CONCENTRATION AND GASEOUS POLLUTANTS IN PRAGUE CITY CENTER Cecilia LEONI, Jana KOZÁKOVÁ, Jan HOVORKA
9:30	HIGHLY TIME-RESOLVED AEROSOL MEASUREMENT AT A SUBURBAN SITE IN PRAGUE Lucie KUBELOVÁ, Petr VODIČKA, Jaroslav SCHWARZ, Otakar MAKEŠ, Vladimír ŽDÍMAL
9:50	CHARACTERIZATION OF SUBMICRON AEROSOL IN PRAGUE BY COMBINED ME-2 FACTOR ANALYSIS OF AMS DATA Otakar MAKEŠ, Petr VODIČKA, Jaroslav SCHWARZ, Vladimír ŽDÍMAL
10:10	URBAN AND SUBURBAN INTERMODAL FRACTION OF ATMOSPHERIC AEROSOL IN WINTER 2014 Jana KOZÁKOVÁ, Jaroslav SCHWARZ, Cecilia LEONI, Jan HOVORKA
Přestávka - Break	
11:00	DISTRIBUCE NANOČÁSTIC AEROSOLU V MEZNÍ VRSTVĚ MĚSTSKÉHO OVZDUŠÍ: PŘÍPADOVÁ STUDIE Z MLADÉ BOLESLAVI Jan HOVORKA, Nikola KUŽELOVÁ, Jan BENDL
11:20	VZTAH MEZI KONCENTRACEMI KARCINOGENNÍCH POLYCYKlickÝCH AROMATICKÝCH UHLOVODÍKŮ (K-PAU) A CHEMICKÝCH PRVKŮ VE VELIKOSTNĚ SEGREGOVANÉM AEROSOLU V ZIMĚ Jan BENDL, Jan HOVORKA, Jan TOPINKA
11:40	ORGANICKÉ SLOUČENINY V PM1 AEROSOLU V ČELÁKOVICÍCH V ZIMNÍM OBDOBÍ V ROCE 2015 Kamil KŘŮMAL, Pavel MIKUŠKA, Pavel COUFALÍK, Zbyněk VEČEŘA
Oběd - Lunch	

ČTVRTEK - THURSDAY 23.10.2015 ODPOLEDNE – AFTERNOON	
13:20	HODNOCENÍ TRENDU KONCENTRACÍ PM₁₀ NA OBSERVATOŘI KOŠETICE (1996-2014) Adéla HOLUBOVÁ ŠMEJKALOVÁ
13:40	CHARAKTERIZACE VZORKŮ POULIČNÍHO PRACHU Z PLZNĚ, PRAHY A OSTRAVY POMOCÍ SÍTOVÉ ANALÝZY, RESUSPENZNÍ KOMORY. Miroslav KLÁN, Viktorie LEBEDENKO, Jan HOVORKA
14:00	BINÁRNÍ NUKLEACE H₂SO₄-H₂O V LAMINÁRNÍ SOUPROUDÉ KOMOŘE Tereza TRÁVNÍČKOVÁ, Jaromír HAVLICA, Lenka ŠKRABALOVÁ, Jan HRUBÝ, Vladimír ŽDÍMAL
14:20	ČAS ČLENSKÁ SCHŮZE
Přestávka – Break	
15:10	PARTICLE SIZE, MASS AND CHEMICAL TRANSITIONS FROM AN OUTDOOR TO INDOOR ENVIRONMENT IN PRAGUE, CZECH REPUBLIC WITH ATTENTION TO NITRATE Nick TALBOT, Lucie KUBELOVÁ, Otakar MAKEŠ, Michael CUSACK, Jaroslav SCHWARZ, Petr VODIČKA, Jakub ONDRÁČEK, Vladimír ŽDÍMAL
15:30	THE EFFECT OF INDOOR PARTICLES ON CELLULOSE DEGRADATION Ludmila MAŠKOVÁ, Benjamin BARTL, Jiří Smolík, Petr VODIČKA
15:50	PREZENTACE EKOMONITORING A TSI – ECOMONITORING AND TSI PRESENTATION
16:30 Volný program – exkurze do pivovaru, prohlídka kláštera	
19:00 Společenský večer – Conference dinner	

PÁTEK – FRIDAY 23.10.2015	
9:00	SLOŽENÍ ČÁSTIC A PLYNŮ V EMISÍCH ZÁŽEHOVÝCH MOTORŮ: VLIV JÍZDNÍCH REŽIMŮ A ALKOHOLOVÝCH PALIV Pavel MIKUŠKA, Kamil KŘŮMAL, Pavel COUFALÍK, Michal VOJTÍŠEK-LOM, Vít BERÁNEK, Jitka ŠTOLCPARTOVÁ, Zbyněk VEČEŘA
9:20	KONCENTRACE KOVŮ V MĚSTSKÉM AEROSOLU A VE VÝFUKOVÝCH EMISÍCH AUTOMOBILŮ Pavel COUFALÍK, Pavel MIKUŠKA, Kamil KŘŮMAL, Michal VOJTÍŠEK, Tomáš MATOUŠEK, Zbyněk VEČEŘA
9:40	EXPERIMENTÁLNE MERANIA PRODUKCIE TUHÝCH ČÁSTÍC Z OBRUSU POVRCHU ASFALTOVÝCH VOZOVIEK Daša FULLOVÁ, Daniela ĎURČANSKÁ, Dušan JANDAČKA
10:00	OPTIMIZING THE ESTIMATION OF THE AEROSOL POLLUTION TRENDS IN INDUSTRIAL PLANTS USING MODERN EXPERIMENTAL AND COMPUTATIONAL METHODS Vladimír MIČKA, Ondřej ZAVILA, Šárka BERNATÍKOVÁ, Zdeňka KALIČÁKOVÁ, Eduard JEŽO, Karel LACH
Přestávka - Break	
10:50	VLIV USPOŘÁDÁNÍ VSTUPNÍ TRUBKY NA TŘÍDICÍ SCHOPNOSTI VÍROVÉHO ČLÁNKU – TŘÍDIČE FRAKCE PM10 Jiří HEMERKA, Pavel VYBÍRAL
11:10	NOVÉ MOŽNOSTI ANALÝZ AEROSOLŮ NA URYCHLOVAČI TANDETRON A NĚKTERÉ ASPEKTY STATISTICKÉHO ZPRACOVÁNÍ DAT Vladimír HAVRÁNEK
11:30	LONG LASTING ZnO NANOPARTICLE SYNTHESIS FOR POTENTIAL USE IN INHALATION EXPERIMENTS Pavel MORAVEC, Jaroslav KUPČÍK
11:50	PENETRATION THROUGH CE-MARKED RESPIRATORS – CUT-BASED VERSUS MANIKIN- BASED METHOD Jakub ONDRÁČEK, Norbert SERFOZO, Naděžda ZÍKOVÁ
12:10 Zakončení konference – End of the conference	
Oběd - Lunch	

ECM ECO Monitoring

ÚVOD – INTRODUCTION

Vážené kolegyně, vážení kolegové,

Dovoluji si vás všechny opět oslovit při příležitosti Výroční konference České aerosolové společnosti, která se letos koná v prostorách kláštera Želiv na Vysočině.

Je mi potěšením, že jsem řadu z vás v září potkal na nejvýznamnější evropské konferenci s aerosolovou tematikou, EAC 2015, konané v Miláně. Početní zastoupení české výpravy bylo opět velmi silné, jak dokladuje společná fotografie členů ČAS před konferenční budovou. Foto poskytl kolega Jarda Schwarz, kterému tímto děkuji.

K prezentaci členů ČAS na EAC 2015 bych ještě rád dodal pár slov. Chci pochválit několik našich doktorandů, kteří na EAC prezentovali své výsledky formou přednášky. Navrhuji výboru ČAS, abychom tyto studenty povzbudili oceněním v rámci ČAS. Asi nejviditelnějším výsledkem české výpravy bylo ocenění kolegy Talbota, jehož poster obdržel Best Poster Award. Pokud mne paměť neklame, od roku 1993, kdy se EAC konala, jsem se účastnil, se nám něco takového povedlo poprvé.

Všem vám děkuji za aktivní účast jak na konferencích pořádaných společností, tak na řadě dalších konferencí, workshopů, popularizačních přednášek a dalších akcí, spojených s aerosolovou tematikou, kde jako členové tuto společnost, byť nepřímo, reprezentujete. Opakovaně bych chtěl poděkovat i našemu věrnému sponzorovi, firmě ECM ECO Monitoring, spol s.r.o.

Ve chvíli, kdy píše tento úvodník, je na konferenci zaregistrováno 20 příspěvků, což nám umožní, aby se délka prezentací opět zvedla na 20 minut včetně dotazů. Podobně jako loni se přitom budeme snažit oficiální konferenční program skončit v pátek kolem poledne, abyste se všichni mohli dostat před víkendem domů. Prosím, abyste se snažili délku jednotlivých prezentací dodržet.

Těším se na setkání s vámi v Želivu ☺

V Praze dne 6.10.2015

Vladimír Ždímal

Předseda ČAS



SEASONAL AND DIURNAL VARIABILITY OF AEROSOL NUMBER SIZE DISTRIBUTION, CONCENTRATION AND GASEOUS POLLUTANTS IN PRAGUE CITY CENTER

Cecilia LEONI¹, Jana KOZÁKOVÁ^{1,2}, Jan HOVORKA¹

¹Institute for Environmental Studies, Faculty of Science, Charles University in Prague, 128 28 Prague 2, leonic@natur.cuni.cz

²Institute of Chemical Process Fundamentals of the CAS, v. v. i. Rozvojova 2/135, 165 02 Prague 6.

Keywords: ultrafine particles, aerosol size distribution, urban atmosphere, gaseous pollutants.

INTRODUCTION

Atmospheric aerosol is one of the key urban pollutants while much attention has focused to the size fractions of smaller particle diameter - D_p . The most significant sources of primary ultrafine particles ($D_p < 100$ nm) in urban ambient air are outdoor combustion sources: vehicles, industry and power plants. The aim of this study was to investigate the relationship between ultrafine aerosol particles and gaseous pollutants (O_3 , NO_x) and their temporal variation, to analyse the size distribution differences and to assess the major sources of ultrafine particles in Prague city center.

EXPERIMENTAL SETUP

Five minute integrates of particle number concentrations (PNC), size distributions, trace gases (NO_x and O_3) and meteorological parameters were measured in Prague city centre at the rooftop station (GPS: 50°40' 16.61"N, 14°25'15.28", height 15 m) of the Institute for Environmental Studies, Faculty of Science, in summer 2014 and winter 2015. The PNC and the number size distributions (14-723 nm) were measured by a Scanning Mobility Particle Sizer (TSI 3936L25, up/down scan 210/60 sec., waiting 30 sec., sheath/aerosol flow 3/0.3 LPM). Gases - O_3 and NO_x - were measured by automatic monitors (Horiba-360 Series).

RESULTS AND CONCLUSION

The Ultrafine particle (UFP) number and the NO_x concentration are higher in winter (+11%, +30%) while O_3 is higher in summer (+25%). In both seasons, higher PNC is related to NO_x peaks during morning rush hours (7 to 11 AM, weekdays). The PNC- NO_x association was observed also in the evening (7-10 PM, weekend included), with a delay beside the afternoon rush hours (4 to 6 PM) (Fig. 1). No peaks were registered during weekend mornings. The inverse relationship between PNC and NO_2/NO_x ratio suggests fresh emitted aerosol particles (Minoaura et al., 2005). Dilution of pollutants is

observed: the concentration of particles and gases decreases with the increase of the wind speed but clear relationship was not found between the UFP concentration and wind direction.

Particle bursts were registered in summer, under conditions of higher solar radiation intensity, temperature, wind speed, O₃ concentration, and lower NO_x (<20 ppb) and relative humidity (Fig. 2). Nevertheless, these events cannot be considered as new particle formation events, because clear growth was not observed. Only one event of new particle formation followed by condensational growth at the rate of 5 nmh⁻¹ was observed in the summer (Fig. 3).

Regarding the urban atmospheric chemistry, the increase of solar radiation led to NO₂ photolysis and O₃ formation, which resulted in the O₃ typical diurnal profile. Maximum O₃ concentration was observed in the afternoon, simultaneously with a decrease in NO₂ (Fig. 2). Ozone concentration dropped at late afternoon, due to the decrease of photochemical oxidation and O₃ titration by NO.

During the morning rush hour, the aerosol number size distribution is generally bimodal, with nucleation/accumulation modes at 30/60-90 nm. This aerosol number size distribution was apportioned to the vehicles exhaust. The nucleation of low volatile vapors after the cooling generated the first mode, followed by coagulation and/or condensation of low-volatile vapors on primary particles, which generates the second mode (Morawska *et al.*, 2008, Wehner *et al.*, 2002). Nevertheless, differences are observed between winter and summer. In winter the nanoparticles in the rush hours are smaller than in summer: the vehicle-induced nucleation is temperature dependent, with higher nucleation rate in winter due to lower ambient temperature (Dall'Osto *et al.*, 2011).

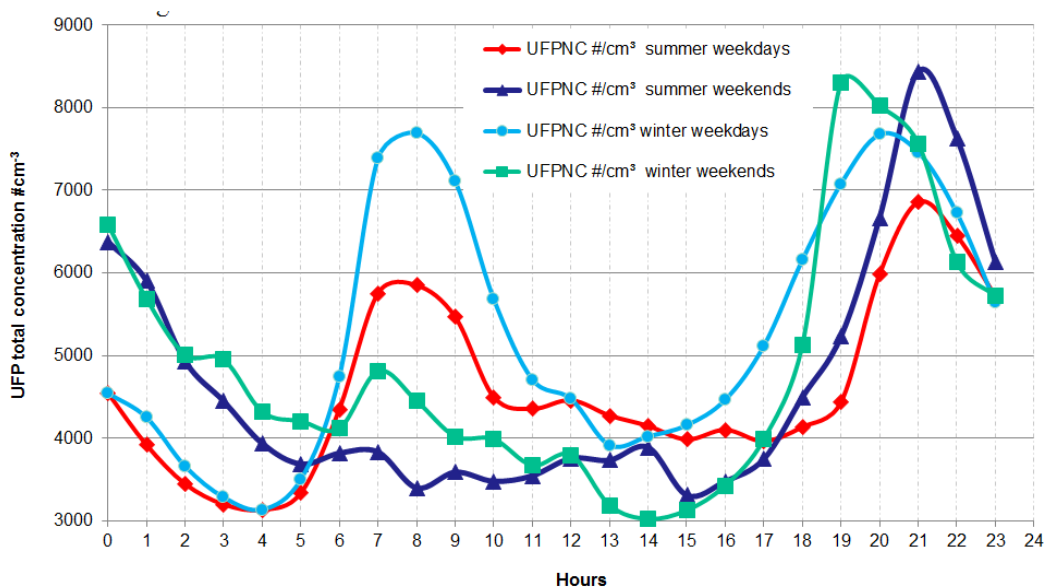


Figure 1 – Diurnal pattern of hourly averages of ultrafine particle number concentrations – UFPNC.

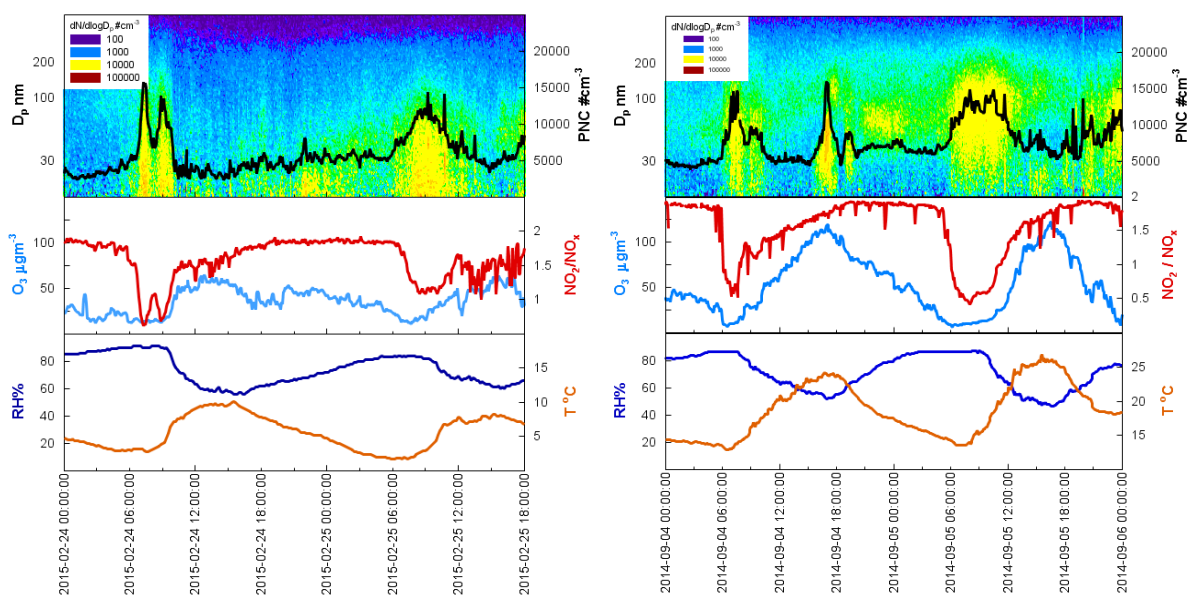


Figure 2. Top: Temporal variation of particle number size distributions and total PNC (black line); Middle: NO_x and O_3 spectra. Bottom: temperature and humidity; in winter (left) and in summer (right).

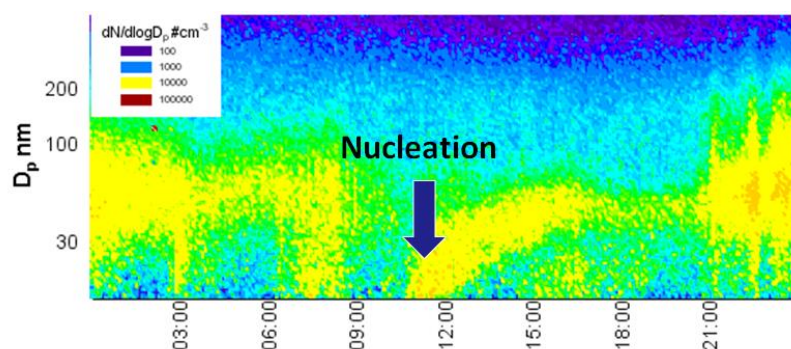


Figure 3. NPF event on the 08.08.2014.

To conclude, the diurnal pattern of gases and particles indicates a morning and evening polluted atmosphere. Major source of ultrafine particles is the traffic, while in summer photochemical reactions forming secondary nanoparticles contributed significantly to nanoparticle burden. Nanoparticle concentrations are not related to the wind direction, therefore their transport from more polluted parts of the city (i.e. Legerova traffic hot-spot) is not observed. Nanoparticles rather originated from nearby streets. In winter the particles concentration is higher due to additional emissions from home heating and lowering of atmospheric boundary layer mixing height.

ACKNOWLEDGEMENTS

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

REFERENCES

Dall'Osto M., Thorpe A., Beddows D. C. S., Harrison R. M., Barlow J. F., Dunbar T., Williams P.I., Coe H., Remarkable dynamics of nanoparticles in the urban atmosphere, *Atmosph. Chem. Phys.*, 11, 6623-6637, 2011

Minoaura H., Takekawa H., Observation of number concentrations of atmospheric aerosols and analysis of nanoparticle behavior at a urban background area in Japan, *Atmos. Environ.*, 39, 5806-5816, 2005

Morawska L., Ristovski Z., Jayaratne E.R., Keogh D.U., Ling X., Ambient nano and ultrafine particles from motor vehicle emissions: Characteristics, ambient processing and implications on human exposure, *Atmos. Environ.*, 42, 8113-8138, 2008

Wehner B., Birmili W., Gnauk T., Wiedensholer A., PNSD in a street canyon and their transformation into the urban-air background: measurements and a simple model study, *Atmos. Environ.*, 36, 2215-2223, 2002

HIGHLY TIME-RESOLVED AEROSOL MEASUREMENT AT A SUBURBAN SITE IN PRAGUE

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

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

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

Keywords: Atmospheric aerosols, Chemical composition, AMS, PM1

INTRODUCTION

Highly time-resolved measurements of atmospheric aerosols are important as they enable us to elucidate the aerosol sources and lifecycle processes (Zhang, 2011). In our study we carried out two six-week measurements of submicron fraction of non-refractory atmospheric aerosol. The measurement was performed with 1-minute resolution and analysed with respect to influence of meteorological conditions. The measurement was done as a part of a pan-European project ACTRIS.

EXPERIMENTAL SETUP

The measurements were done at Prague Suchdol suburban measurement site, which is located approximately six kilometers north west from the Prague city center. During the two measurement campaigns (summer 2012, winter 2013), we deployed the c-ToF-AMS, field Organic Carbon/Elemental Carbon OC/EC analyser and PM1 filter measurement analysed by Ion Chromatography (IC). The c-ToF-AMS provides us with time resolved chemical composition and size distribution of aerosol particles (Drewnick, 2005). The vaporization and ionization occurred at 600°C and 70eV, respectively.

Tab.1: Average composition of non-refractory submicron aerosol during summer and winter campaigns in Prague Suchdol.

Compound	SUMMER	SHARE	WINTER	SHARE
	AVERAGE ± ST.DEV. ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)		AVERAGE ± ST.DEV. ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	
Org	4.2 ± 3.2	51.2%	8.4 ± 6.9	39.5%
NH ₄ ⁺	1.2 ± 0.9	14.0%	2.8 ± 2.1	13.1%
SO ₄ ²⁻	2.0 ± 1.6	24.4%	4.4 ± 3.7	20.9%
NO ₃ ⁻	0.8 ± 0.9	9.7%	5.4 ± 4.6	25.4%
Cl ⁻	0.1 ± 0.1	0.7%	0.23 ± 0.26	1.1%
Total	8.3 ± 6.0	x	21.2 ± 16.4	x

RESULTS AND CONCLUSIONS

Table 1 shows the average composition of the summer and winter campaign. In winter, there was a significantly higher share of nitrate than in summer, which we explain by the influence of lower temperatures promoting the particulate phase. From comparison with calculations done using the HYSPLIT model, we found an inverse relationship between the mixing height of the boundary layer and the overall level of pollution. There was also a strong correlation between the arrival of continental (maritime) airmasses and an increased (decreased) level of pollution. The analysis of organic fragments f43, f44, and f60 confirmed the influence of domestic heating on winter aerosol. The high time-resolution enabled us to study the daily cycles in detail. The daily cycles were influenced by the mixing height of the boundary layer, photochemical reactions and entrainment of pollution from higher atmospheric layers.

ACKNOWLEDGEMENT

This project has received funding from the EU Horizon 2020 Research and Innovation Programme under Grant Agreement No. 654109 and from the Czech Science Foundation under project No. CSF P209/11/1342.

REFERENCES

- Drewnick, F., Hings, S., DeCarlo, P.F., Jayne, J.T., Gonin, M., Fuhrer, K., Weimer, S., Jimenez, J.L., Demerjian, K.L., Borrmann, S., Wornsnop, D.R., A new time-of-flight aerosol mass spectrometer (TOF-AMS) - Instrument description and first field deployment, *Aerosol Sci. Technol.*, 39, 637-658, (2005).
- Kubelová L., Vodička P., Schwarz J., Cusack M., Makeš O., Ondráček J., Ždímal V., A study of summer and winter highly time-resolved submicron aerosol composition measured at a suburban site in Prague, *Atmospheric Environment*, 118, 45-57, (2015).
- Zhang Q., Jimenez J. L., Canagaratna M. J., Ulbrich I. M., Nga L. N., Wornsnop D. R., Sun Y., Understanding atmospheric organic aerosols via factor analysis of aerosol mass spectrometry: a review, *Aerosol Analysis*, 401, 3045-3067, (2011).

CHARACTERIZATION OF SUBMICRON AEROSOL IN PRAGUE BY COMBINED ME-2 FACTOR ANALYSIS OF AMS DATA

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

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

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

Keywords: Atmospheric aerosols, Chemical composition, AMS, PMF

INTRODUCTION

Real-time measurement of submicron aerosol particles was performed at Prague – Suchdol site (Czech Republic) during six weeks long summer and winter campaigns in 2012-2013. Highly time and size resolved data were obtained from measurements carried out by a Compact Time-of-Flight Aerosol Mass Spectrometer (C-ToF-AMS, Aerodyne). The retrieved data were analyzed with using the So-Fi graphical user interface which is developed by Paul Scherrer Institute (Canonaco, 2013) and is running under IGOR software (WaveMetrics). The preliminary results are presented in this abstract.

DATA PROCESSING

Aerosol data were averaged to 30 min. intervals and analyzed by receptor modelling based on positive matrix factorization. In first step, only organic aerosol (OA) data were analyzed by both unconstrained and constrained technique using Multi-linear engine (ME-2) (Paatero, 1999).

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

RESULTS AND CONCLUSIONS

During the analysis of alone organic spectra were determined four factor profiles in both seasons. In summer season were identified hydrocarbon-like organic aerosol (HOA) from traffic, organic aerosol emitted by biomass burning (BBOA) and two secondary OA sources. These were semi-volatile oxygenated organic aerosol (SV-OOA) and low-volatile oxygenated organic aerosol (LV-OOA). In winter season we found also two types of primary organic aerosol (POA) both connected with local heating. Wood burning (WB) and Coal combustion (COAL) aerosols. Two remaining sources were denoted as LV-OOA and SV-OOA+BBOA which mean oxygenated aerosol combined with biomass burning aerosol.

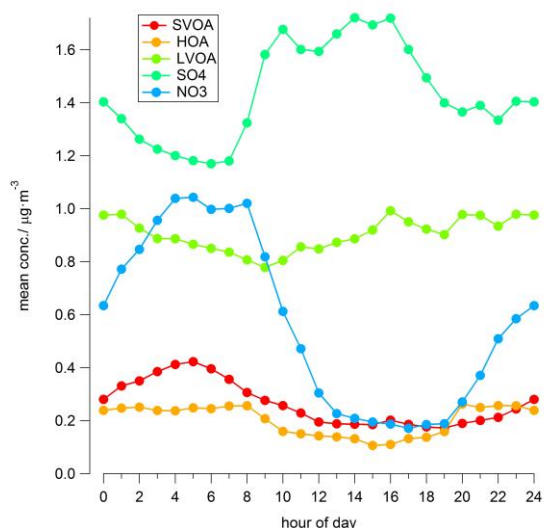


Fig. 1: Daily patterns of identified factors during summer campaign.

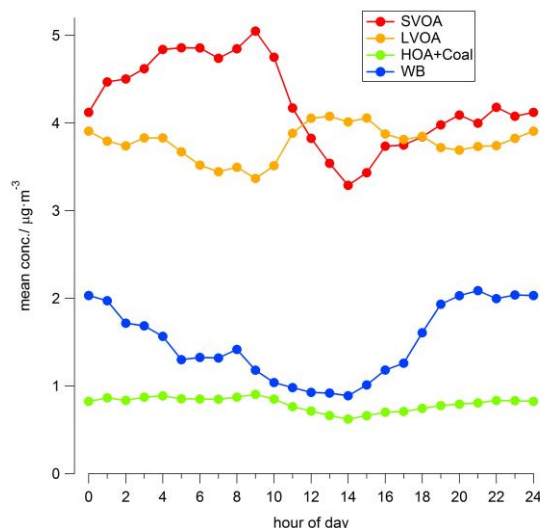


Fig. 2: Daily patterns of identified factors during winter campaign.

The second part was the analysis of combined organic and inorganic mass spectra. As a most promising result for summer campaign seems five factors solution with one constrained factor. Factor HOA constrained with α -value = 0,3 is consisted of fresh organics, potassium and sulfates. Other factors were identified as low-volatile oxygenated aerosol (LVOA) with low contribution of inorganic ions, semi-volatile organic aerosol (SVOA) with a contribution of nitrates and potassium and two mostly inorganic factors consisted of sulfates and ammonia, resp. nitrates and ammonia.

Four factors solution seems to be the best choice for data from winter campaign. Constrained profiles were COAL factor (α -val = 0,25) with contribution from traffic and WB factor (α -val = 0,6). COAL factor is joined mostly with ammonia and nitrate whereas WB factor is strongly related to potassium, chlorides and partly also to other inorganic species. Analogous to summer results the highly oxygenated organic aerosol (LVOA) is connected to sulfates. Factor profile of ammonium and nitrates is supplemented by rather low concentrations of partly oxidized organic aerosol (SVOA).

ACKNOWLEDGEMENT

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

REFERENCES

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

URBAN AND SUBURBAN INTERMODAL FRACTION OF ATMOSPHERIC AEROSOL IN WINTER 2014

Jana KOZÁKOVÁ^{1,2}, Jaroslav SCHWARZ², Cecilia LEONI¹, Jan HOVORKA¹

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

² Laboratory of Aerosols Chemistry and Physics, Institute of Chemical Process
Fundamentals of the ASCR, v. v. i. Rozvojová 1/135, 165 02, Praha 6-Suchdol
kozakova@icpf.cas.cz

Keywords: Intermodal fraction, PM_{2.5-1}, Sioutas impactor

INTRODUCTION

Fine (PM₁) and coarse (PM_{10-2.5}) aerosols differ not only in size, but also in their chemical composition, health effects, sources, and others. A dividing line between fine and coarse aerosol has not been clearly defined. The fractions overlap in the aerodynamic particle size range 1-2.5 µm, also called the intermodal fraction. Sources of both coarse and fine aerosols contribute to the intermodal fraction to different extents depending on meteorological conditions and location. According to several studies, the intermodal fraction was highly correlated with coarse aerosol in dry areas during high wind speed episodes (Kegler et al., 2001, Claiborn et al., 2011). In contrast, other studies have shown higher or comparable correlation between the intermodal and fine aerosol (Geller et al., 2012, Jalava et al., 2006).

The aim of this study is to characterize the intermodal fraction in urban and suburban localities and estimate to what extent fine/coarse aerosol sources contribute to this fraction.

EXPERIMENTAL SETUP

24 h samples of size resolved aerosol particles were sampled by a Personal Cascade Impactor Sampler (PCIS) at four sites in the Czech Republic during summer and winter measuring campaigns (see the Table 1 and Figure 1). At all sites we also measured a 5 min resolution of particle number concentrations using a Scanning Mobility Particle Sizer-SMPS and Aerodynamic particle sizer-APS. These two spectrometers (TSI Inc.) covered the aerosol diameter size range from 14 nm to 10 µm (using a PM₁₀ sampling cyclone). Only results from the PCIS are presented in this abstract. Meteorological conditions (Temperature-T, Relative Humidity-RH, Wind Speed-WS, and Wind Direction-WD) were recorded at all measuring sites. Ion composition of aerosol samples was analysed using ion chromatography. Images and individual particle analyses were recorded by scanning electron microscope with an energy dispersive X-ray analyser (SEM + EDX).



Figure 1. Positions of measuring sites in Prague and Ostrava.

Table 1. Description of measuring sites.

Urban site	Ostrava Radvanice	residential area near a large industrial zone and traffic roads, domestic heating	winter (6.2. – 5.3.2014)
	Prague Benátská street	city center with traffic and roads	summer (21.8. – 4.9.2014) winter (17.2. – 3.3.2015)
Suburban site	Ostrava Plesná	residential area, domestic heating	winter (6.2. – 5.3.2014)
	Prague Suchdol	residential area, domestic heating, and traffic road	summer (21.8. – 4.9.2014) winter (5.2. – 19.2.2015)

RESULTS AND CONCLUSIONS

The highest average concentrations of all three fractions were observed in Ostrava Radvanice, which we expected because of the nearby industrial source. In Prague, the lowest concentrations of PM_1 and $PM_{2.5-1}$ were recorded in summer, while the lowest concentrations of $PM_{10-2.5}$ were recorded during winter campaign.

PM_1 represented the highest portion (average 83%) of the total PM_{10} , while the intermodal and the coarse fraction constituted the minor part (Fig. 2).

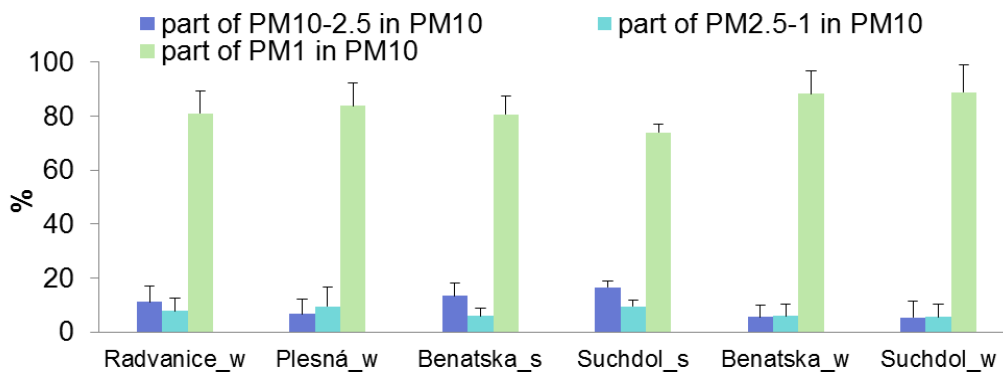


Figure 2. Portions of PM fractions in the total PM₁₀ (columns with standard deviation bars).

Statistical dependence between the intermodal fraction and other monitored variables can be determined with Spearman correlation coefficients (Fig. 3). PM_{2.5-1} was strongly correlated with PM_{10-2.5} during all the campaigns ($R=0.4-0.8$), but an association with PM₁ was less frequent ($R=0-0.8$). During the Suchdol winter campaign PM_{2.5-1} was negatively correlated with WS, which was probably due to higher relation with PM₁. Oppositely, WS correlation was found for the Suchdol summer campaign (higher relation to PM_{10-2.5}).

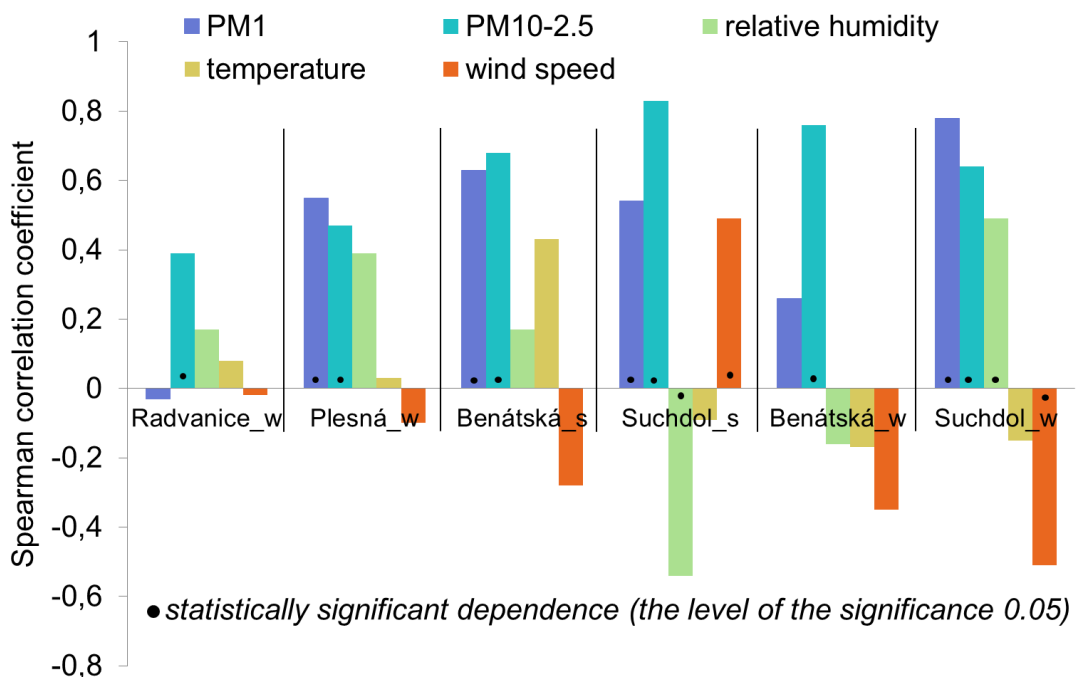


Figure 3. Spearman correlation coefficients between PM_{2.5-1} and other variables.

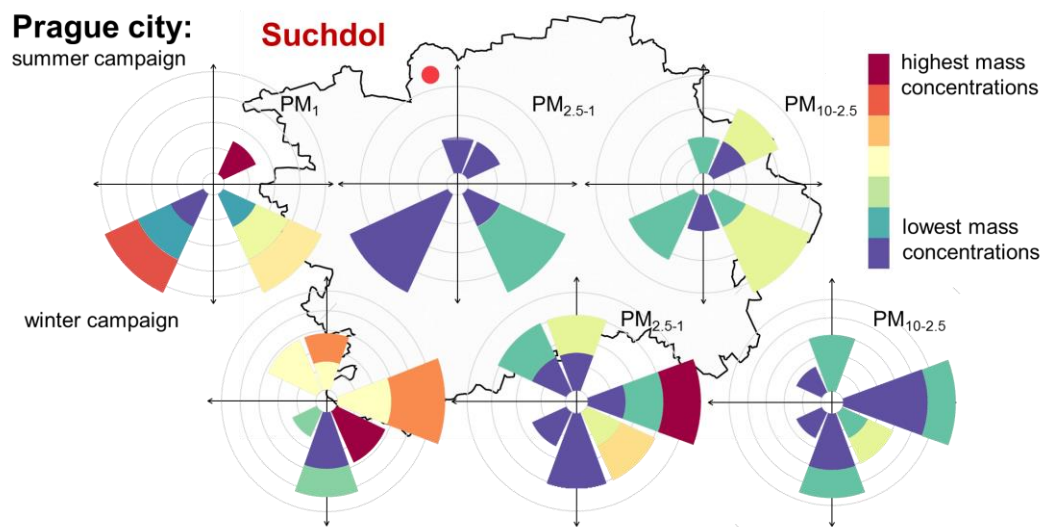
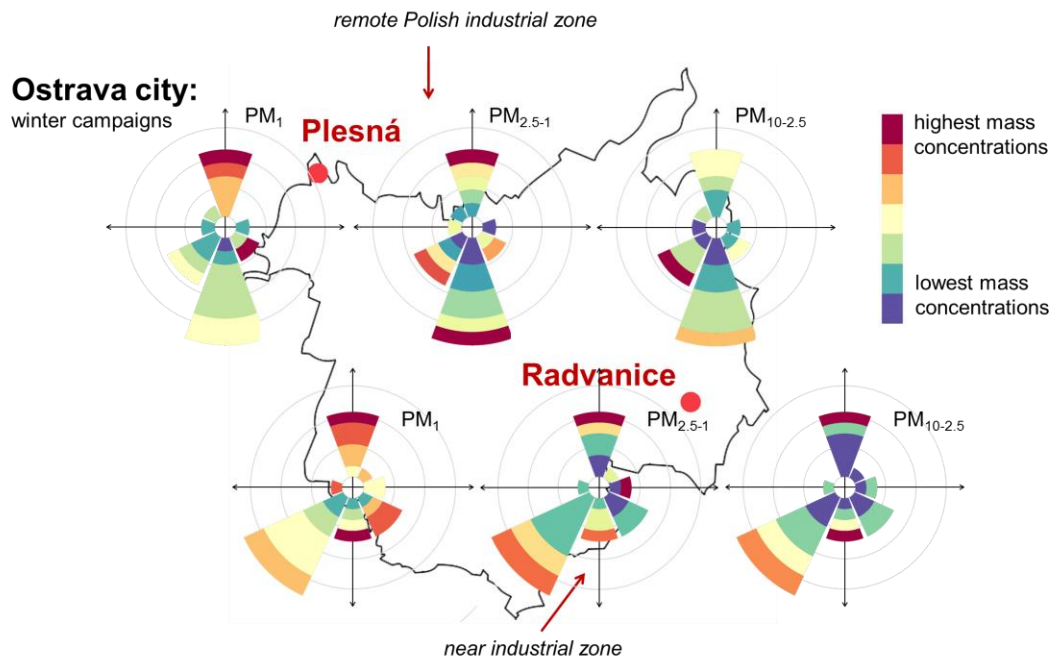


Figure 4 and 5. Frequency of observations by wind direction for each PM fraction and selected campaigns.

In Plesná the highest concentrations of PM_1 and $PM_{10-2.5}$ occurred during different prevailing WDs, but $PM_{2.5-1}$ was independent in this case. During the Suchdol summer campaign the highest concentrations of PM_1 occurred during different prevailing WDs than those for $PM_{2.5-1}$ and $PM_{10-2.5}$ (Fig. 4 and 5).

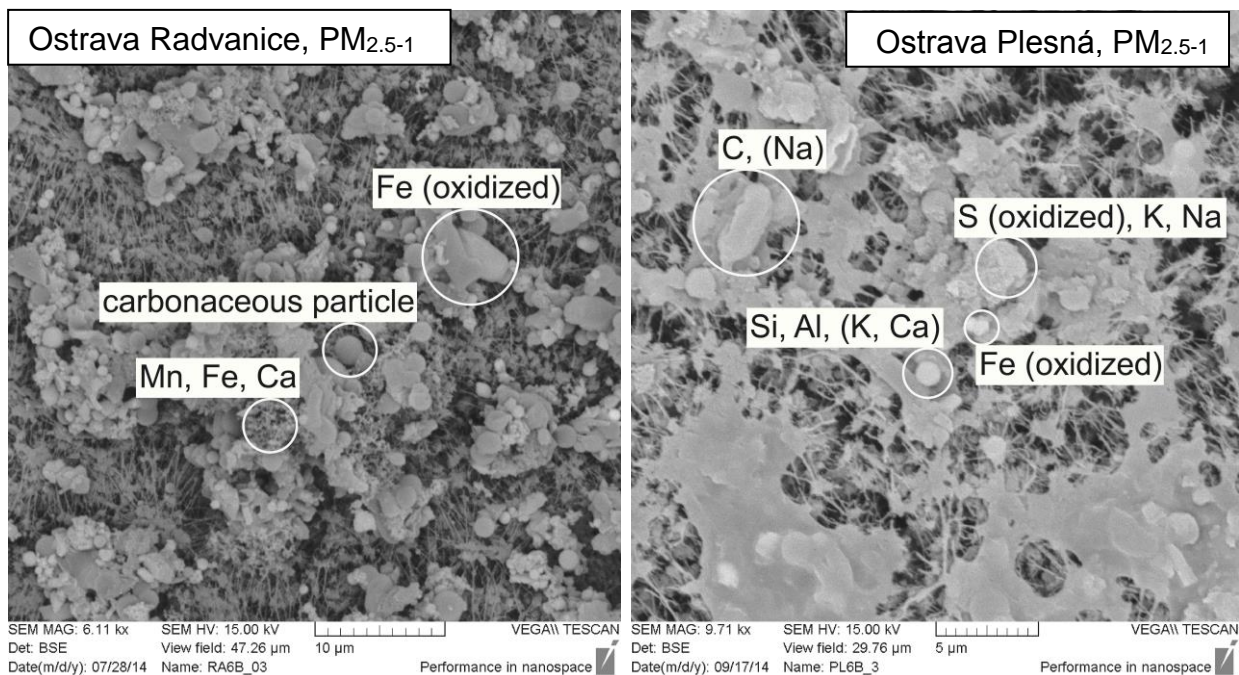


Figure 6 and 7. Images and individual particle analyses recorded by scanning electron microscope with energy dispersive X-ray analyser (SEM + EDX).

According to ion chromatography, the average highest amount of SO_4^{2-} (sulphate) was detected in the fine fraction, followed by the intermodal and coarse fraction. As is also known, concentrations of crustal elements (Ca^{2+} , Mg^{2+}) were highest in the coarse and intermodal fractions and lowest in the fine fraction. The highest concentrations of K^+ ions were measured in the fine fraction during winter and summer campaigns. The highest concentrations of Na^+ and Cl^- were observed in all three fractions. We did not determine NO_3^- and NH_4^+ due to the high background of the teflon filters we used.

The shapes of aerosol particles varied (Fig. 6, 7). We observed regular spherical iron particles (Fe, Fe oxidized or Si+Al+Fe) in all three fractions and carbonaceous particles mainly in the fine fraction. Other particles usually appeared in irregular shapes, and were, for example, composed of salt (NaCl), sulphate (potassium/sodium/ calcium sulphate), aluminosilicates, sodium nitrate, and clay minerals. “Spongy” structures were also common, and were composed of iron with other elements (Ca, Na, Cl), carbonaceous particles, or a mix of salt (NaCl) with oxidized iron.

In our measurements, the behavior of the intermodal fraction depended on season, wind speed, relative humidity, and type of the locality. In all cases the intermodal fraction was strongly associated with the coarse fraction, and the correlation with the fine fraction was also high, except for two sites (Radvanice and Benátská) in winter.

We will try to determine detailed behaviour of the intermodal fraction using 5 min resolution data set from SMPS and APS. Complete aerosol source identification of the intermodal fraction will be obtained with the help of SEM + EDX (samples from the Prague campaigns) and back trajectories modeling.

ACKNOWLEDGEMENT

The project is supported by the Czech Grant Agency (P503/12/G147) and the Charles University Grant Agency (274213).

REFERENCES

- Kegler, S.R., Wilson, W. E. and Marcus, A.H., PM 1, intermodal (PM_{2.5-1}) mass, and the soil component of PM 2.5 in Phoenix, AZ, 1995-1996, *Aerosol Sci. Technol.*, 35, 914-920, (2001)
- Claiborn, C.S., Finn, D., Larson, T.V. and Koenig, J.Q., Windblown dust contributes to high PM_{2.5} concentrations, *J. Air Waste Manage. Assoc.*, 50, 1440-1445, (2011)
- Geller, G.D., Fine, P.M. and Sioutas, C., The Relationship between real-time and time-integrated coarse (2.5–10 µm), intermodal (1–2.5 µm), and fine (<2.5 µm) particulate matter in the Los Angeles basin, *J. Air Waste Manage. Assoc.*, 54, 1029–1039, (2012)
- Jalava, P.I., Salonen, R.O., Halinen, A.I., Penttinen, P., Pennanen, A.S., Sillanpaa, M., Sandell, E., Hillamo, R., Hirvonen, M.-R., In vitro inflammatory and cytotoxic effects of size-segregated particulate samples collected during long-range transport of wildfire smoke to Helsinki, *Toxicol. Appl. Pharmacol.*, 215, 341–353, (2006).

DISTRIBUCE NANOČÁSTIC AEROSOLU V MEZNÍ VRSTVĚ MĚSTSKÉHO OVZDUŠÍ: PŘÍPADOVÁ STUDIE Z MLADÉ BOLESLAVI

Jan HOVORKA, Nikola KUŽELOVÁ, Jan BENDL

¹Ústav pro životní prostředí, Př.F. UK v Praze, Benátská 2, 12801 Praha 2

jan.hovorka@natur.cuni.cz

Klíčová slova: nanoaerosol, mezní vrstva atmosféry, městské ovzduší

SUMMARY

Vertical/horizontal profiles of nanoparticle number-size distributions and concentrations were constructed from a total number of 13 airship flights conducted within a boundary layer (30-500m) of urban atmosphere above residential district and nearby large industrial complex in Mladá Boleslav city in winter. Vertical size distribution profiles above sports field in the residential district exhibited strong diurnal variation and confirmed major nanoparticle entrainment into the urban airshed at heights above 300m, which indicates distant sources of nanoparticle. In contrast, point sources of 40nm particles were revealed during the flights above the industrial automotive complex. Nevertheless, emissions from those point sources exhibited limited horizontal dispersion and did not reach the airshed of the residential district. Also, airborne measurements revealed low contribution of mobile sources to the total nanoparticle burden in the urban airshed. In general, airborne measurements confirmed the results of source apportionment study (Hovorka *et al.*, 2015) derived from land-based measurements.

ÚVOD

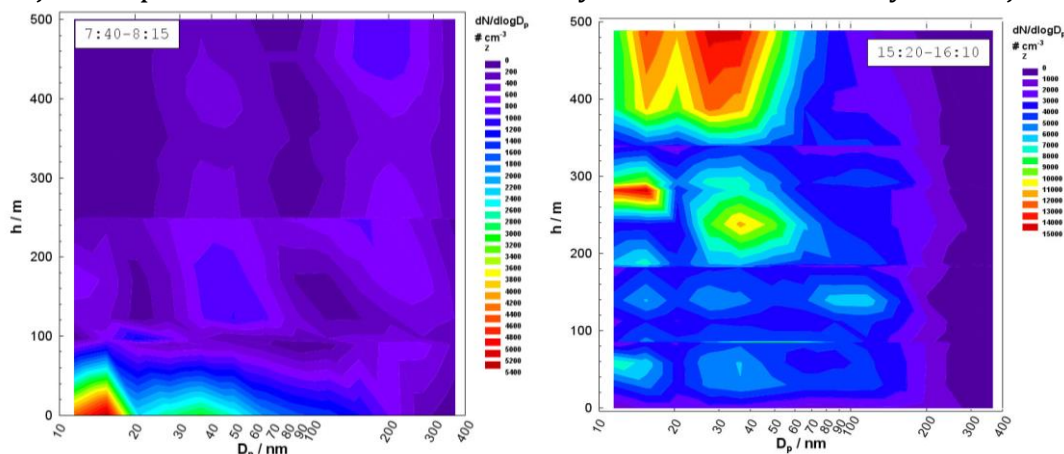
Znalost prostorového rozložení částic atmosférického aerosolu v mezní vrstvě městského ovzduší umožňuje rozlišit místní a vzdálené zdroje aerosolu a tím přispět ke kvalitě modelových odhadů zdrojů znečištění městského ovzduší.

METODY MĚŘENÍ

Měření prostorového rozložení částic atmosférického aerosolu bylo provedeno s pomocí dálkově řízené vzducholodi s užitečným vztlakem 15kg, 1Hz GPS lokalizací, poháněné elektromotory s vrtulemi s proměnnou osou rotace na cestovní rychlost kolem 5ms⁻¹. Letová měření probíhala dne 21. 2. 2015 v čase 7:42-22:27 GMT s místem vzletu na stadionu Jana Železného (50°25'32.50"N, 14°54'54.42"E) ve výškách 20-500m nad obytnou čtvrtí a průmyslovým areálem Škoda auto a.s. v Mladé Boleslavi s vertikální/horizontální lokalizací dat kolem 8m. Z celkový počet letů 13 letů bylo provedeno 6 letů v režimu SCAN a 7 letů v režimu SINGLE. V režimu SCAN byly s minutovou integrační dobou měřeny velikostní distribuce počtu částic v rozmezí 10-350nm (SMPS Nanoparticle Sizer 3910, TSI). V režimu SINGLE byly s vteřinovou integrační dobou měřeny koncentrace počtu částic o průměru 40nm. Pozemní měření zahrnovala stanovení meteorologických parametrů a početních koncentrací submikronového aerosolu (P-trak 8525, TSI).

VÝSLEDKY A DISKUSE

Vertikální profil (30-500m) velikostních distribucí počtu částic aerosolu byl měřen nad sportovním areálem. Obvykle bimodální distribuce vykazovaly výrazný denní chod. V čase 7:40-8:15 (Obr.1 vlevo) nejvyšší počty částic velikosti 15 a 40 nm při zemi a jejich rychlý pokles až do výšky cca 80m indikuje přízemní zdroj částic. Naopak, v čase 15:20-16:10 (Obr 1 vpravo) je rozsah koncentrací částic skoro 3x vyšší, nejvyšší koncentrace 15 a 40nm částic byly naměřeny ve výšce kolem 500m, 240-280m a byl detekován oblak částic o velikosti cca 100-150nm ve výšce 150m. To indikuje transport aerosolu do ovzduší nad obytnou čtvrtí ze vzdálených zdrojů.



Obrázek 1. Vertikální profil velikostních distribucí aerosolu nad sídlištěm ráno (vlevo) a odpoledne (vpravo)

V SINGLE modu byly na změřeny nad průmyslovým areálem Škoda auto a.s. zvýšené početní koncentrace 40nm s velmi omezenou horizontální disperzí částic nad výdychem z lakoven, montážní halou a místem nakládky automobilů na vlak.

ZÁVĚRY

Letová měření potvrzují transport nanočástic atmosférického aerosolu do ovzduší nad sídliště ze vzdálených zdrojů ale malý vliv emisí z mobilních zdrojů, odhalují emisi 40nm částic z industriálních zdrojů nad areálem Škoda auto a.s. které jsou ve shodě s výsledky rozptylové studie (EKOME, 2014). Nicméně, industriální emise nejsou rozptylovány do ovzduší nad sídliště. Souhrnně, výsledky letových měření jsou v souladu s modelovým řešením odhadu zdrojů aerosolu na lokalitě (Hovorka *a kol.*, 2015) založených na pozemních měřeních.

PODĚKOVÁNÍ

Studie byla podpořena Magistrátem města Mladá Boleslav a Grantovou agenturou České republiky v rámci projektu CENATOX (P503/12/G147). Autoři děkují Lucii Bustin a Petrovi Heinzovi za půjčení spektrometru Nanoscan.

LITERATURA

Hovorka, J., Pokorná, P., Hopke, P.K., Křůmal K., Mikuška P., Píšová M., Wood combustion, a dominant source of winter aerosol in residential district in proximity to a large automobile factory in Central Europe, *Atmos. Environ.*, 113, 98-107, (2015)

EKOME s.r.o., Mladá Boleslav - ŠKODA AUTO a.s., Zvýšení flexibility výroby vozů, *Rozptylová studie č 88/14.* (2014)

VZTAH MEZI KONCENTRACEMI KARCIHOGENNÍCH POLYCYKlickÝCH AROMATICKÝCH UHLOVODÍKŮ (K-PAU) A CHEMICKÝCH PRVKŮ VE VELIKOSTNĚ SEGREGOVANÉM AEROSOLU V ZIMĚ

Jan BENDL¹, Jan HOVORKA¹, Jan TOPINKA²

¹ Ústav pro životní prostředí, Přírodovědecká fakulta UK,
Benátská 2, 128 01, Praha 2, Czech Republic

² Oddělení genetické ekotoxikologie, Ústav experimentální medicíny AV,
Vídaňská 1083, Prague 4, 142 20, Czech Republic

Jan.Bendl@natur.cuni.cz

Klíčová slova: Polycyklické aromatické uhlovodíky, k-PAU, prvkové složení, velikostně segregovaný aerosol, Hi-Vol, DRUM

SUMMARY

Elevated concentrations of particle-bound PAHs are frequent urban air quality problem in the Czech Republic. EU limit exceedance for B(a)P is everyday reality during cold period of winter when, as an extreme, we recorded peak daily value of 32,3 ng.m⁻³ of B(a)P in 2012 in the Ostrava city during comprehensive characterization of urban aerosol study. The study comprises determination of 24 hours averages of 16 US-EPA PAHs in four size aerosol fractions and hourly values for 17 elements in three size aerosol fractions. Therefore, we may analyze relationship between highly time resolved peaks in elemental composition and PAHs enrichment in size-segregated aerosol. The study consisted of sampling campaigns conducted for 14 or 30 days in two cities in the Czech Republic. In the first, we analyzed database recorded during 30 days campaign conducted in Ostrava city in winter 2012. Due to very low air temperatures and low wind-speeds heavy smog was formed and persisted for first 20 days of the campaign. According to analysis, no simple relationship between PAHs and aerosol elemental composition was observed probably because of main PAHs-containing emissions were well mixed during the smog episode. In contrast, during the last 10 days of the campaign, when temperature and wind speed have risen and smog was dispersed, we observed enrichment of both heavy metal and B[a]P in fine aerosol fraction. Analysis of wind speed/direction points to plume from heavy industry complex nearby the station. In the city of Mladá Boleslav in 2013, there were lower aerosol particle concentrations and the local heating was the dominant source of air pollution. In both cases there is no simple relationship between c-PAHs and elemental composition.

This work was supported by the project CENATOX under grant GACR P503/12/G147.

ÚVOD

Míra znečištění městského ovzduší je významným faktorem kvality života většiny obyvatel žijících ve městech. Mezi zdravotně nejnebezpečnější škodliviny patří polycyklické aromatické uhlovodíky (PAU) a to zejména ty s prokázanými karcinogenními vlastnostmi (k-PAU), které mají zpravidla vyšší relativní molekulovou hmotnost a ochotně se váží na všudypřítomné aerosolové částice ve vzduchu. Spolu s nimi mohou pronikat prostřednictvím dýchání až do plicních sklípků člověka, kde se

mohou zachytit a dokonce proniknout až do krevního řečiště. Zda se částice zachytí, závisí na jejich velikosti - na aerodynamickém průměru částic. Z toho důvodu je vhodné analyzovat navázané látky na aerosolové částice v různých velikostních frakcích, neboť velikostní distribuce se v čase mění v závislosti na zdrojích, meteorologii apod.

Cílem měření kvality ovzduší ve městech bývá zpravidla i určení zdrojů znečištění, které se při stacionárním měření vyhodnocují např. faktorovou analýzou (PMF), kdy jednotlivé faktory jsou kombinace prvků, charakteristické pro jednotlivé zdroje znečištění.

Cílem této práce je přehledné srovnání koncentrací k-PAU s koncentracemi chemických prvků a také s jednotlivými faktory PMF ve dvou velikostních frakcích 0,17 – 1 μm a 1 - 10 μm s důrazem na zjištění, zda se mezi prvky nenachází indikátor zvýšených koncentrací k-PAU.

METODY MĚŘENÍ

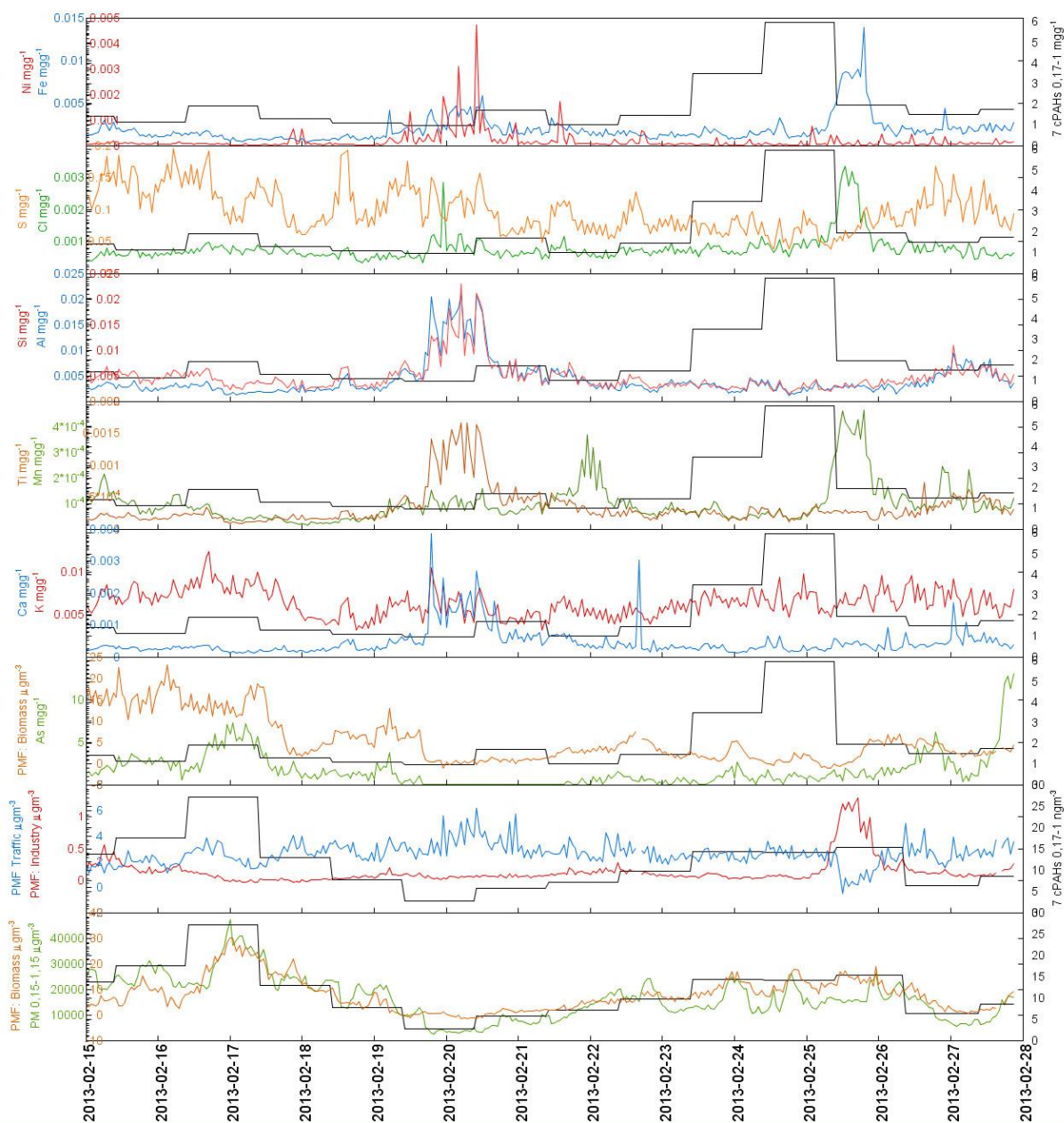
Měřicí kampaně proběhly ve dnech 14. - 27. února 2013 v centrální části města Mladá Boleslav (50°25'32.661"N, 14°54'54.506"E) a 26. 1. - 21. 2. 2012 v Ostravě – Radvanicích (49°48'39.666"N, 18°20'16.300"E), kde byl odebíráán aerosol velkoobjemovým kaskádním impaktorem (BGI-900, USA), který ho separuje dle aerodynamického průměru částic d_{ae} na hrubý aerosol ($1 < d_{ae} < 10 \mu\text{m}$), horní akumulární aerosol ($0,5 < d_{ae} < 1 \mu\text{m}$) a dolní akumulární ($0,17 < d_{ae} < 0,5 \mu\text{m}$) zachytáváním na polyuretanovou pěnu (PUF). Ultrajemný aerosol ($d_{ae} < 0,17 \mu\text{m}$) byl zachytáván na křemenné mikrovláknové filtry potažené PTFE (Pallflex TX40). Vzduch byl nasáván do impaktoru ve výšce 4 m nad terénem. Vzorčky aerosolu byly odebírány s integrační dobou 23 h.

Koncentrace PAU v získaném aerosolu byly stanoveny v laboratořích ALS Czech Republic s.r.o., Praha (EN ISO CSN IEC 17025). Aerosol byl ze substrátů extrahován dichlormethanem a extrakt následně analyzován na PAU metodou HPLC s fluorimetrickou detekcí podle standardního postupu ISO 11338-2 (Hovorka et al., 2012). Stanoveny byly koncentrace 8 PAU, které jsou dle Mezinárodní agentury pro výzkum rakoviny IARC klasifikovány jako kancerogenní (k-PAU). Byl analyzován benzo[a]antracen (B[a]A), chrysen (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), benzo[g,h,i]perylene (B[ghi]P), a indeno[1,2,3-cd]pyren (I[cd]P).

Chemické prvky byly měřeny ve vzorcích ve třech velikostních frakcích 0,12 – 0,34 μm , 0,3 – 1,15 μm , > 1,15 μm . odebraných s hodinovým rozlišením impaktorem s rotujícím substrátem (DRUM, UC Davis). Stanoveno bylo 27 chemických prvků pomocí S-XRF spektrometrie v laboratořích ALS Berkeley (USA).

Jelikož výše uvedené přístroje se liší členěním velikostních frakcí, bylo nutné sloučit je do porovnatelných celků. U vysokoobjemového kaskádního impaktoru byly sečteny koncentrace k-PAU frakcí 0,5 – 1 μm a 0,17 – 0,5 μm , které se porovnávaly s koncentracemi prvků přístroje DRUM ve frakcích 0,34 - 1,15 μm a 0,15 – 0,34 μm . Dále proběhlo srovnání ve frakci hrubého aerosolu 1 – 10 μm .

Data byla zpracována v programu CoPlot a CoStat.



Graf 1: Ukázka výsledků z Mladé Boleslavi 2013 pro frakci 0,17 – 1 µm. Černě jsou vyneseny 23 hodinové průměry koncentrací k-PAU, barevně koncentrace prvků, respektive faktory PMF

VÝSLEDKY, DISKUSE, ZÁVĚRY

Na základě srovnání koncentrací k-PAU a chemických prvků v čase na lokalitách Mladá Boleslav (2013) a Ostrava (2012) bylo zjištěno, že neexistuje žádná jednoduchá korelace mezi koncentracemi chemických prvků s koncentracemi k-PAU.

Příkladem výstupu je graf 1, který znázorňuje frakci 0,17 – 1 µm v Mladé Boleslavi 2013. V každém dílčím grafu jsou černě vyneseny 23 hodinové průměry koncentrací k-PAU a barevně koncentrace jednotlivých chemických prvků s hodinovou rezolucí. Je zde patrné, že vzrůstající koncentrace prvků neindikují nárůst koncentrací PAU, který je zřetelný například ve dnech 24. – 25. 2. 2013. V Mladé Boleslavi byly dominantním zdrojem znečištění ovzduší lokální topeniště (Hovorka et al., 2015), což je

patrné i z posledního řádku grafu, kde je vynesena hnědou barvou PMF faktor „spalování biomasy“ a zelenou barvou koncentrace $PM_{0,15-1,15}$, které vzájemně korelují. Vzhledem k tomu, že i koncentrace k-PAU vykazují obdobný průběh, lze z toho vyvozovat, že zdrojem k-PAU jsou zde převážně lokální topeniště.

Odlišná situace byla v Ostravě 2012, kde ve znečištění ovzduší hraje významnou roli těžký průmysl (Pokorná *et al.*, 2015). Během sledovaného období byla ve dnech 26. 1. – 14. 2. smogová epizoda, při které byly vzdušné masy dobře promíchány a nebyl patrný žádný indikátor zvýšených koncentrací k-PAU. Poté následovala změna počasí provázená změnou rychlosti a směru větru, zvýšením teploty a celkovým úbytkem koncentrací prachových částic. V tomto období byl patrný vztah mezi zvýšením koncentrací k-PAU a koncentracemi železa, olova a chromu u obou frakcí.

Vysoké koncentrace k-PAU, přesahující limit WHO pro benzo(a)pyren (B[a]P) 1 ngm^{-3} , navázané na jemný aerosol, představují v zimním období vážné zdravotní riziko. K překračování tohoto limitu docházelo nejen v Ostravě, kde hodnoty B[a]P byly vyšší až o dva řády, ale k překročení docházelo i v Mladé Boleslavi každý měřený den vyjma jednoho. Z těchto důvodů je vhodné hledat spolehlivý indikátor zvýšených koncentrací k-PAU, kterým bohužel koncentrace chemických prvků na těchto lokalitách nebyly. Přesto je ale užitečné zobrazení prvků spolu s koncentracemi k-PAU vzhledem k zjišťování jejich možných zdrojů a dalších souvislostí.

PODĚKOVÁNÍ

Studie byla podpořena Grantovou agenturou České republiky (P503/12/G147).

LITERATURA

- Bendl, J., Hovorka, J., Topinka, J. (2014): Velikostní distribuce k-PAU na lokalitě Mladá Boleslav v zimě 2013. *Ochrana ovzduší* 26 (1-2): 19-21
- Hovorka, J., Topinka, J., Bendl, J., Baranová, A., Pokorná, P., Braniš, M. (2012): Podrobná charakterizace atmosférického aerosolu v lokalitě Ostrava - Radvanice v zimě 2012: Velikostní distribuce k-PAU. *Ochrana ovzduší* 24 (5): 40-43
- Hovorka, J., Pokorná, P., Hopke, P. K., Křůmal, K., Mikuška, P., Píšová M. (2015): Wood combustion, a dominant source of winter aerosol in residential district in proximity to a large automobile factory in Central Europe, *Atmospheric Environment* 113, 98-107
- Pokorná, P., Hovorka, J., Klán, M., Hopke, P. K. (2015): Source apportionment of size resolved particulate matter at a European air pollution hot spot, *Science of the Total Environment*, 502, 172-183

ORGANICKÉ SLOUČENINY V PM1 AEROSOLU V ČELÁKOVICÍCH V ZIMNÍM OBDOBÍ V ROCE 2015

Kamil KŘŮMAL, Pavel MIKUŠKA, Pavel COUFALÍK, Zbyněk VEČEŘA

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

Klíčová slova: atmosférický aerosol, PM1, organické markery

SUMMARY

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

ÚVOD

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

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

METODY MĚŘENÍ

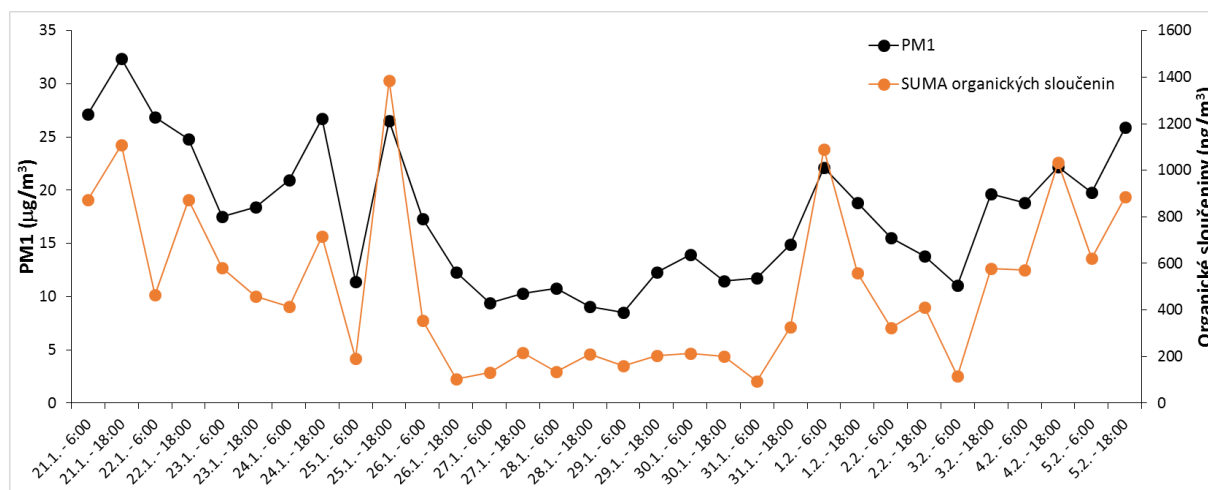
Organické sloučeniny byly analyzovány v městském aerosolu v Čelákovicích (21. 1. – 5. 2. 2015) ve frakci PM1. PM1 aerosol byl odebírán pomocí velkoobjemového vzorkovače DHA-80 (Digitel) na křemenné filtry o průměru 150 mm (průtok vzduchu 30 m³/h) ve 12 hodinových intervalech (6:00 – 18:00, 18:00 – 6:00). Čelákovice (12 tisíc obyvatel) leží 9 km severovýchodně od Prahy.

Filtry byly rozstříhány na 2 části. První část byla použita pro společnou extrakci anhydridů monosacharidů, pryskyřičných kyselin, monosacharidů, disacharidů a alditolů (cukerných alkoholů) pomocí směsi dichlormethan/methanol (1:1 v/v) v ultrazvukové vodní lázni. Extrakty byly odpařeny pod proudem dusíku do sucha a derivatizovány směsí BSTFA + 1% TMCS (N-methyl-N-trimethylsilyltrifluoroacetamid + 1% trimethylchlorosilan) obsahující pyridin. Takto derivatizované vzorky byly odpařeny

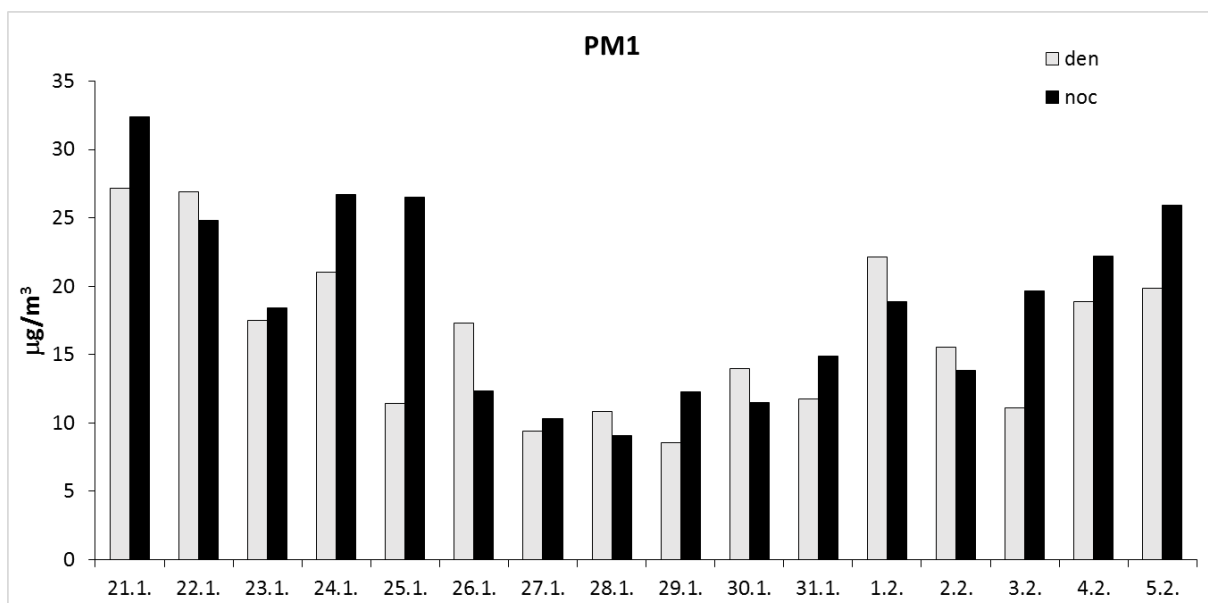
do sucha, rozpuštěny v hexanu a analyzovány pomocí GC-MS (Křůmal a kol., 2010). Ve druhé části byly analyzovány alkany, hopany, sterany a polycyklické aromatické uhlovodíky (PAU). Extrakce probíhaly směsí hexan/dichlormethan (1:1 v/v). Extrakty byly frakcionovány na koloně se silikagelem do dvou frakcí. Hexanová frakce obsahovala alkany, hopany a sterany a hexan/dichlormethanová frakce obsahovala PAU. Po zkoncentrování frakcí následovala analýza pomocí GC-MS (Křůmal a kol., 2013; Mikuška a kol., 2015).

VÝSLEDKY A DISKUSE

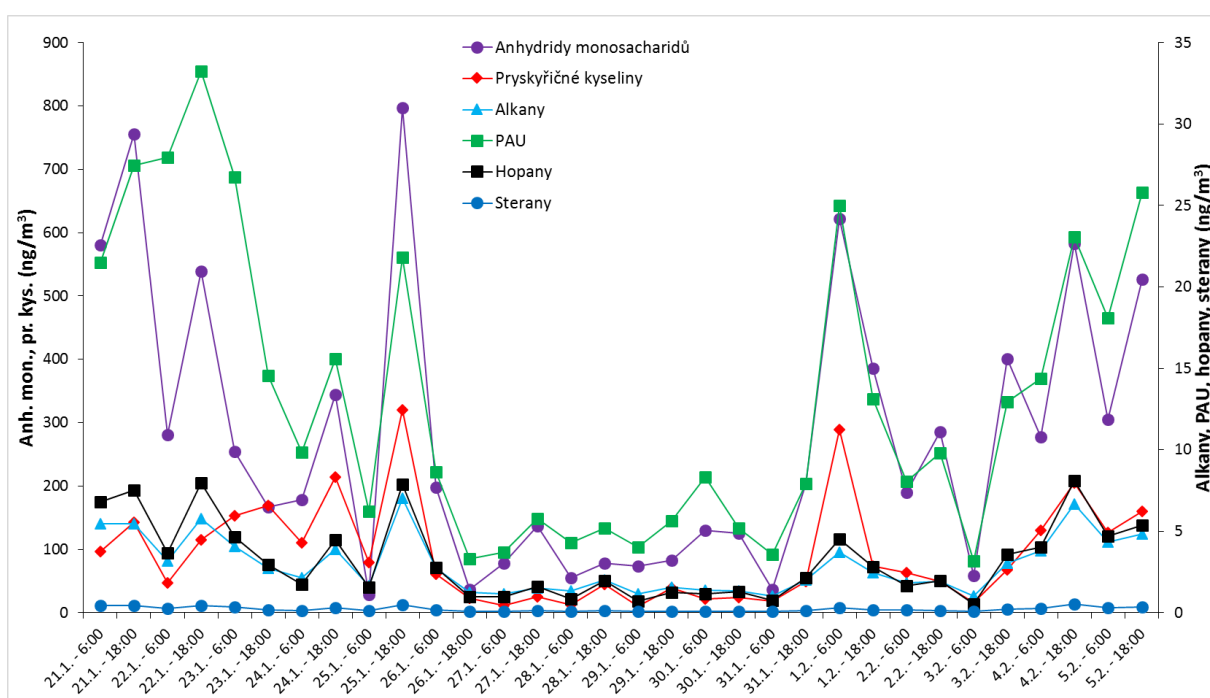
Hmotnostní koncentrace PM1 v Čelákovících se pohybovaly mezi 8,51 – 32,4 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (Obr. 1). Hmotnostní koncentrace PM1 byly většinou v noci vyšší než ve dne (Obr. 2). Procentuální příspěvek analyzovaných organických sloučenin v PM1 činil 2,40 %. Průběhy hmotnostních koncentrací analyzovaných organických sloučenin jsou uvedeny na Obr. 3. Nejvyšší koncentrace byly nalezeny pro anhydridy monosacharidů, což souvisí s vyšším spalováním biomasy (dřeva) v zimním období. Emisním zdrojem PAU může být spalování jakéhokoliv organického materiálu (spalování biomasy, fosilních paliv, odpadů, emise z automobilové dopravy a průmyslu a další). Mezi organické markery dopravy a spalování uhlí patří hopany a sterany. Sterany se do ovzduší emitují pouze z motorových olejů, zatímco hopany z dopravy (motorové oleje) a ze spalování uhlí. Pro identifikaci spalování různých typů uhlí se užívají diagnostické poměry R- a S- isomerů 17 α (H),21 β (H)-homohopanu. Homohopanový index $[S/(S+R) = 0,08 (0,05 - 0,14)]$ a přítomnost picenu indikuje spalování hnědého uhlí. Emisní zdroje můžeme od sebe rozlišit také pomocí diagnostických poměrů PAU, avšak jejich využití je problematické, protože hodnoty těchto poměrů se vzájemně překrývají. Další nevýhodou použití diagnostických poměrů je reaktivita PAU v atmosféře v přítomnosti NO₂, O₃ a OH radikálů (Křůmal a kol., 2012; Křůmal a kol., 2013).



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



Obr. 2: Denní (6:00 – 18:00) a noční (18:00 – 6:00) hmotnostní koncentrace PM1 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) v Čelákovících.



Obr. 3: Průběhy hmotnostních koncentrací analyzovaných organických sloučenin (ng/m^3) během měření v Čelákovících.

PM1 silně korelovaly s anhydridy monosacharidů, alkanly, hopany, sterany a PAU, což dokazuje spalování organického materiálu a dopravu jako hlavní emisní zdroje v Čelákovících. Silné korelace byly nalezeny také mezi retenem a kyselinou dehydroabietovou (spalování jehličnatého dřeva) a mezi pícenem, hopany a PAU (spalování uhlí).

ZÁVĚR

Hmotnostní koncentrace PM1 byly u většiny dní vyšší během noci než během dne. Nejvyšší koncentrace byly nalezeny pro anhydridy monosacharidů, které pocházejí ze spalování biomasy. Dalšími identifikovanými emisními zdroji byla doprava (hopany, sterany, alkany a PAU) a spalování uhlí (hopany, PAU). Vzhledem k tomu, že téměř všechny skupiny analyzovaných organických sloučenin (vyjma sacharidů) a markerů silně korelovaly s hmotnostními koncentracemi PM1, je velmi obtížné specifikovat převažující emisní zdroj v Čelákovcích.

PODĚKOVÁNÍ

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

LITERATURA

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

Křůmal K., Mikuška P., Vojtěšek M., Večeřa Z., Seasonal variations of monosaccharide anhydrides in PM1 and PM2.5 aerosol in urban areas, *Atmospheric Environment*, 44, 5148-5155, (2010).

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

Křůmal K., Mikuška P., Večeřa Z., Polycyclic aromatic hydrocarbons and hopanes in PM1 aerosols in urban areas, *Atmospheric Environment*, 67, 27-37, (2013).

Mikuška P., Křůmal K., Večeřa Z., Characterization of organic compounds in the PM2.5 aerosols in winter in an industrial urban area, *Atmospheric Environment*, 105, 97-108, (2015).

HODNOCENÍ TRENDU KONCENTRACÍ PM₁₀ NA OBSERVATOŘI KOŠETICE (1996–2014)

Adéla HOLUBOVÁ ŠMEJKALOVÁ

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

Klíčová slova: PM₁₀, pozad'ová stanice, sektory

SUMMARY

The essential task of the air quality monitoring at the Košetice Observatory (operated by CHMI) is to detect the long term trends of measured pollutants at the background scale of the Czech Republic. One of the longest homogeneous data time series is PM₁₀ measurement (since 1996). Mean annual concentration decreased from 30.6 to 18.5 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ during 19 years of measurement. Test of trend significance proved downward trend with significance level $\alpha=0.05$. Location of the main sources of high concentration with use modeled air mass sectors and polar graf from real measurement wind speed and wind direction, were detected from NE, E and SE.

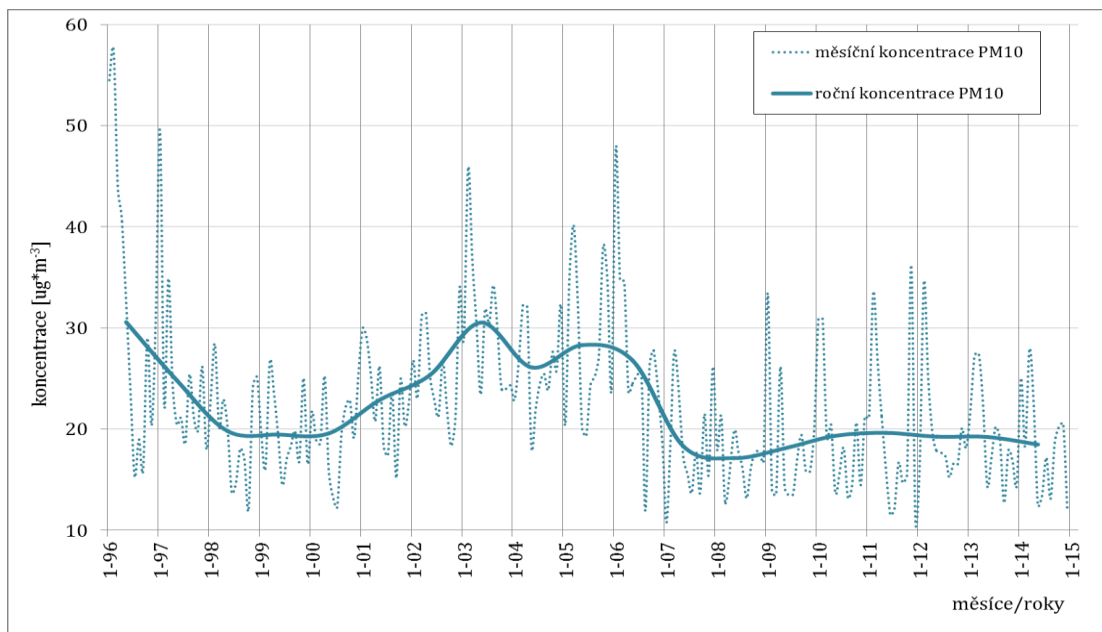
ÚVOD

Observatoř Košetice ležící na SZ okraji kraje Vysočina, byla založena v roce 1988. Jeden z hlavních cílů této pozad'ové stanice je poskytovat informace o dlouhodobých trendech vývoje koncentrací monitorovaných polutantů na regionální úrovni České republiky. I přesto, že priority měření se během let měnily, vždy byla snaha udržet existující měření po co nejdelší dobu a v odpovídající kvalitě. Po více než 25 letech existence observatoř disponuje mnoha řadami dlouhodobých měření. Jedním z nich je i automatické měření pevných částic PM₁₀ (Váňa et al., 2014). Monitorování koncentrací PM₁₀, zahájené v roce 1996, je součástí Státní imisní sítě (SIS) automatického imisního monitoringu (AIM). Pro určení hmotnostní koncentrace je používána metoda radiometrie (absorpce beta záření ve vzorku zachyceném na filtračním materiálu (ČHMÚ, 2014a)). Observatoř Košetice je zapojena do několika mezinárodních programů a projektů (ACTRIS-2, GAW, EMEP, ICP-IM, GAPS). V rámci programu EMEP jsou pro jednotlivé zúčastněné stanice k dispozici nástroje pro hodnocení dlouhodobých trendů (program Makesens, model zpětných trajektorií), které jsou samozřejmě dostupné i pro stanici Košetice.

HODNOCENÍ TRENDŮ PM₁₀

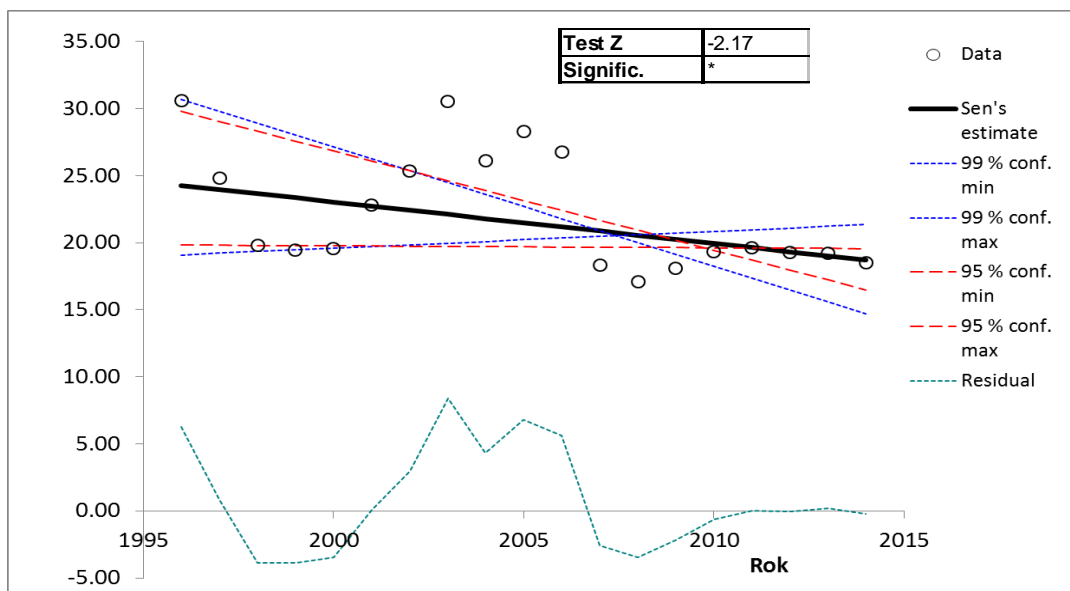
Koncentrace PM₁₀ na pozad'ové stanici Košetice od počátku měření klesla z roční průměrné hodnoty 30,6 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ v roce 1996 na 18,5 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ v roce 2014. V letech 2001–2006 došlo k nárůstu koncentrací, které dosáhly svého maxima v roce 2003 (průměrná roční koncentrace 30,5 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) (Obr.1). Obdobný chod koncentrací se projevil i na ostatních stanicích sítě AIM ČHMÚ (Český hydrometeorologický ústav). Nárůst koncentrací ve zmiňovaném období byl mimo jiné ovlivněn výskytem nepříznivých

rozptylových a meteorologických podmínek (v roce 2003 bylo naměřeno podnormální množství srážek) (ČHMÚ 2014b).



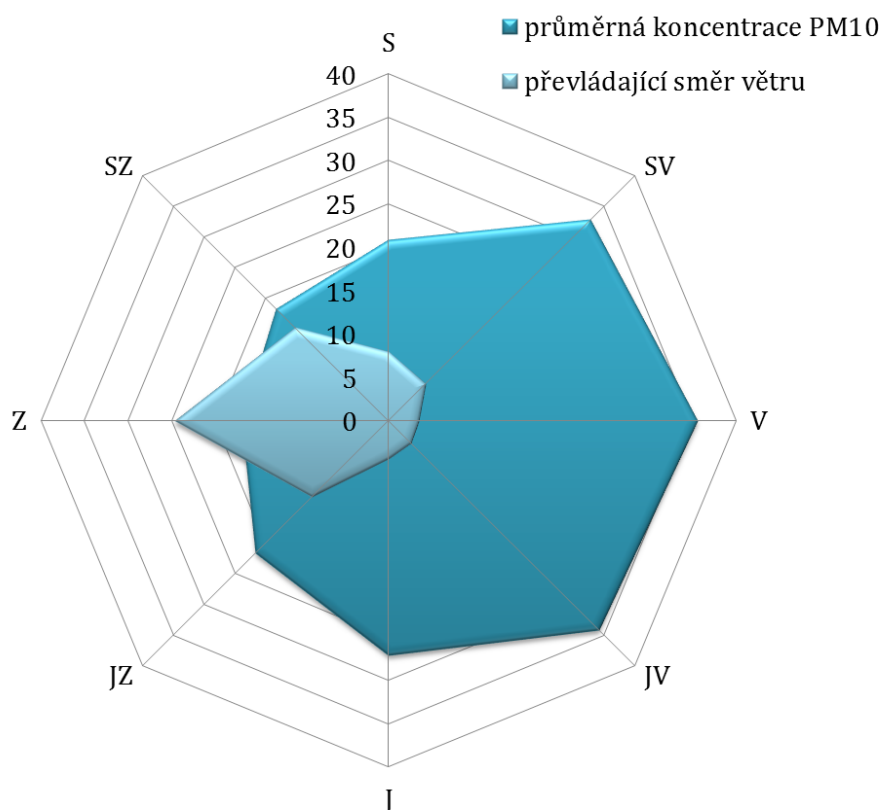
Obr. 1 Měsíční a roční chod průměrných koncentrací PM₁₀ (µg.m⁻³) měřených na Observatoři Košetice (1996–2014).

Hodnocení dlouhodobého chodu koncentrací PM₁₀ v Košeticích (Obr.2) Mann-Kendallovým testem (program Makesens), prokázalo klesající trend koncentrací s hladinou významnosti $\alpha=0,05$ (Maatta, Salmi, et al., 2002).



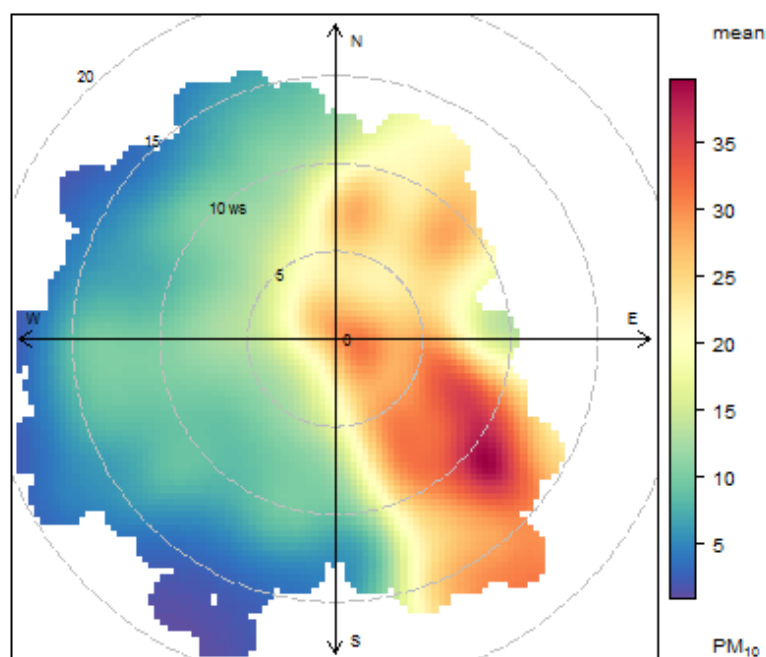
Obr. 2 Hodnocení ročních koncentrací PM₁₀ Mann-Kendallovým testem významnosti trendů měřených na Observatoři Košetice (1996–2014).

Od roku 1988 jsou, centrem EMEP-MSC-W (Meteorological Synthesizing Centre - West) pro stanici Košetice, počítány denní sektory z nichž přicházejí vzduchové hmoty. Ty jsou modelovány za základě zpětných trajektorií za posledních 96 hodin. Oblast kolem cílového bodu (o rozloze od 50 do 150 km) je rozdělena na 8 sektorů odpovídající světovým stranám. Kritériem pro přiřazení daného sektoru směru větru je minimálně 50 % shodných trajektorií v opačném případě jsou hodnoty pro daný den označeny jako nezařaditelné (EMEP, 2015). Tyto modelové sektory sloužily, jako jeden z nástrojů, pro určení polohy hlavních zdrojů vysokých koncentrací PM₁₀ v Košeticích. S využitím programu TRACE2000 byly zpracovány data z let 1996–2012. Nejvyšší koncentrace, převyšující průměrnou hodnotu 30 µg.m⁻³ jsou detekovány z SV, V a JV sektoru (Obr.3). Z nejfrekventovanějšího směru větru (Z) je vliv koncentrací nejmenší, stejně jako u SZ směru (koncentrace z těchto sektorů mají průměrnou hodnotu 16,8 a 18,2 µg.m⁻³).



Obr. 3 Průměrné koncentrace PM₁₀ (µg.m⁻³) v závislosti na modelových sektorech směru proudění a převládající směr větru (%) na Observatoři Košetice (1996–2012).

Jelikož je Observatoř Košetice také profesionální meteorologickou stanicí disponuje podrobnými a vysoce kvalitními meteorologickými daty. Díky tomu je možné sestavit polární graf závislosti koncentrací PM₁₀ na směru a rychlosti větru. Nejvyšší koncentrace PM₁₀ jsou měřeny při JV směru větru (Obr. 4), zejména při vysokých rychlostech větru nad 10 m.s⁻¹. Z výsledků (Obr. 3 a Obr. 4) je zřejmé, že modelové sektory proudění vzduchu jsou stejně kvalitním podkladem pro určení směru zdrojů znečištění, jako reálná měření. Obě porovnání prokázaly zvýšený vliv z JV a SV směru.



Obr. 4 Polární graf závislosti koncentrace PM_{10} ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) na rychlosti a směru větru na Observatoři Košetice (1996–2014).

LITERATURA

ČHMÚ. Souhrnný tabelární přehled [online], citace dne 20.9.2015, dostupné na [www: http://portal.chmi.cz/files/portal/docs/uoco/isko/tab_roc/2014_enh/pdf/kom_CZ.pdf](http://portal.chmi.cz/files/portal/docs/uoco/isko/tab_roc/2014_enh/pdf/kom_CZ.pdf); 2014a

ČHMÚ. *Znečištění ovzduší na území České republiky v roce 2013* [online], citace dne 25. 9. 2015, dostupné z WWW. http://portal.chmi.cz/files/portal/docs/uoco/isko/grafroc/13groc/gr13cz/Obsah_CZ.html, 2014b

EMEP - 2D Trajectory data, [online], citace dne 25.9.2015, dostupné z WWW. http://www.emep.int/Traj_data/traj2D.html, 2015

Maatta, A., Salmi, T., et al, Excel template for the calculation of trend statistics of annual time series. Helsinki , FMI , 2002

Váňa M., Dvorská A., Košetice Observatory-25 years. 1st ed. Prague: Czech Hydrometeorological Institute, 2014, 91 s. ISBN 978-80-87577-40-0.

CHARAKTERIZACE VZORKŮ POULIČNÍHO PRACHU Z PLZNĚ, PRAHY A OSTRAVY POMOCÍ SÍTOVÉ ANALÝZY, RESUSPENZNÍ KOMORY.

Miroslav KLÁN¹, Viktorie LEBEDENKO¹, Jan HOVORKA¹

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

Klíčová slova: pouliční prach, resuspence, emisní potenciál, aerosol,

SUMMARY

Urban air quality deterioration is multifactorial problem. One of the factors is dispersion of street dust. This study was conducted to characterize grain size distribution, shape and mineral composition of street dust particles and to test functionality of resuspension chamber to determine mass fraction of a street dust prone to form aerosol particles less than 10 microns of aerodynamic diameter, i.e. street dust emission potential. There were 9 street dusts sampled at central city square, tramway pavements near the tram stop and roadside in Prague, Plzen and Ostrava. The highest/lowest emission potential was determined for street dust in Masaryk Square in Ostrava (1.8%) and for street dust in roadside in Plzen (0.03%) respectively. Nevertheless, all street dusts from Plzen contained high number of asbestos fibers.

ÚVOD

Jedním z významných zdrojů aerosolových částic PM₁₀ v městském ovzduší je resuspence pouličního prachu. Charakterizace jeho fyzikálně-chemických vlastností nám může pomoci při objasňování intenzity a původu znečištění PM₁₀ v městském prostředí. Hlavním cílem experimentu bylo ověření funkčnosti automatického pneumatického rozprašovače na reálných vzorcích pouličního prachu z Plzně, Prahy a Ostravy pro stanovení jejich velikostní distribuce částic v respirabilní frakci a stanovení jejich emisního potenciálu.

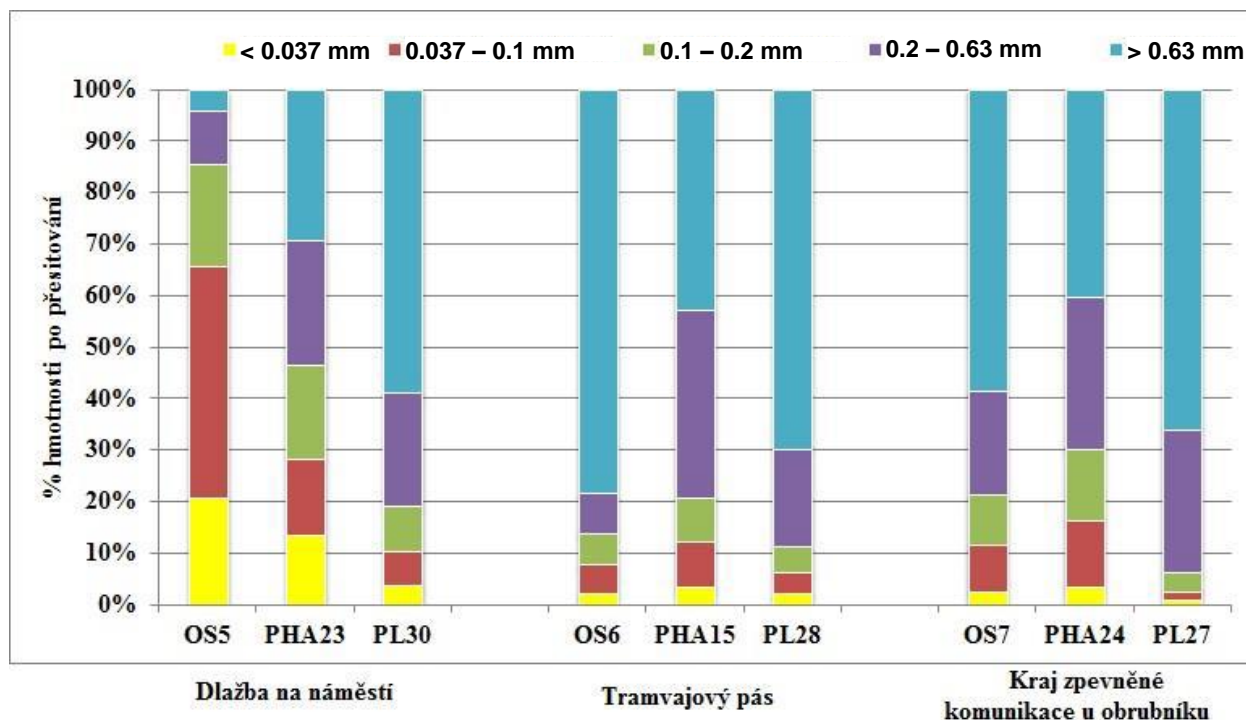
EXPERIMENT

Odběr vzorků pouličního prachu probíhal ve dnech 15. 2. 2014 a 16. 2. 2014 v Ostravě, 20. 2. 2014 v Praze a 25. 2. 2014 v Plzni. V době odběru byl zpevněný povrch suchý bez sněhové pokrývky. Celkem bylo odebráno a vysušeno třicet osm vzorků (Ostrava – 13, Praha – 11, Plzeň – 14). Vzorky byly odebrány pomocí smetáčku a lopatky ze zpevněného povrchu z přibližně stejné plochy 0,5 m². Odebrané vzorky byly uloženy do označených PE sáčků. Dále byly vzorky sušeny při teplotě 50°C po dobu 24 hodin a následně přesítovány sadou sít s mezerami ok 0,63 mm, 0,2 mm, 0,1 mm a Tylerovým sítem (0,037 mm). V rámci experimentu byla v resuspenzní komoře rozprašovaná podsítná frakce (0,037 mm). Z každého města bylo vybráno po třech vzorcích z charakteristických lokalit (centrální náměstí, tramvajový pás u zastávky v centrální části města, kraj zpevněné komunikace u obrubníku v centrální části města).

Resuspenzní komora Laboratoře pro studium kvality ovzduší ÚŽP PŘF UK je nádoba ve tvaru kovového válce ($V = 0,437 \text{ m}^3$, $S = 0,35 \text{ m}^2$), umožňující rozptýlení práškového vzorku za definované teploty a vlhkosti. Ke komoře je připojen spektrometr APS (model 3321), který v intervalu 5 sekund sleduje velikostní distribuce částic v rozmezí od $0,524$ do $20 \text{ }\mu\text{m}$. Pneumatickou disperzi vzorků, která je poměrně rychlá, zajišťuje automatický pneumatický rozprašovač s dobrou opakovatelností a dávkovačem na 5 vzorků. Během 50 ms po otevření trysky je pevný vzorek o navážce 5mg kompletně dispergován. Jednotlivé velikostní distribuce počtu a hmotnostní koncentrace částic byly měřeny s 5 vteřinovým časovým rozlišením po dobu 2,5 hodiny.

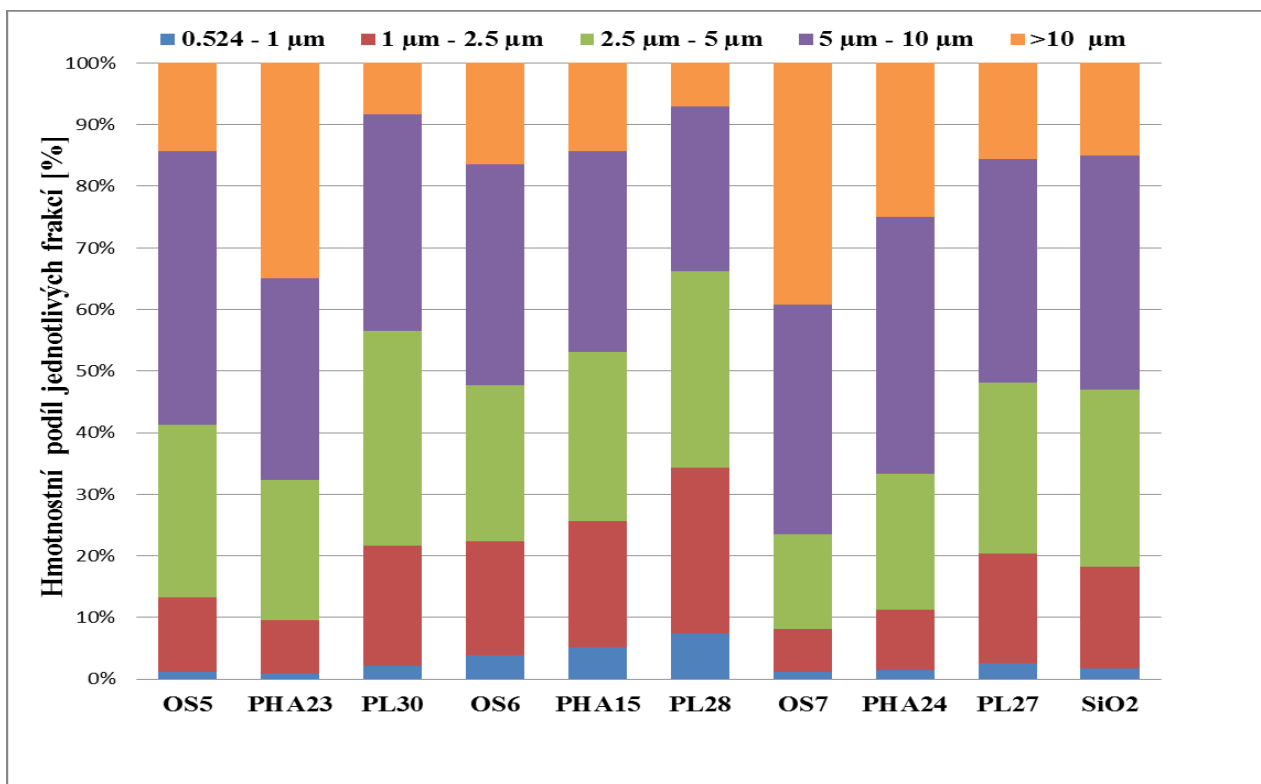
VÝSLEDKY A DISKUSE

Odebrané vzorky byly po vysušení podrobeny síťové analýze. Z obrázku č. 1 je patrné, že vzorky mají různé zastoupení velikostních frakcí. Vzorky z tramvajových pásů a u kraje komunikací jsou poměrně hrubé. Podle tvarové a mineralogické analýzy se jedná zejména o zbytky zimního posypového materiálu.



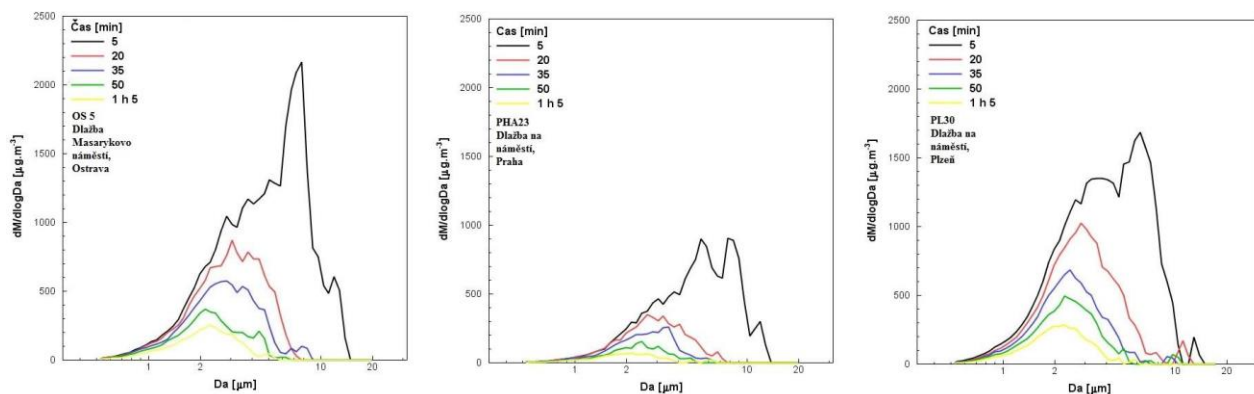
Obr. 1: Procentuální zastoupení jednotlivých frakcí pouličního prachu ze síťové analýzy

V resuspenzní komoře byla rozprášena podsítná frakce $0,037 \text{ mm}$ jednotlivých vzorků a následně stanoven hmotnostní podíl jednotlivých velikostních frakcí. Jak je patrné z obrázku č. 2 vzorky z Plzně, které ve výše uvedené síťové analýze se projevovaly jako hrubší, naopak po rozprášení vykazovaly větší podíly v jemnějších frakcích v porovnání s ostatními vzorky.

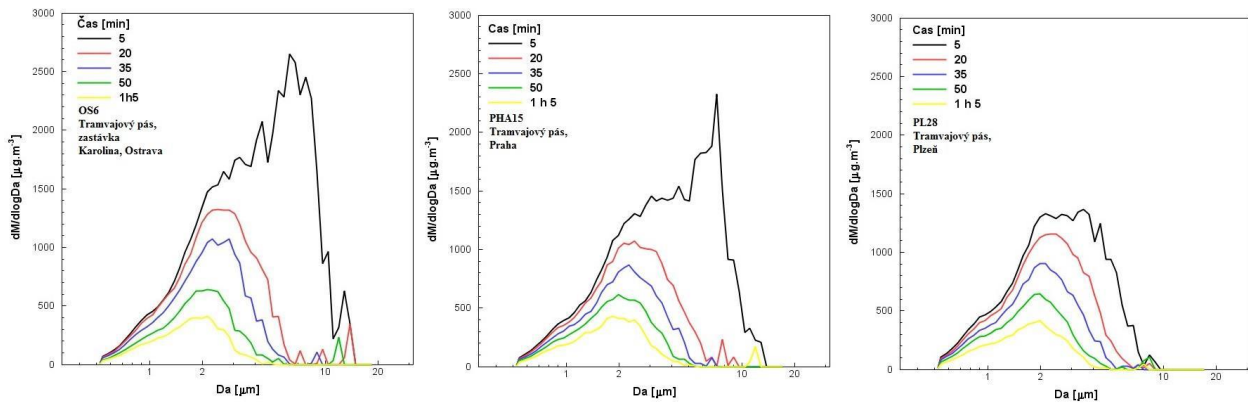


Obr. 2: Hmotnostní podíl jednotlivých velikostních frakcí rozprášených vzorků podsítné frakce 0,037 mm.

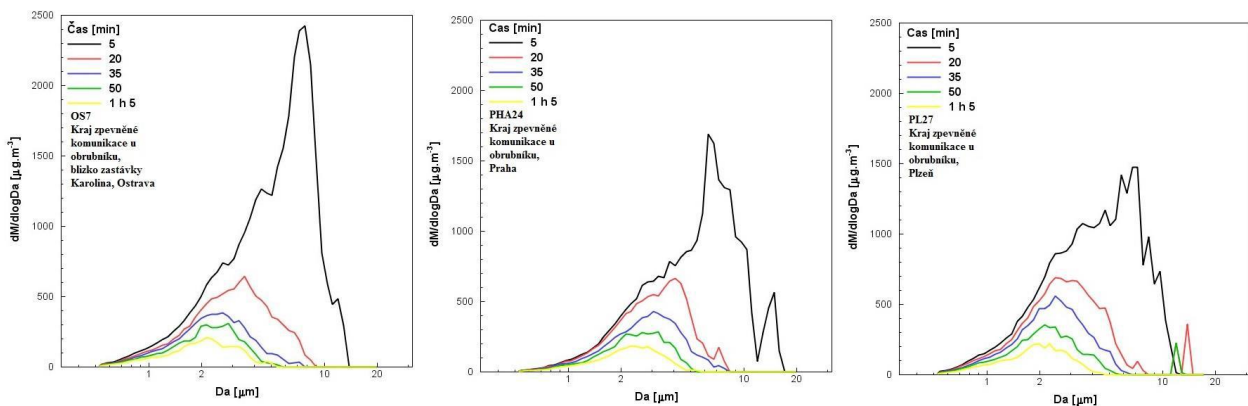
Na obr. č. 3 a, b, c jsou vyobrazeny velikostní distribuce hmoty částic v čase od doby rozprášení pro dané charakteristické lokality.



Obr. 3a: Velikostních distribucí aerosolu od nástřiku v čase 0, 5, 20, 35, 50, 1 h 5 min (Dlažba na náměstí)



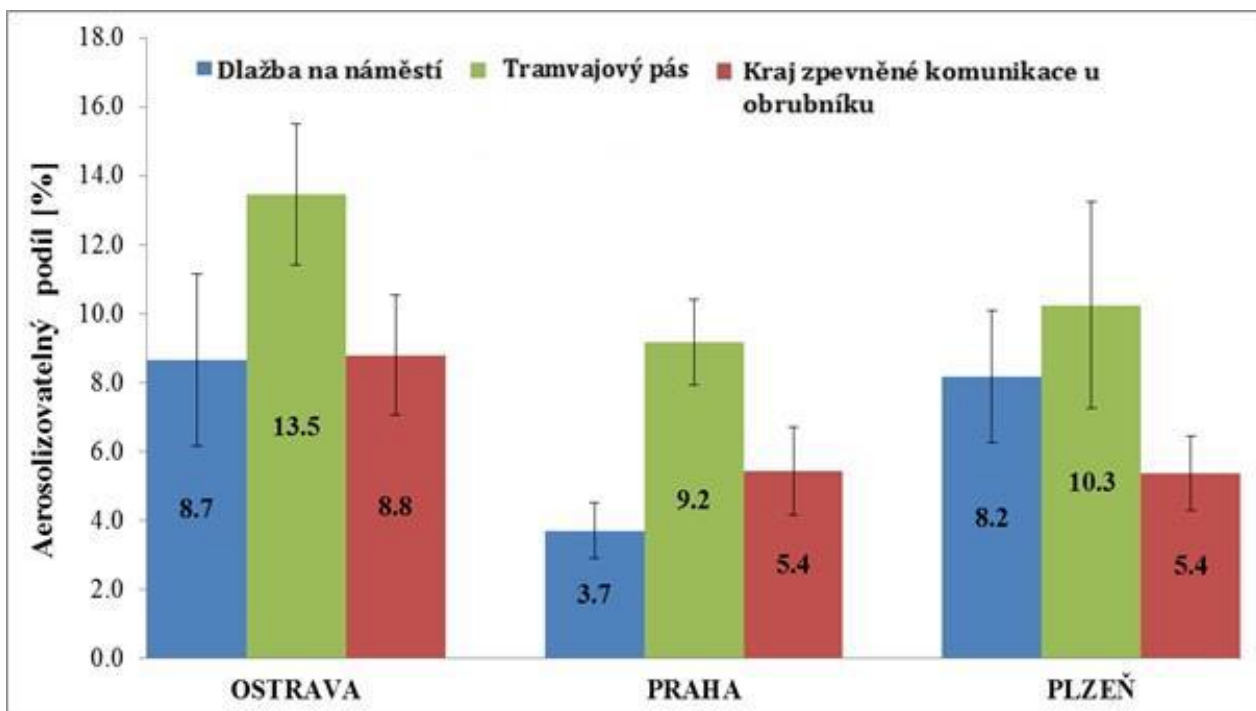
Obr. 3b: Velikostních distribucí aerosolu od nástřiku v čase 0, 5, 20, 35, 50, 1 h 5 min (Tramvajový pás)



Obr. 3c: Velikostních distribucí aerosolu od nástřiku v čase 0, 5, 20, 35, 50, 1 h 5 min (Kraj zpevněné komunikace u obrubníku)

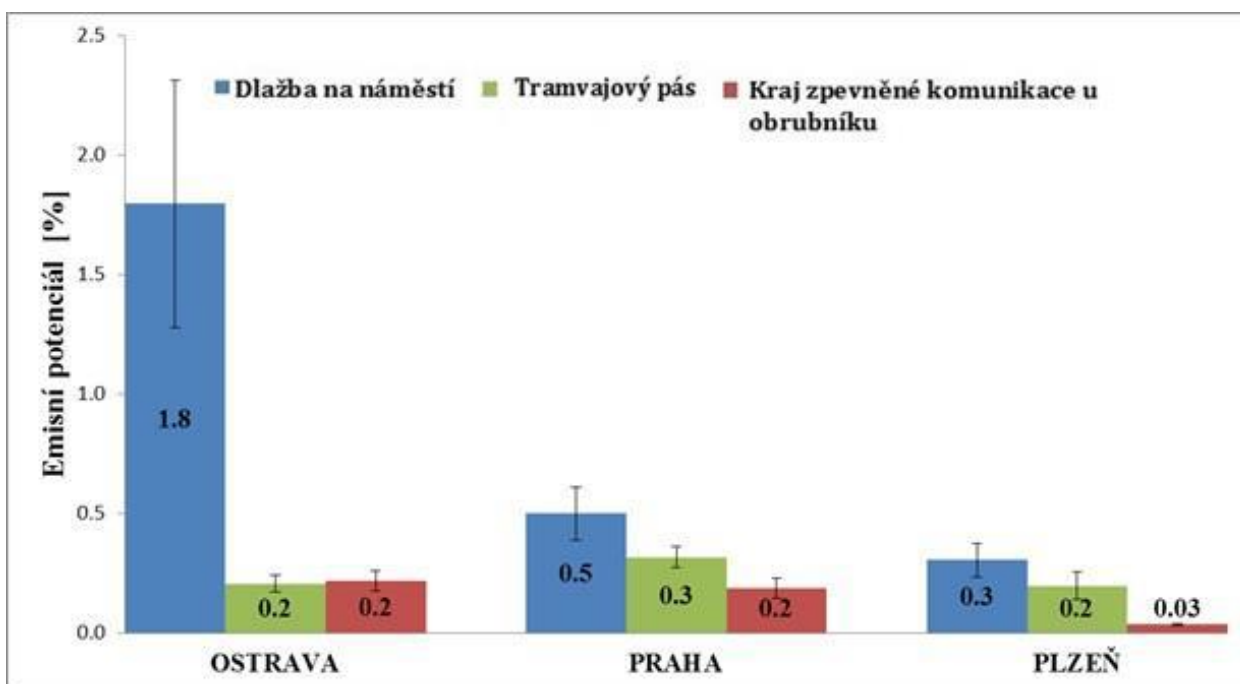
Jak je patrné z uvedených dat, nejrychlejší sedimentace je u pražských vzorků (PHA15, PHA24) a u vzorku z tramvajového pásu z Plzně.

V rámci experimentu byl stanoven emisní potenciál resuspendovatelné složky pouličního prachu. Resuspendovatelná složka prachu je takovou složkou prachu, která zahrnuje pevné částice, které mohou být znovu zvířeny působením větru, nebo lidskou činností a nějakou dobu přetrvávají v atmosféře ve formě atmosférického aerosolu. Emisním potenciálem vzorku se rozumí aerosolizovatelný podíl vzorku, který obsahuje částice o aerodynamickém průměru menší než 10 μm . Aerosolizovatelný podíl z podsátné frakce 0,037 mm pro každý rozprášený vzorek je vyobrazen na obrázku č. 4.



Obr. 4: Aerosolizovatelný podíl z podsítné frakce 0,037 mm

Dále byl stanoven hmotnostní podíl resuspendovatelné složky pouličního prachu z celkové hmotnosti vzorku prachu, tzn. emisní potenciál (obr. 5).



Obr. 5: Hmotnostní podíl resuspendovatelné složky pouličního prachu z celkové hmotnosti vzorku prachu

Nejvyšší emisní potenciál byl zjištěn u vzorku odebraného z dlažby na náměstí v Ostravě, který je skoro 4 krát vyšší, než pražský a 6 krát vyšší, než plzeňský. To je možné

vysvětlit tím, že ostravský vzorek z náměstí obsahuje nejvyšší podíl částic v podsítné frakci (20,7%), než pražský (13,5%) a plzeňský (3,7%).

ZÁVĚR

V rámci experimentu bylo v resuspenzní komoře rozprášeno devět vzorků z vybraných lokalit (náměstí v centru města; tramvajový pás u zastávky v centrální části města; kraj zpevněné komunikace u obrubníku v centrální části města).

Pro každý vybraný vzorek byla provedena síťová analýza, během které bylo zjištěno, že pouliční prach, který obsahuje velký hmotnostní podíl v hrubé frakci, může obsahovat i poměrně velký hmotnostní podíl jemných snadno resuspendovatelných frakcí.

Velikostní distribuce částic je jedním z klíčových parametrů, který ukazuje na chování částic a na jejich účinky na zdraví lidí. Plzeňské vzorky ve srovnání s ostatními vzorky měly nižší velikostní distribuce hmotnosti s modem částic ($d = 1,61 - 2,12 \mu\text{m}$), a proto měly delší dobu sedimentace ($T_s \sim 2 \text{ h až } 2 \text{ h } 40 \text{ min}$), než vzorky z Prahy ($d = 1,84 - 2,5 \mu\text{m}$; $T_s \sim 1 \text{ h } 10 \text{ min až } 2 \text{ h } 30 \text{ min}$) a Ostravy ($d = 1,98 - 2,16 \mu\text{m}$; $T_s = 1 \text{ h } 40 \text{ min až } 2 \text{ h } 30 \text{ min}$).

Nejvyšší emisní potenciál byl stanoven u vzorku z Masarykova náměstí v Ostravě – 1,8%; Václavské náměstí v Praze – 0,5%; náměstí Republiky v Plzni a tramvajový pás v Praze – 0,3%; nejnižší emisní potenciál má vzorek odebraný z kraje zpevněné komunikace u obrubníku v Plzni – 0,03%; ostatní vzorky mají – 0,2%. Výsledky práce ukazují, že odebraný pouliční prach se liší v zastoupení velikostních frakcí a jeho potenciálem přispívat ke znečištění ovzduší při jeho znovuzvíření. Experiment rovněž ověřil dobrou funkci nového automatického pneumatického rozprašovače, umístěného v resuspenzní komoře, na reálných vzorcích.

PODĚKOVÁNÍ

Autoři práce děkují za podporu grantu GA ČR P503/12/G147

BINÁRNÍ NUKLEACE $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ V LAMINÁRNÍ SOUPROUDÉ KOMOŘE

Tereza TRÁVNÍČKOVÁ¹, Jaromír HAVLICA^{1,2}, Lenka ŠKRABALOVÁ¹, Jan HRUBÝ³,
Vladimír ŽDÍMAL¹

¹ Ústav chemických procesů, AV ČR, Praha, Česká Republika, travnickovat@icpf.cas.cz

² Univerzita Jana Evangelisty Purkyně, Ústí nad Labem, Česká Republika

³ Ústav termomechaniky, AV ČR, Praha, Česká Republika, hruby@it.cas.cz

Klíčová slova: Binární nukleace, laminární souproudá komora, atmosférická nukleace

SUMMARY

Nucleation of sulfuric acid with water is one of key processes during new particle formation in the atmosphere. Despite the fact that first experiments dealing with binary nucleation of $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ appeared in the seventies of the 20th century (Reiss a spol. (1976)), its mechanism is still not fully understood. This is largely due to difficulties in specifying atmospheric conditions under which nucleation occurs and complexity of laboratory experiments. In studies on binary nucleation using flow chambers with turbulent mixing of components (most often used technique), the experimentalists face two major problems. They have to determine the position of the nucleation zone as accurately as possible, and, at the same time, define acid vapor concentration in the nucleation zone. In this paper we present a Laminar Co-Flow Tube a device for measuring of binary nucleation which overcomes both of these problems. First results on nucleation rates obtained on this type of device show that it is a useful tool for studying binary nucleation.

ÚVOD

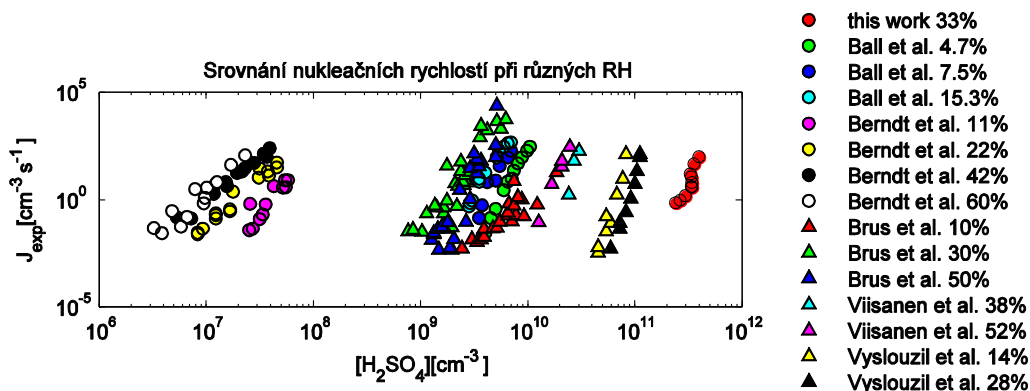
Nukleace kyseliny sírové s vodou je jedním z klíčových procesů vzniku nových částic v atmosféře. Přesto, že první experimenty zabývající se binární nukleací $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ se objevily již v sedmdesátých letech 19. století, její mechanismus stále ještě není zcela popsán. Je to způsobeno především obtížně definovatelnými atmosférickými podmínkami, za kterých k nukleaci dochází, a náročností laboratorních experimentů, které tento jev zkoumají. V tomto příspěvku představujeme inovovaný typ zařízení na měření binární nukleace – laminární souproudou komoru (LCFT). První výsledky naměřené na LCFT ukazují, že se jedná o relevantní nástroj ke studiu binárních nukleací.

METODY MĚŘENÍ

Laminární souproudá komora je vlastně trubka v trubce, kde vnitřní trubkou je přiváděna směs nasycených par kyseliny sírové v dusíku a jako obalový proud je přibližně stejnou postupnou rychlostí přiváděna směs nasycené vodní páry v dusíku. Středová trubice po několika desítkách cm končí a na jejím břítu dochází k difúznímu kontaktu obou směsí, které spolu pak dále tečou komorou. Laminární souproud lze modelovat a získat tak polohu nukleační zóny, ve které dochází ke vzniku stabilních zárodků nové fáze. Tyto zárodky v přesycené směsi dále rostou a jsou nesený ven z komory. Díky umístění kyseliny do osového proudu a tomu, že difúzní koeficient kyseliny v dusíku je mnohem nižší než difúzní koeficient vody v dusíku, jsou ztráty H_2SO_4 na stěnách zařízení efektivně potlačeny. Na výstupu z komory jsou částice detekovány kondenzačním čítačem částic s předřazeným zvětšovákem klastrů (PSM, AirModus).

MATEMATICKÝ MODEL A ZPRACOVÁNÍ VÝSLEDKŮ

Momentová a hmotnostní bilance byly řešeny pomocí programu Fluent 14.5. Složení vstupních proudů bylo získáno výpočtem z tlaků nasycených par vody (Katz 1967) a kyseliny sírové (Kulmala 1990) za teploty sytičů. Na základě znalosti teplot, těchto tlaků, a průtoků bylo vypočteno složení směsi v každém místě aparatury a byly získány profily relativní vlhkosti Rh a relativní kyselosti Ra . Teoretická nukleační rychlost J^{theor} byla vypočtena podle Wyslouzil a spol. (1991) a experimentální rychlost nukleace J^{exp} jako funkce T a Ra byla určena pomocí parametrizace Wagnera a Anisimova (1993) z toku částic detekovaných na výstupu z komory pomocí PSM (viz Obr. 1).



Obr. 1: Závislost exp. nukleační rychlosti na koncentraci H_2SO_4 v komoře, $T=25^\circ C$

VÝSLEDKY, DISKUSE, ZÁVĚRY

Získané nukleační rychlosti jsou zhruba o dva řády nižší, než výsledky získané jinými autory na průtočných aparaturách. Posun nukleační isotermy směrem k vyšším koncentracím H_2SO_4 může být způsoben vysokou čistotou námi použitých látek, které neobsahují příměsy aminů a jiných složek stabilizujících kritické klastry. Ukázali jsme, že LCFT je relevantním nástrojem pro měření nukleačních rychlostí binárních směsí.

PODĚKOVÁNÍ

Autoři práce děkují za podporu grantu P105/12/0664 Grantové Agentury České republiky a projektu 7. RP EU Marie-Curie ITN HEXACOMM č. 315760.

LITERATURA

- Reiss, H., Margolese, D.I., Schelling, F.J., Experimental study of nucleation in vapor mixtures of sulfuric acid and water. *J. Colloid Interface Sci.*, 56, 511–526, (1976).
- Katz, J.L., Ostermier, B.J., Diffusion cloud-chamber investigation of homogeneous nucleation, *J. Chem. Phys.*, 47, 478, (1967).
- Kulmala, M. and Laaksonen, A.: Binary nucleation of water-sulfuric acid system: Comparison of classical theories with different H_2SO_4 saturation vapor pressures, *J. Chem. Phys.*, 93, 696–701, (1990).
- Wyslouzil, B.E., Seinfeld, J.H., Flagan, R.C., Okuyama, K., Binary nucleation in acid water-systems.2. sulfuric-acid water and a comparison with methanesulfonic-acid water, *J. Chem. Phys.* 94, 6827 (1991).
- Wagner, P.E., Anisimov, M.P., Evaluation of nucleation rates from gas flow diffusion chamber experiments, *J. Aerosol Sci.* 24, S103-S104 (1993).

PARTICLE SIZE, MASS AND CHEMICAL TRANSITIONS FROM AN OUTDOOR TO INDOOR ENVIRONMENT IN PRAGUE, CZECH REPUBLIC WITH ATTENTION TO NITRATE

Nick TALBOT^{1,2}, Lucie KUBELOVÁ^{1,2}, Otakar MAKEŠ^{1,2}, Michael CUSACK¹, Jaroslav SCHWARZ¹, Petr VODIČKA¹, Jakub ONDRÁČEK¹, Vladimír ŽDÍMAL¹

¹Institute for Chemical Process Fundamentals of the ASCR, v.v.i., Prague 6, Czech Republic, talbot@icpf.cas.cz

²Department of Environmental Studies, Faculty of Science, Charles University, Prague, Czech Republic.

Keywords: Indoor particulate transformation, chemical composition, dissociation behaviour, Inorganics

INTRODUCTION

In the absence of internal sources, particle number concentrations indoors are largely dependent on concentrations outdoors (Hussein *et al.*, 2006). Once indoors, particles are subjected to changes in temperature, relative humidity and different organic compounds, changing the particles physico-chemical state. (Lunden *et al.*, 2003).

As people spend most of their time indoors it's important to understand how outdoor originating particulate can migrate indoors, their relative abundance indoors and how physico-chemical processes acting upon particulate can change the overall aerosol composition. Species volatility can complicate indoor data, change mass size distribution profiles, and implant artifacts on data measurements, enhancing uncertainty on results. This research describes the findings from high temporal resolution I/O, offline and online measurements, identifies outdoor aerosol loading dynamics and describes proportional compositions indoors relative to calculated I/O ratios.

EXPERIMENTAL SETUP

Data was collected from a ground floor flat in Suchdol, Prague during summer 2014. The flat is located in a residential area in northwestern Prague about 6 km from the city centre and is recognized as a suburban background site. Particle number size distribution profiles were collected using a Scanning Mobility Particle Sizer (SMPS) model TSI 3936L consisting of a long DMA 3081 and CPC 3775. The SMPS scanned 64 channels per decade, through sizes 14.8-724nm with 3-minute up-scan, 30 second down scan and 90 second purge. An Aerodyne Compact Time of Flight Aerosol Mass Spectrometer (C-ToF AMS) ran alongside the SMPS sampling every minute, providing real-time chemical composition data (Drewnick *et al.*, 2005).

Sequential sampling was conducted using an automated switching valve which allowed two-5 minute SMPS scans outdoors followed by two scans indoors. Two Berner Low Pressure Impactors (BLPI) were used for a size resolved chemical composition analysis with one BLPI located indoors and one outside. Substrate filters were changed every 24 hours. Meteorological data was collected from a permanent air research station located within the same ICPF compound where all measurements were collected.

RESULTS AND CONCLUSIONS

A New Particle Formation (NPF) event on the afternoon of Saturday 30th August shows a clearly defined, size resolved, outdoor-indoors infiltration [Fig 1]. This allowed for the calculation of an I/O ratio using time/size subsets during the NPF event. Ultrafine particles <40nm in diameter had the lowest I/O ratio at 0.45 whilst particles >80nm in diameter gave a consistent ratio between 0.65-0.7. Apparent growth rate defining particle growth between 20-50nm during the same NPF event were 4.4nm/hr outdoors.

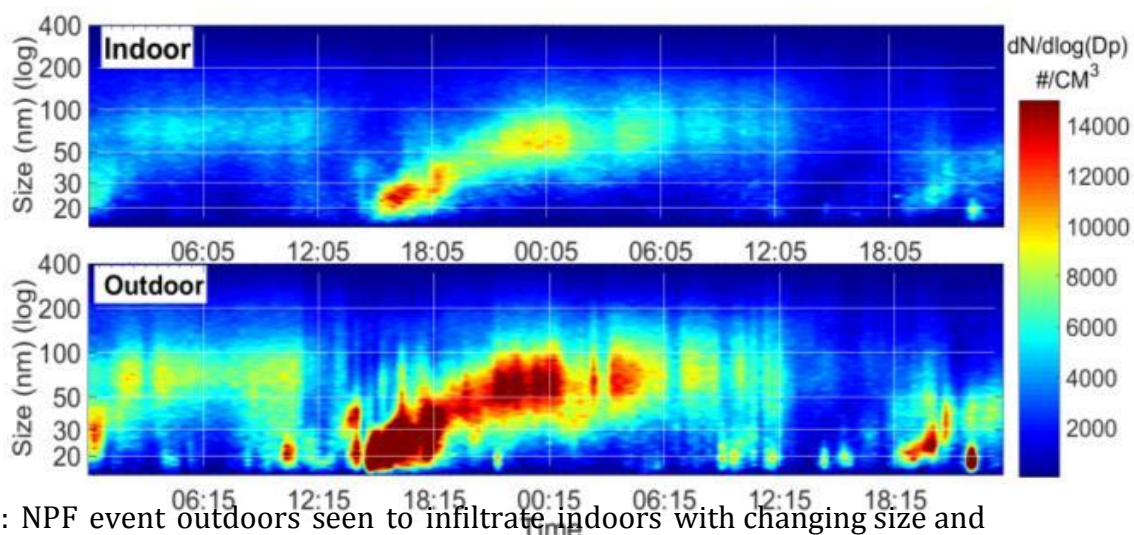


Fig 1: NPF event outdoors seen to infiltrate indoors with changing size and concentration.

Size characterization of NR-PM₁ from AMS measurements gives outdoor and indoor modal diameters for Organic matter, NH₄, NO₃ and SO₄ between 300-500nm. Further intercomparison of these non-refractory species shows indoor NO₃ concentrations were proportionally far lower than expected when considering the I/O ratio. The known volatility of NH₄NO₃ was identified as the most likely cause. Larger NO₃ mass concentration losses were observed on substrate from concurrent BLPI measurements. This difference highlights the time dependent factor when accounting for semi-volatile species.

ACKNOWLEDGEMENT

The authors acknowledge support of this work by European Union Seventh Framework Programme (FP7/2007-2013) under grant agreement n° 315760 HEXACOMM.

REFERENCES

- Drewnick, F. et al., A new Time-of-Flight Aerosol Mass Spectrometer (ToF-AMS): Instrument Description and First Field Deployment, *Aerosol Science and Technology*, 39:637-658, 2005.
- Hussein T et al. 2006. "Particle Size Characterization and Emission Rates during Indoor Activities in a House." *Atmos. Environment* 40(23): 4285-4307.
- Lunden M. et al. 2003. "The Transformation of Outdoor Ammonium Nitrate Aerosols in the Indoor Environment." *Atmos. Environment* 37(39-40): 5633-44.

THE EFFECT OF INDOOR PARTICLES ON CELLULOSE DEGRADATION

Ludmila MAŠKOVÁ¹, Benjamin BARTL², Jiří Smolík¹, Petr VODIČKA¹

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

²National archives, Prague, Czech Republic

Keywords: indoor particles, cellulose, degradation, sulphate

INTRODUCTION

Indoor air pollution in libraries and archives can be harmful to paper-based materials stored there. Adverse effects caused by gaseous pollutants are well described, but less is known about airborne particles. The discussion regarding this issue mostly concerned the soiling of the paper, the possibility of surface abrasion or microbiological infestation (Hatchfield, 2002), but studies about the effect of particulate matter (PM) composition are scarce. This work was focused on the changes in the properties of cellulose-based paper caused by different size-resolved chemical components of PM.

EXPERIMENTAL SETUP

The sampling was carried out in the winter, spring, summer and autumn of 2012. A 24-h samples were collected using six Leckel LVS-3 instruments (Sven Leckel Ingenieurbüro, Germany). The fractions PM₁ and PM₁₀ from the indoor air of depositories of the State Regional Archives in Třeboň and the Research Library of South Bohemia at Zlatá Koruna were collected on cellulose filters (Whatman 41), which were selected as a representative of cellulose-based paper. In parallel the same size fractions were collected on Teflon (Pall, pore size 2 µm) and quartz filters (Pall, Tissuequarz). These samples were analysed gravimetrically (Sartorius M5P, Data Weighing Systems, USA), by Ion Chromatography (Dionex ICS-5000, Thermo Scientific, USA), PIXE (3MV Tandetron accelerator, High Voltage Engineering Europa, Netherlands) and thermal-optical method (EC/OC analyser Model 4, Sunset Laboratory, USA), giving mass, ionic, elemental and organic (OC) and elemental carbon (EC) concentrations.

The cellulose samples were aged at 80 °C and a relative humidity of 65 % for 28 days in the environmental test chamber (Espec PR-2KP, Japan), according to the standard ISO 5630-3:1996. The extent of degradation was expressed as a decrease in the viscosity-average degree of polymerisation (DP_v) of cellulose measured by a semi-automatic viscometer (TV2000AKV, Tamson Instruments, Netherlands).

RESULTS AND CONCLUSIONS

The submicrometre fraction dominated in all samples, constituting more than 80 % of PM. Organic matter was the dominant component of both fine and coarse fractions. In the fine fraction, the next most abundant components were EC and sulphate, and in the

coarse fraction the next most abundant were crustal matter and sulphate (Mašková et al., 2015).

The results showed that the cellulose-based paper can undergo substantial changes when contaminated by PM and artificially aged. The decrease of the DP_v of cellulose showed a negative correlation with the deposited mass of sulfate in the particles. Considering the particle size fraction, the results suggest the decisive importance of the fine PM (Figure 1) (Bartl et al., 2015).

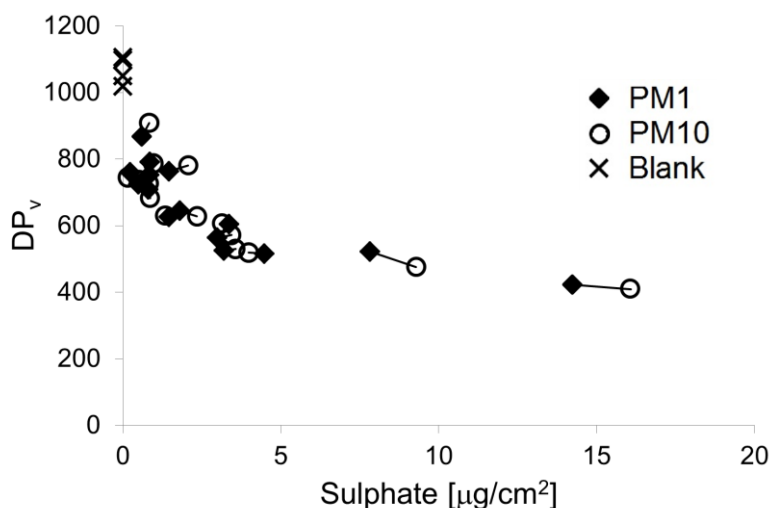


Fig. 1: DP_v of cellulose in relation to the deposited sulfate mass. The parallel PM1 and PM10 samples are connected by a line. Blank = unexposed aged filters.

ACKNOWLEDGEMENT

This work was supported by the Ministry of Culture under grant DF11P010VV020.

REFERENCES

- Bartl B., Mašková L., Paulusová H., Smolík J., Bartlová L., Vodička, P. The Effect of Dust Particles on Cellulose Degradation, *Stud. Conserv.* (2015), <http://dx.doi.org/10.1179/2047058414Y.0000000158>.
- Hatchfield P.B. *Pollutants in the Museum Environment, Practical Strategies for Problem Solving in Design Exhibition and Storage*. London: Archetype Publications (2002).
- ISO 5630-3:1996. Paper and board -- Accelerated ageing -- Part 3: Moist heat treatment at 80 degrees C and 65 % relative humidity, Edition 2.
- Mašková L., Smolík, J., Vodička, P. Characterisation of Particulate Matter in Different Types of Archives, *Atmos. Environ.*, 107, 217-224, (2015).

SLOŽENÍ ČÁSTIC A PLYNŮ V EMISÍCH ZÁŽEHOVÝCH MOTORŮ: VLIV JÍZDNÍCH REŽIMŮ A ALKOHOLOVÝCH PALIV

Pavel MIKUŠKA¹, Kamil KRŮMAL¹, Pavel COUFALÍK¹, Michal VOJTÍŠEK-LOM², Vít BERÁNEK², Jitka ŠTOLCPARTOVÁ³, Zbyněk VEČEŘA¹

¹ Ústav analytické chemie AV ČR, v.v.i., Brno, Česká republika

² Centrum vozidel udržitelné mobility, Fakulta strojní, ČVUT Praha, Roztoky u Prahy, Česká republika

³ Ústav experimentální medicíny AV ČR, v.v.i., Praha, Česká republika
mikuska@iach.cz

Klíčová slova: zážehový motor, emise, biopaliva

SUMMARY

Chemical composition of particles and gaseous compounds in emissions of spark-ignition engine depends on operation cycle and the method of formation of the fuel mixture. Particulate emissions (both particle mass and especially particle number concentration) were significantly higher at engine with the direct formation of mixture (engine DISI) than at engine with indirect formation of the mixture (MPI), and were affected both by the operating conditions and by the fuel used.

ÚVOD

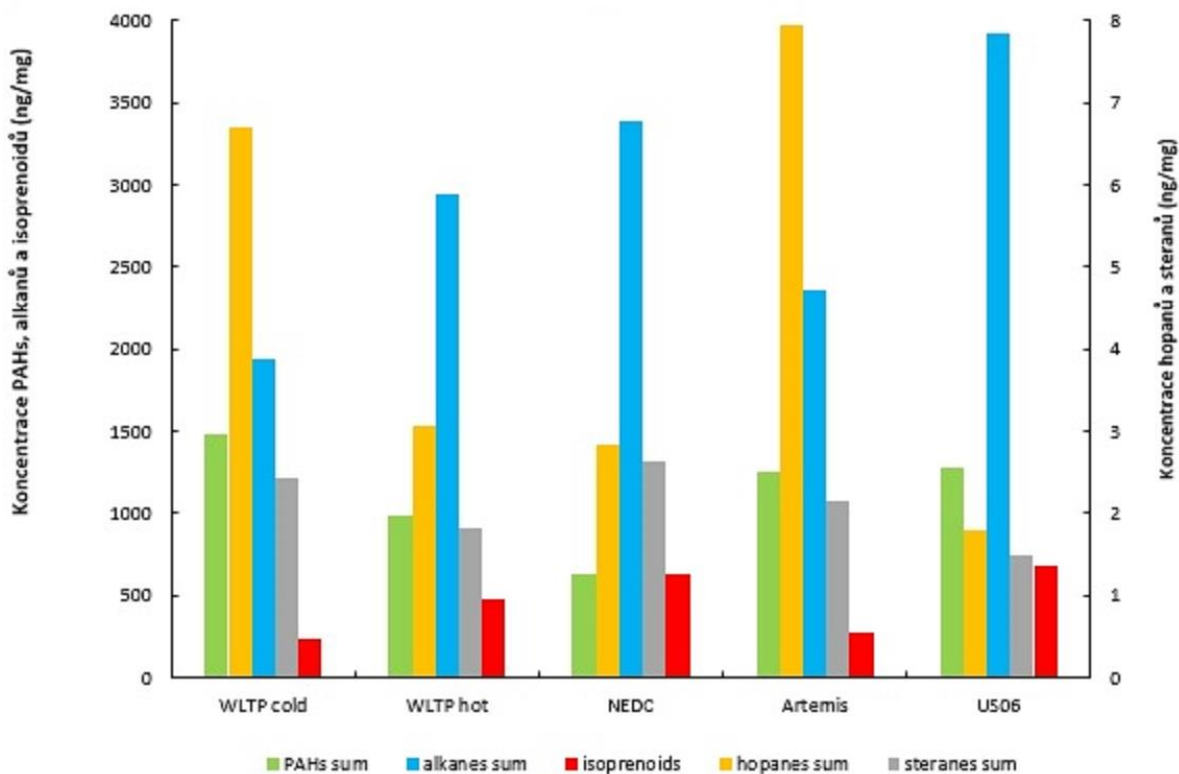
Jemné prachové částice emitované z automobilů jsou v současnosti považovány za hlavní zdroj znečištění v městském prostředí. Množství a složení částic závisí na použitém palivu, mazacím oleji a technologii vozidla (Spencer, 2006). Kromě částic obsahují automobilové emise i mnoho plynných sloučenin. Nejrizikovější z nich jsou oxidy dusíku (NO_x), a to především oxid dusičitý, který je pohlčován v dýchacích cestách až z 90%. Plynné sloučeniny produkované dopravou jsou největším zdrojem uhlovodíkových prekursorů ozónu v Evropě (EEA, 2006).

Složení výfukových plynů z automobilů poháněných klasickými palivy je předmětem dlouhodobého zájmu mnoha studií, avšak počet prací zabývajících se složením výfukových plynů z automobilů poháněných alternativními biopalivy je omezený. Analýza procesu spalování klasických paliv a biopaliv naznačuje změnu ve složení výfukových plynů a s největší pravděpodobností také odlišná rizika pro lidské zdraví při používání paliv s různým složením (Ußner and Müller-Langer, 2009).

V této studii jsme porovnávali chemické složení emisí (plynné sloučeniny, částice) přímé a nepřímé tvorby směsi dvou vozidel s benzínovým motorem, Ford-Focus (motor s přímým vstřikem, DISI) a Škoda Fabia (motor s vícebodovým vstřikem, MPI). Při testech jsme používali rozdílná paliva a různé provozní cykly.

EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Měření probíhalo na válcové zkušebně MAHA AIP-ECDM 48L-4mot ve VTP v Roztokách. Jako reprezentant automobilu s motorem s přímým vstřikem (DISI) byl použit Ford Focus. Autorem reprezentujícím motor s nepřímým vstřikem byla Škoda Fabia s vícebodovým nepřímým vstřikem paliva (MPI).

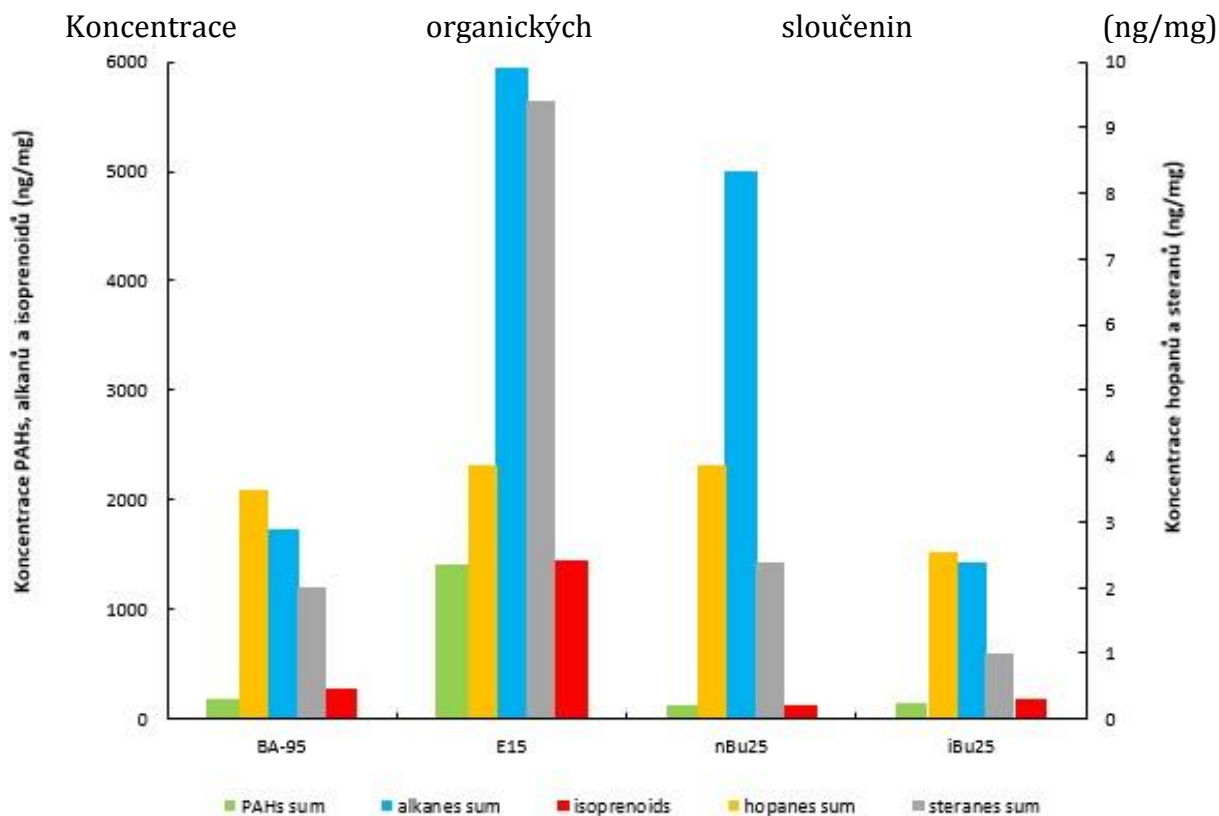


Obr. 1 Srovnání koncentrace organických sloučenin (ng/mg) vázaných na částice PM2.5 v emisích vozidla Ford-Focus pro různé provozní cykly.

Výfukové plyny vozidel byly odváděny do plnopřtokového ředícího tunelu s konstantním průtokem (11 m³/min), kde se smísily s filtrovaným okolním vzduchem. Z tohoto tunelu byly odebírány vzorky pro následující měřicí zařízení:

- tradiční sada nástrojů na měření emisí z motorů (HC - plamenoionizační detektor (FID), CO a CO₂ - nedisperzivní infračervené spektrometry, oxidy dusíku (NO_x) - chemiluminiscenční analyzátor)
- dva FTIR analyzátoři pro měření plynných složek (tyto výsledky zde nejsou prezentovány)
- čítač netěkavých částic s průměrem větším než 23 nm splňující požadavky Programu měření částic - PMP označované jako počet emitovaných částic (PN)
- rychlý klasifikátor částic (EEPS, Engine Exhaust Particle Sizer, Model 3090, TSI)
- vysokoobjemové vzorkovače částic: DH-77 (Digitel, průtok vzduchu 30 m³/h) vzorkující na filtry s křemennými vláknovými filtry o průměru 150 mm (Whatman QM-A), a EcoTech 3000 (68 m³/h), vzorkující na filtry z vláken z borosilikátového skla (Pall TX40HI20-WW).

Oba vozy byly testovány na dynamometru během jízdního testovacího cyklu WLTP (World Light Duty Vehicle Test Procedure, navrhovaný pro budoucí typová schválení v EU), NEDC (New European Driving Cycle, nyní používaný pro typové schválení v EU) a doplňkových cyklů US06 (agresivní cyklus US EPA) a Artemis (evropský cyklus zahrnující městské a venkovské prostředí a dálnici s rychlostí 130 a 150 km/h).



Obr. 2 Koncentrace organických sloučenin (ng/mg) vázaných na částice PM_{2.5} v emisích vozidla Škoda-Fabia pro rozdílná paliva během WLTP cyklu s teplým startem.

Jako palivo byl použit tradiční benzin bez biosložky („BA95“), směs tohoto benzínu s etanolem (15 objemových % etanolu, palivo „E15“), n-butanolem (25 %, „nBu25“) a isobutanolem (25 %, „iBu25“).

Křemenné filtry byly po zvážení analyzovány na obsah organických sloučenin. Analýza zahrnovala extrakci filtrů směsí dichlormethan-hexan (1:1) a poté s dichlormethanem, frakcionaci na koloně s oxidem hlinitým a GC-MS analýzu. Část filtrů byla analyzována na obsah organického (OC) a elementárního (EC) uhlíku.

VÝSLEDKY

V emisích obou vozidel byly z plyných sloučenin analyzovány oxidy dusíku, CO, CO₂ a suma uhlovodíků. Analýza organických sloučenin vázaných na částice frakce PM₁ nebo PM_{2.5} byla zaměřena na toxické sloučeniny (tj., polyaromatické uhlovodíky (PAHs), nitro-PAHs), molekulové markery emisí z dopravy (tj., hopany, sterany, alkany, acyklické isoprenoidy) a EC a OC. Výsledky jsou předběžně ilustrovány na 2 grafech. Obr. 1 znázorňuje koncentrace PAHs, alkanů, isoprenoidů (pristan a fytan), hopanů a steranů (vše jako suma, ng/mg) v částicích z emisí vozu Ford-Focus během různých provozních cyklů. Obr. 2 srovnává koncentrace stejných sloučenin v částicích z emisí vozu Škoda-Fabia pro rozdílná paliva během WLTP cyklu s teplým startem. Detailní výsledky budou presentovány.

ZÁVĚRY

Chemické složení částic a plynných sloučenin v emisích zážehového motoru závisí na provozním režimu, způsobu tvorby palivové směsi a použitém palivu. Emise částic (jak hmotnostní koncentrace, tak zejména početní koncentrace částic) byly u motoru s přímou tvorbou směsi (motor DISI) výrazně vyšší než u motoru s nepřímou tvorbou směsi (MPI).

PODĚKOVÁNÍ

Tato práce byla podporována grantem GA ČR č. P503/13/1438S a č. P503/14/25558S a výzkumným záměrem Ústavu analytické chemie AV ČR, v.v.i., č. RVO: 68081715.

LITERATURA:

EEA, European Environment Agency Report. Energy and Environment in the European Union: Tracking Process to Integration. No. 8/2006, Copenhagen, DK. (2006).

Spencer M.T, Shields G.L., Sodeman D.A., Toner S.M. , Prather K.A., Comparison of oil and fuel particle chemical signatures with particle emissions from heavy and light duty vehicles, *Atmospheric Environment* 40, 5224–5235, (2006).

Uřner M., Müller-Langer F., *Accreditation and Quality Assurance* 14, 685–691, (2009).

KONCENTRACE KOVŮ V MĚSTSKÉM AEROSOLU A VE VÝFUKOVÝCH EMISÍCH AUTOMOBILŮ

Pavel COUFALÍK¹, Pavel MIKUŠKA¹, Kamil KŘŮMAL¹, Michal VOJTÍŠEK²,
Tomáš MATOUŠEK¹, Zbyněk VEČEŘA¹

¹ Ústav analytické chemie, AV ČR, Brno, Česká republika

² Fakulta strojního inženýrství, ČVUT Praha, Česká republika
coufalik@iach.cz

Klíčová slova: PM1, kovy, biodostupnost

SUMMARY

Total metal concentrations in aerosol samples and exhaust fumes as well as the bioaccessible proportions of metals were determined. The bioaccessibility of metals *in vitro* should be assessed according to the extraction in simulated lung fluids with a low surface tension.

ÚVOD

Narůstající znečištění životního prostředí v městských aglomeracích s sebou přináší značná zdravotní rizika. Celkové koncentrace škodlivých sloučenin nejsou vhodným ukazatelem potenciální toxicity, klíčový je jejich biodostupný podíl. Cílem tohoto výzkumu bylo stanovení vybraných kovů v městském aerosolu a výfukových emisích a určení jejich biodostupnosti *in vitro*.

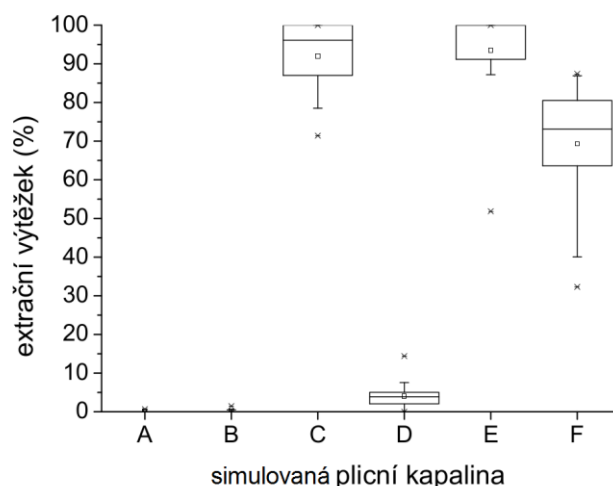
METODY MĚŘENÍ

V rámci této práce byl vzorkován aerosol (PM1) v Brně a výfukové emise z několika automobilových paliv (benzín, nafta a biopaliva). Ke vzorkování na nitrocelulóзовé filtry (3 µm) byl použit vysoko objemový vzorkovač DHA-80 (Digitel). Pro posouzení možné intoxikace kovy inhalační cestou byly použity extrakce v simulovaných plicních kapalinách. Gambleův roztok (extraktant A) byl navržen jako simulant mezibuněčné kapaliny hluboko v plicích (Moss, 1979). Gambleův roztok s 1,2-dipalmitoyl-sn-glycero-3-fosfatidylcholinem (DPPC) byl definován jako umělá kapalina plicních sklípků (B). DPPC je hlavní složka surfaktantu snižující povrchové napětí v plicních sklípcích (Blanco a Pérez-Gil, 2007). Roztok umělé lysosomální kapaliny (ALF, C) simuluje uvolnění látek při fagocitóze v plicní tkáni (Stopford *et al.*, 2003). V rámci této práce byl navržen nový roztok (D) založený na DPPC. Vzorky byly dále podrobeny extrakci ve fyziologickém roztoku (E) a deionizované vodě (F). Stanovení celkového obsahu kovů i jejich biodostupného podílu ve vzorcích bylo provedeno pomocí ICP-MS Agilent 7700x. Povrchové napětí použitých extrakčních roztoků bylo stanoveno na tensiometru Sigma 701 (KSV).

VÝSLEDKY A DISKUSE

Ve všech vzorcích byl stanoven obsah Al, Cd, Ce, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, V a Zn. Sezónní variabilita obsahů kovů v městském aerosolu byla poměrně nízká. Ve studované

lokalitě byl zaznamenán vysoký obohacovací faktor pro kadmium, olovo, zinek a měď, indikující znečištění dopravou. Roztoky simulovaných plicních kapalin vykazovaly značně rozdílnou extrakční účinnost. Biodostupný podíl kovů stanovený extrakcí v Gamblově roztoku a navrženém roztoku D byl pro většinu prvků podstatně nižší než pro extrakci pomocí ALF a vody. Kapaliny s DPPC vykazovaly snížené povrchové napětí, které více odpovídá složení reálného plicního surfaktantu. Zdá se, že biodostupnost kovů v aerosolu by tedy měla být posuzována podle simulovaných plicních kapalin s nižším povrchovým napětím i přes jejich menší extrakční účinnost. Biodostupný podíl kovů ve výfukových emisích byl často pod limitem stanovitelnosti. Vzorky emisí z benzínových motorů vykazovaly nižší biodostupnost než emise z naftových motorů.



Obr. 1: Biodostupný podíl Cd v městském aerosolu definovaný extrakcí v simulovaných plicních kapalinách (relativní %)

ZÁVĚRY

Určení biodostupného podílu kovů v městském aerosolu i výfukových emisích pomocí extrakce v simulovaných plicních kapalinách je závislé na chemickém složení extraktantu. Vývoj modelových kapalin by měl směřovat k roztokům s nižším povrchovým napětím, které by se složením více blížili nativnímu plicnímu surfaktantu.

PODĚKOVÁNÍ

Tato práce byla podporována Grantovou agenturou České republiky, č. projektu P503/13/1438S, a výzkumným záměrem Ústavu analytické chemie AV ČR, v.v.i., č. RVO: 68081715.

LITERATURA

- Blanco, O., Pérez-Gil, J., Biochemical and pharmacological differences between preparations of exogenous natural surfactant used to treat Respiratory Distress Syndrome: Role of the different components in an efficient pulmonary surfactant, *Eur. J. Pharmacol.*, 568, 1-15, (2007).
- Moss, O.R., Simulants of lung interstitial fluid, *Health. Phys.*, 36, 447-448, (1979).
- Stopford, W., Turner, J., Cappellini, D., Brock, T., Bioaccessibility testing of cobalt compounds, *J. Environ. Monit.*, 5, 675-680, (2003).

EXPERIMENTÁLNE MERANIA PRODUKCIE TUHÝCH ČASTÍC Z OBRUSU POVRCHU ASFALTOVÝCH VOZOVIEK

Daša FULLOVÁ¹, Daniela ĎURČANSKÁ¹, Dušan JANDAČKA¹

¹Žilinská univerzita v Žiline, Stavebná fakulta, Katedra cestného staviteľstva,
Slovensko, dasa.fullova@fstav.uniza.sk

Kľúčové slová: tuhé častice PM, obrus povrchu vozovky, asfaltové zmesi, chemické prvky

SUMMARY

The contribution presents current issues related to air pollution by non-exhaust particulate matter. The abrasion is presented as a main source of the airborne particulate matter from road traffic. It deals with the emitting of particulate matter during the abrasion of wearing courses of pavements from different asphalt mixtures. The abrasion of several samples of asphalt mixtures is performed in wheel tracking machine DYNA-TRACK in the laboratory. The contribution presents an example of the results of measurements on six trial samples of asphalt mixtures.

ÚVOD

K znečisteniu ovzdušia prispieva najmä doprava, priemysel, poľnohospodárstvo a domácnosti. Aj napriek tomu, že sa v posledných desaťročiach podarilo znížiť produkciu emisií a zredukovali sa niektoré znečisťujúce látky, problém zďaleka nie je vyriešený. Týka sa to najmä dvoch látok - tuhých znečisťujúcich látok a prízemného ozónu, ktoré sú príčinou dýchacích problémov, kardiovaskulárnych chorôb a znižujú dĺžku života.

Na základe získaných informácií z viacerých zahraničných a slovenských vedeckých článkov a výskumov o tvorbe tuhých častíc z automobilovej dopravy (Gehrig et al., 2010, Gustafsson et al., 2009, Pirjola et al., 2009, Folkeson et al., 2009, Tervahattu et al., 2006) sme sa rozhodli zaoberať nespáľovacími emisiami, a to produkciou tuhých častíc z **obrusu povrchu vozovky**. Problematikou obrusovania povrchu vozoviek a príspevkom týchto emisií k znečisteniu ovzdušia sa zaoberajú najmä severské krajiny (Gustafsson et al., 2009, Folkeson et al., 2009). O chemickom zložení materiálov povrchu vozoviek a tuhých časticiach PM z obrusovania povrchu vozovky existuje v literatúrach len veľmi málo údajov. Emisie z obrusu vozoviek je omnoho ťažšie kvantifikovať samostatne ako emisie z obrusu pneumatík a bŕzd.

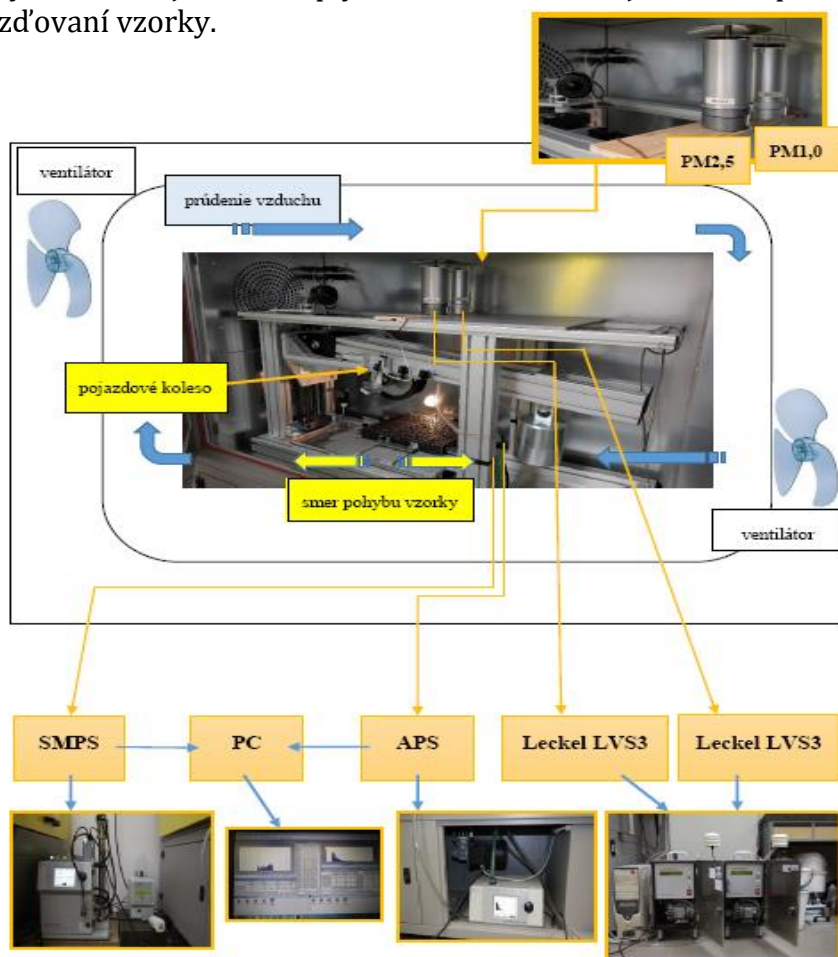
Úlohou nášho výskumu je sledovať oddelovanie tuhých častíc obrusovaním na vybranej skupine vzoriek asfaltových zmesí používaných pre obrusné vrstvy. Dôležitou fázou výskumu je stanovenie zastúpenia chemických prvkov v nameraných tuhých časticiach a ich konfrontácia so zastúpením týchto prvkov v chemickom zložení asfaltovej zmesi. Vyhodnotením chemického zloženia materiálu skúmaných zmesí obrusných vrstiev a následne zachytených tuhých častíc sa pokúsiť určiť podiel mechanického oddelovania tuhých častíc z vozovky v závislosti od zloženia asfaltovej zmesi.

Základné materiály na výrobu jednotlivých typov asfaltových stavebných zmesí sú kamenivo, asfaltové spojivo, prísady, poprípade recyklovaný materiál. Návrh konštrukcie vozoviek ovplyvňuje výber materiálov a technologických postupov na ich výstavbu či rekonštrukciu. Vplyvom prejazdov vozidiel dochádza k mechanickému

opotrebovaníu povrchu asfaltovej vozovky – obrusnej vrstvy pneumatikami vozidiel, ktoré zapríčiňujú postupné rozdrobovanie a obrusovanie kameniva.

METODIKA EXPERIMENTÁLNYCH MERANÍ

Merania sú vykonávané v laboratóriu Katedry cestného stavitel'stva. Experimentálnymi meraniami v laboratóriu sa odstrániť do istej miery príspevok iných zdrojov znečistenia k tuhým časticiam a vplyv meteorologických faktorov. Cieľom experimentálnych meraní je overiť vplyv zloženia asfaltovej zmesi na produkciu tuhých častíc pri vyjazďovaní vzorky.



Obr. 1: Schéma zapojenia meracích zariadení

Vzorky asfaltových zmesí pre obrusné vrstvy sú vyjazďované vo vyjazďovacom zariadení DYNA-TRACK, ktoré sa používa na vyjazďovanie kolají. Každá zo skúšaných vzoriek je špecifická svojím zložením – druh asfaltu, množstvo asfaltu, druh kameniva, zloženie čiary zrnitosti kameniva. V nadväznosti na použitom materiáli sú vytvorené vzorky s rôznou štruktúrou povrchu, čo môže v konečnom dôsledku ovplyvniť obrus týchto vzoriek. Bližšia špecifikácia asfaltových zmesí je publikovaná v literatúre (KLAZ 1/2010).

Pre identifikáciu tuhých častíc s pôvodom v obrusovaní asfaltovej zmesi budú stanovené chemické prvky (markery) obsiahnuté v základných materiáloch asfaltovej zmesi. Tieto prvky budú stanovené na základe analýz zložiek obrusných vrstiev vozovky (asfaltových zmesí), a to kameniva ako plniva a asfaltu ako spojiva. Identifikované prvky

budú následne konfrontované s prítomnosťou prvkov v odobraných tuhých časticiach na filtroch.

EXPERIMENTÁLNE MERANIA V LABORATÓRIU

Vzorky asfaltových zmesí – platne veľkosti 320 x 260 mm a hrúbky 40 mm sú vyjazdňované vo vyjazdňovacom zariadení DYNA-TRACK. Počas vyjazdňovania vzoriek je vzorkovaný vzduch z vnútra zariadenia prístrojmi APS 3321 (Aerodynamic Particle Sizer), SMPS 3080 (Scanning Mobility Particle Sizer) a Leckel LVS3. Vzduch v okolí vyjazdňovanej vzorky cirkuluje (je vírený dvoma ventilátormi, ktoré sú súčasťou zariadenia na vyjazdňovanie) tak, aby bola v celom priestore okolo vzorky ustálená teplota. Týmto je dosiahnuté aj vírenie tuhých častíc PM produkovaných počas obrusu vzorky a ich následné vzorkovanie spektrometrom APS, SMPS a prietokovými čerpadlami Leckel.

Zmesi sú vyjazdňované typizovaným kolesom po dobu 12 hodín pri ustálených pracovných podmienkach. Počas 12 hodín prebehne 20 000 cyklov (t.j. 40 000 pojazdov).



Obr. 2: Vzorka vyjazdenej asfaltovej zmesi - AC11 O 50/70, II, K-4

Pred samotným vyjazdňovaním skúšobných vzoriek asfaltových zmesí sa vykonali skúšky chemického zloženia materiálov (kamenivo, asfalt) týchto zmesí röntgenfluorescenčnou spektroskopiou (XRF - X-ray fluorescence spectroscopy). Z analýzy jednotlivých materiálov sa zistilo percentuálne zastúpenie jednotlivých zvolených prvkov.

VÝSLEDKY EXPERIMENTÁLNYCH MERANÍ

Skúšky chemického zloženia materiálov (kamenivo, asfalt) asfaltových zmesí boli vykonané v laboratóriu Stavebnej fakulty Technickej univerzity v Košiciach TUKE na Ústave environmentálneho inžinierstva. V prvom kroku sa začalo pracovať s vybranou skupinou prvkov. Výsledky sú uvedené v nasledujúcej tabuľke (tab. 1) a zobrazené na nasledujúcom obrázku (obr. 3).

Práškové vzorky (rozdrvené kamenivo) boli podrobené XRF spektroskopii. Pre experimenty bol použitý prístroj SPEKTRO iQ II (AMATEK, Germany), ktorý slúži pre analýzu majoritných, minoritných a stopových prvkov vo všetkých typoch materiálov s citlivosťou na úrovni ppm. Výsledky kameniva použitého do skúšaných vzoriek asfaltových zmesí sú prezentované v nasledujúcej tabuľke (tab. 1). Maximálne dosiahnuté hodnoty sú zvýraznené žltou farbou.

Tab. 1: Percentuálne zastúpenie prvkov kameniva

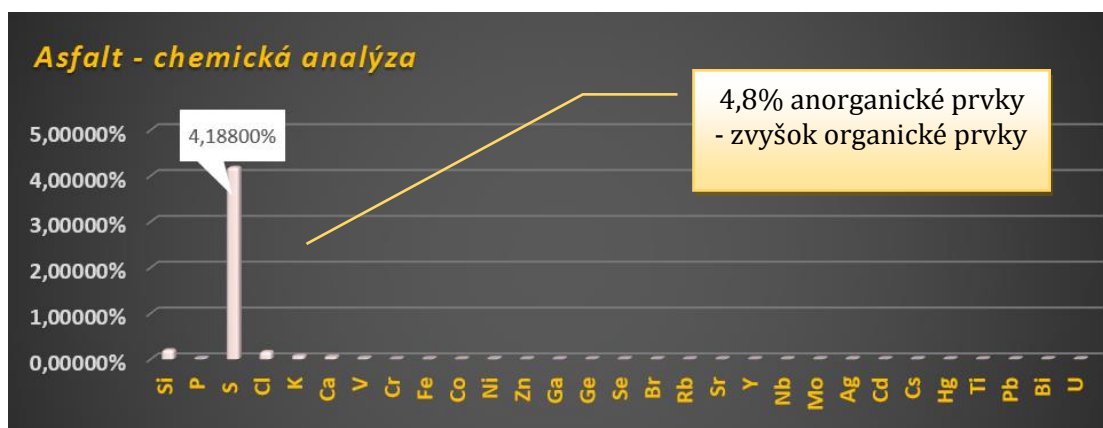
Prvok/ kamenivo (pôvod)	Mg	Al	Si	P	S	Cl	K	Ca	Ti	V	Cr
Malužiná	3,620	7,598	23,81	0,086	0,015	0,027	1,034	7,226	0,848	0,030	0,005
Badín	1,883	10,31	28,12	0,077	0,009	0,028	1,020	6,352	0,476	0,023	<
Sološnica	6,252	7,874	23,65	0,151	0,013	0,035	0,923	7,130	0,890	0,032	0,012
Biely Potok	17,56	0,952	2,041	0,023	0,010	0,052	<	30,42	0,047	0,011	0,039
Tunežice	4,685	0,545	2,622	0,025	0,018	0,038	0,112	48,29	0,029	0,012	0,036
Žirany	1,509	0,237	0,510	0,004	0,007	0,022	<	51,31	0,011	0,008	0,021

Tab. 1: Percentuálne zastúpenie prvkov kameniva - pokračovanie

Prvok/ kamenivo (pôvod)	Mn	Fe	Cu	Zn	Rb	Sr	Y	Ba	Ta	Podiel identif. prvkov
Malužiná	0,197	5,747	0,005	0,011	0,005	0,014	0,002	0,019	0,037	50,35%
Badín	0,098	4,068	0,003	0,004	0,004	0,030	0,001	0,013	0,029	52,56%
Sološnica	0,205	7,466	0,004	0,023	0,004	0,019	0,004	0,015	0,044	54,76%
Biely Potok	0,040	0,352	<	<	0,001	0,010	<	<	<	51,58%
Tunežice	0,035	0,348	<	<	0,001	0,070	<	<	<	56,89%
Žirany	<	0,14	<	<	<	0,015	<	<	<	53,82%

Pojzdové koleso vyjazd'ovacieho zariadenia je z kovového materiálu, ktorého povrch je obalený tvrdou gumou. Chemické zloženie gumy je z polyméru, sú to organické zlúčeniny obsahujúce prvky C, O, H, N, S.

Skúškou chemického zloženia röntgen-fluorescenčnou spektroskopiou sa zistilo, že asfalt (spojivo asfaltovej zmesi) neobsahuje žiadne prvky z vybranej skupiny prvkov (obr. 3). Preto bude nutné rozšíriť, prípadne nahradiť niektoré prvky o organické prvky, resp. zlúčeniny.



Obr. 3: Percentuálne zastúpenie prvkov v použítom asfalte

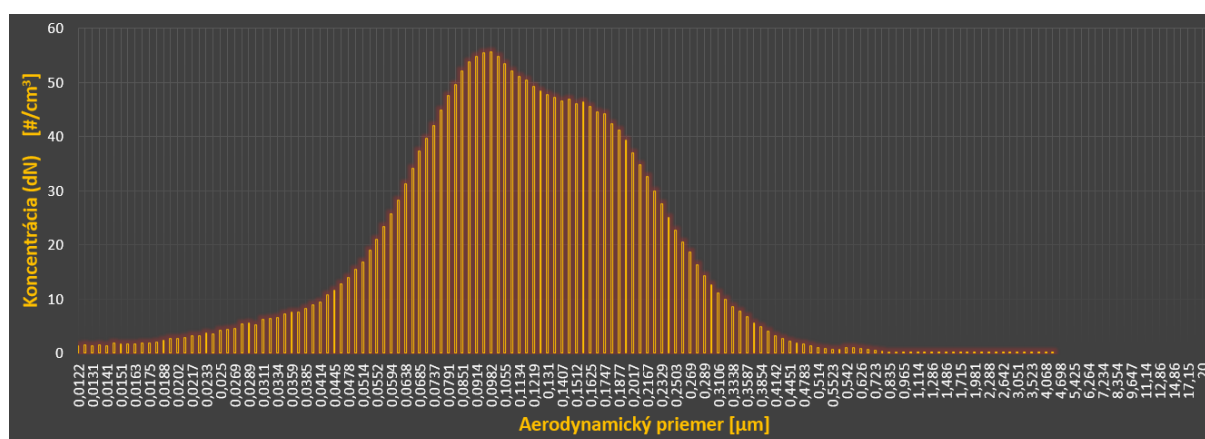
Vo vyjazd'ovacom rariadení sa zatiaľ vyjazdilo 6 vzoriek asfaltových zmesí, z každej zmesi boli 2 platne a každá platňa sa vyjazd'ovala 2krát:

- AC 11 O 50/70, II, **K - 4** (2x)
- SMA 11 PMB 45/80 - 75, **S - 4** (2x)
- AC 11 O 50/70, II, **R - 9** (2x)
- AC 11 O 50/70, II, **S - 9** (2x)
- AC 11 O PMB 45/80 - 75, I, **R - 8** (2x)
- AC 11 O 50/70, II, **D - 5** (2x)

Všetkých 6 vzoriek malo počas vyjazd'ovania rovnaké podmienky v priestore vyjazd'ovania. Merania boli uskutočnené v období od 24. 08. 2015 do 23. 09. 2015. Dáta o koncentrácii tuhých častíc boli získané prístrojmi APS a SMPS. Celková dĺžka merania bola 12 hodín. Pre každý aerodynamický priemer je k dispozícii 180 hodnôt. Pre interpretovanie výsledkov množstva tuhých častíc sú zvolené jednotky koncentrácií - hmotnosť častíc na meter kubický vzduchu ($\mu\text{g}/\text{m}^3$). Výsledky koncentrácie tuhých častíc sú uvedené v nasledujúcej tabuľke (tab. 2).

Tab. 2: Priemerné koncentrácie tuhých častíc pri vyjazd'ovaní vzoriek

Asfaltová zmes:		SMPS (0,012~0,5 μm)	APS (0,5~20 μm)	Σ (0,012~20 μm)
typ	ozn.	[$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	[$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	[$\mu\text{g}/\text{m}^3$]
AC 11 O 50/70, II	K - 4	5,49	0,94	6,43
SMA 11 PMB 45/80 - 75	S - 4	5,19	1,26	6,45
AC 11 O 50/70, II	R - 9	7,08	0,96	8,04
AC 11 O 50/70, II	S - 9	9,49	1,54	11,03
AC 11 O PMB 45/80 - 75, I	R - 8	7,68	1,99	9,67
AC 11 O 50/70, II	D - 5	4,26	1,10	5,36



Obr. 4: Priemerná početná distribúcia tuhých častíc pri obrusovaní vzorky **S - 9**.

Obrázok (obr. 4) reprezentuje početnú distribúciu tuhých častíc počas obrusovania vzorky **S - 9**. Najväčší počet častíc sa pohybuje okolo aerodynamického priemeru 100 nm.

ZÁVERY

Príspevok prezentuje rozpracovanú problematiku tvorby tuhých častíc od obrusu povrchu vozovky cestnou dopravou, ktoré nepriaznivo vplyvajú na naše zdravie. Stručne prezentuje doteraz získané a spracované priebežné výsledky experimentálnych meraní.

Bolo testovaných 6 druhov asfaltových zmesí, z každej boli 2 vzorky a každá sa testovala 2-krát. Celkovo bolo uskutočnených 24 testov. Pre každý druh asfaltovej zmesi boli finálne k dispozícii 4 merania. Najväčšia koncentrácia tuhých častíc 11,03 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ bola nameraná pri obrusovaní vzorky S – 9.

Záverečným stanoviskom výskumu by malo byť porovnanie jednotlivých druhov asfaltových zmesí a posúdenie vhodnosti ich použitia z hľadiska oddeľovania tuhých častíc z ich povrchu. Úlohou výskumu do budúcnosti je vykonanie, spracovanie a vyhodnotenie čo najväčšieho množstva meraní. Záverečné vyhodnotenie by malo poslúžiť na porovnanie skúšaných vzoriek asfaltových zmesí.

POĎAKOVANIE

Tento príspevok vznikol vďaka podpore grantovej úlohy *VEGA 1/0804/12 Vplyv materiálového zloženia asfaltovej zmesi na charakteristiky textúry povrchu vozovky a produkciu emisií*.

LITERATÚRA

Folkesson, et al., SPENS: Sustainable Pavements for European New Member States, Guidelines for the environmental assessment of various pavement types including recommendations to road authorities in NMS, European commission DG research, Sixth framework programme, 29 May 2009.

Gehrig, R., Zeyer, K., Bukowiecki, N., Lienemann, P., Poulikakos, L. D., Furger, M., & Buchmann, B., Mobile load simulators - A tool to distinguish between the emissions due to abrasion and resuspension of PM10 from road surfaces. *Atmospheric Environment*, 44(38), 4937-4943, (2010).

Gustafsson, M., Blomqvist, G., Gudmundsson, A., Dahl, A., Jonsson, P., & Swietlicki, E., Factors influencing PM10 emissions from road pavement wear, *Atmospheric Environment*, 43(31), 4699-4702, (2009).

KLAZ 1/2010 Katalógové listy asfaltových zmesí. *MDPaT SR*, 2010.

Pirjola, L., Kupiainen, K. J., Perhoniemi, P., Tervahattu, H., & Vesala, H. Non-exhaust emission measurement system of the mobile laboratory SNIFFER, *Atmospheric Environment*, 43(31), 4703-4713, (2009).

Tervahattu, H., Kupiainen, K. J., Räsänen, M., Mäkelä, T., & Hillamo, R., Generation of urban road dust from anti-skid and asphalt concrete aggregates. *Journal of Hazardous Materials*, 132(1 SPEC. ISS.), 39-46, (2006).

OPTIMIZING THE ESTIMATION OF THE AEROSOL POLLUTION TRENDS IN INDUSTRIAL PLANTS USING MODERN EXPERIMENTAL AND COMPUTATIONAL METHODS

Vladimír MIČKA¹, Ondřej ZAVILA², Šárka BERNATÍKOVÁ², Zdeňka KALIČÁKOVÁ²,
Eduard JEŽO¹, Karel LACH¹

¹Zdravotní ústav se sídlem v Ostravě, vladimir.micka@zuova.cz,
²Vysoká škola báňská – Technická Univerzita Ostrava,

Klíčová slova: Airborne aerosol particles, modelling, exposure estimation

INTRODUCTION

Chemicals and aerosols personal exposure monitoring and assessment in industrial plants still remains one of the most effective tools of HSE risk management. In case of need to predict future or reconstruct historical exposure levels, modelling of workplace proportions could offer solution, applicable for designing ventilation of future buildings and workshops, but also usable for estimation of exposure levels and lifetime cumulative doses of various chemicals in work process. Such a tool could be successfully exploited during occupational disease investigation in case the workplace no longer exists. In our specific case of industrial workshop, the workplace spatial proportions, machine and technology location and ventilation conditions create quite complicated system for 2D and 3D model validation and verification, when considered aerosol source(s) placement and capacity determination. The aerosol particles present in the air of the workshop originate from two main raw material sources, cadmium oxide and nickel hydroxide (both are solid particles). This work presents results of the first several steps preceding the 3D model construction including contemplated sources:

- Geometric shape of computational area definition, including all technology subjects of potential influence to flowing,
- Boundary conditions definition with respect to predominant operating regime and spatial conditions (air temperature, pressure, humidity),
- Time dependent or time independent calculation of the air streaming field with definition of well and badly ventilated zones,
- Source(s) location and its (their) capacity determination, active and passive ventilating units and components determination and personel location
- Time dependent or time independent calculation of the aerosol pollution spreading in workshop space, identification of places characterised by the lowest and highest concentration
- Comparison with experimental data

- Recommendation of regime measures aimed to current ventilation system, personel operation and moving, and protective devices

MODEL

Software: ANSYS Fluent 13.0, model k- ϵ model turbulence, velocity of air streaming in workshop space (air streaming field). Total net cell number: 1 816 315, 393 597 after conversion to Polyhedra, visualisation and animation: total time 600 s, acceleration 30 times.

RESULTS

Object parameters: length 48.5 m, width 21 m, height 4.9-5.9 m, total volume 5400 m³, volume flowrate of filtrated air 16.64 m³/s, time of one total volume change 5 min 25 s. Six variations of calculations were performed with respect to seasonal, ventilation and operational conditions in workshop (fig. 1, 2, 3, 4).

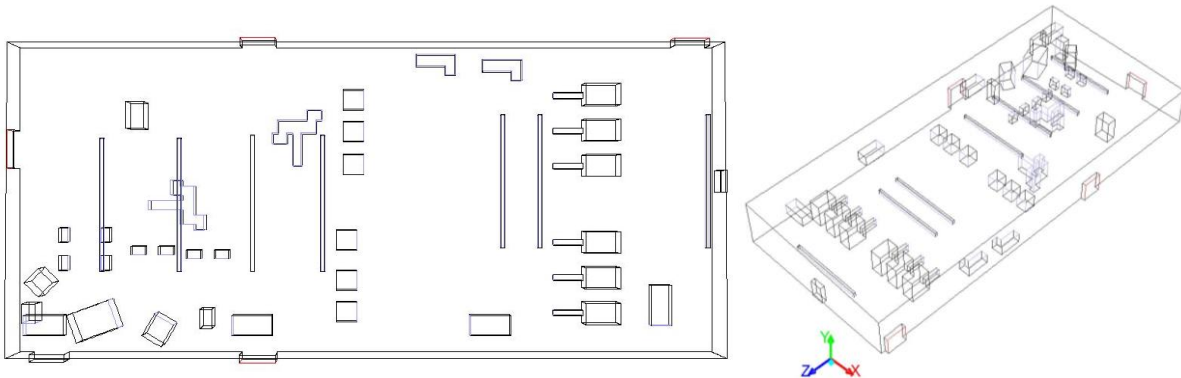


Fig. 1a, 1b. Geometric shape of computation field of the production workshop

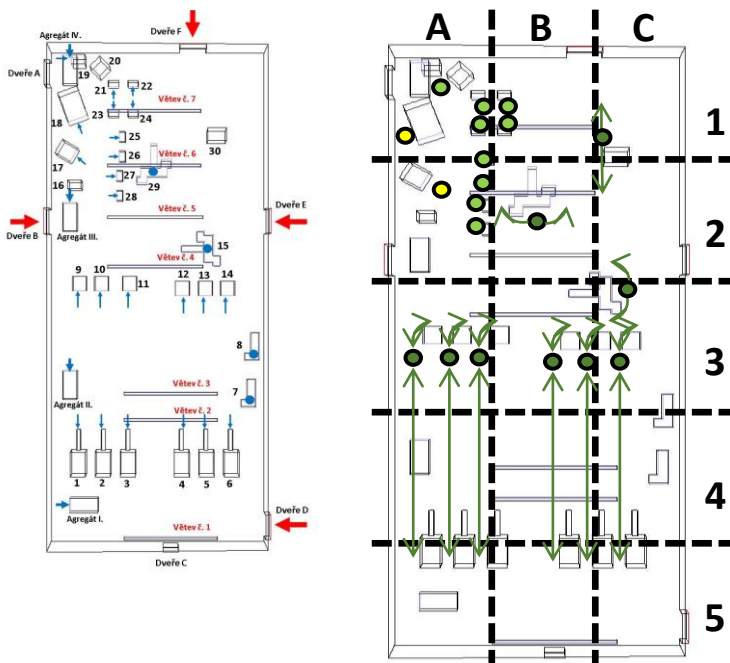


Fig. 2a, 2b. Schematic drawing of ventilation (red arrows: fresh air, blue arrow: suction) and workshop personel located in particular sectors (green circle sitting persons, yellow circle standing not moving persons, red circle standing moving persons)

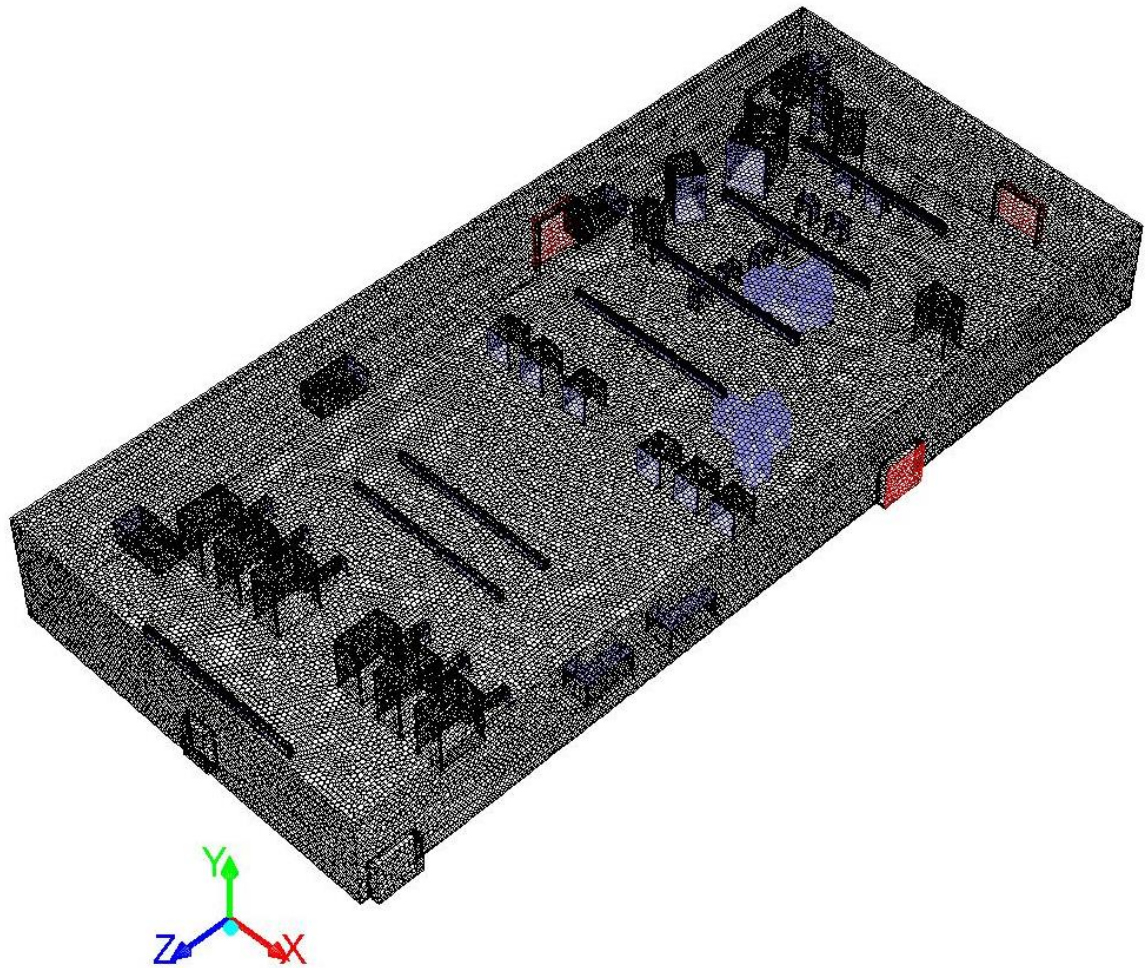
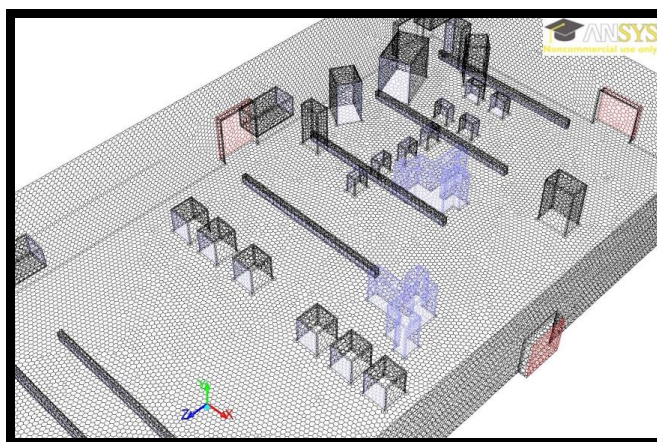


Fig. 3a. Grid of computation field of the production workshop, winter season (detailed in fig. 3b)



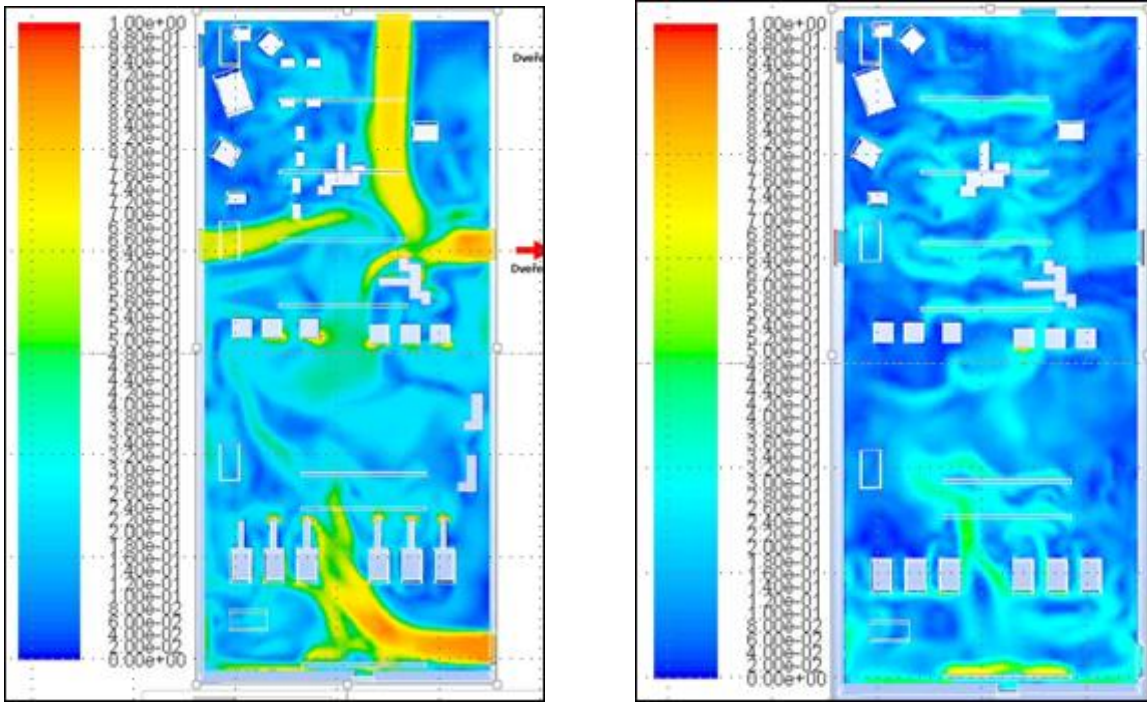


Fig. 4a, 4b. Example of computation and visualisation of air stream flowing at two characteristic situations, fig. 4a summer season, full operational regime compared to fig. 4b winter season, full operation regime), personel not involved.

CONCLUSION

Results of particular steps in process of professional exposure estimation - modelling of air stream flowing already now serve as a good indicator of well and badly ventilated zones in production workshop and determines ventilating device whose role is disputable. Involving sources generating the aerosol to wokplace and breathing zone of working staff according to up to now results should confirm this prerequisite. Comparison with experimental data before could shed light on some surprisingly low or high results of personal monitoring of workshop staff obtained during previous measuring campaigns.

ACKNOWLEDGMENTS

This work was supported by the grant SP2015/169 of the Faculty of Safety Engineering, VŠB - Technical University of Ostrava.

REFERENCES

Noakes, C.J.; Sleigh, P.A.; Fletcher, L.A.;Beggs, C.B., Use of CFD Modeling in Optimising the Design of Upper-Room UVGI, Disinfection Systems for Ventilated Rooms.Indoor and Built Environment, 2006 15(1), pp. 347-356

Ho, C.; Sommerfeld, M. Modelling of micro-particle agglomeration inturbulent flows, Chem.-Eng.-Sci., 2002, 57(15), pp. 3073-3084.

VLIV USPOŘÁDÁNÍ VSTUPNÍ TRUBKY NA TŘÍDICÍ SCHOPNOSTI VÍROVÉHO ČLÁNKU - TŘÍDIČE FRAKCE PM10

Jiří HEMERKA, Pavel VYBÍRAL

Ústav techniky prostředí, Fakulta strojní, ČVUT v Praze, Česká republika
email: jiri.hemerka@fs.cvut.cz, pavel.vybiral@fs.cvut.cz

Klíčová slova: tříděný odběr, vírový článek, cyklón, frakce PM10

SUMMARY

The paper deals with the influence of the arrangement of the inlet pipe into a cylindrical cyclone chamber with a tangential inlet on the resulting behaviour of the cyclone classifier. For the input arrangement with short inlet tube approximately l (length) = d (diameter) and relatively short conical passage between the sampling probe and the inlet tube the separation capabilities were experimentally determined, that correspond to the input arrangement with a sufficient long inlet pipe with smaller inner diameter. Logically correct changes of separation capabilities occur in cases where the inlet tube is sufficiently long ($l/d \approx 5$) and the velocity of air and particles entering the cyclone roughly correspond to the average speed of the developed air stream at the outlet of the pipe.

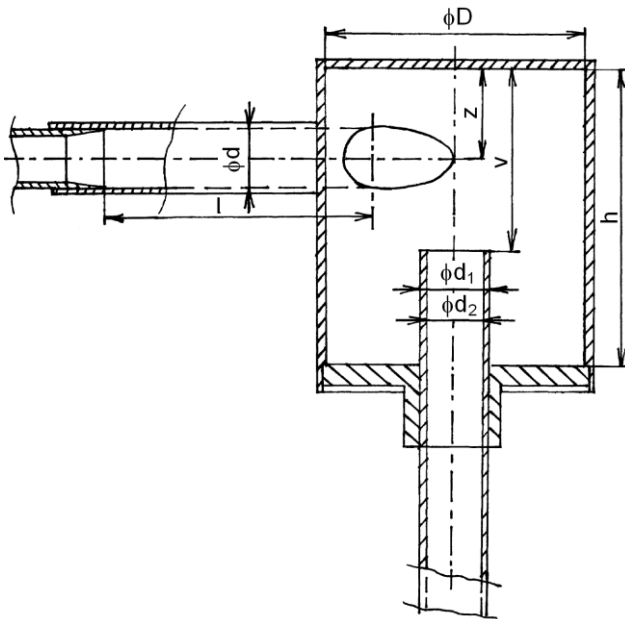
ÚVOD

Na našem pracovišti se dlouhodobě zabýváme problematikou tříděného odběru vzorků emisí a imisí tuhých částic, kde rozhodujícím třídícím prvkem je vírový článek – cyklón. U odběru vzorku imisí frakce PM10 je evropskou normou stanoven objemový průtok vzorku, který u tzv. nízko-objemového odběru je $2,3 \text{ m}^3/\text{h}$.

V průběhu vývoje imisního třídíče frakce částic PM10 jsme narazili na významný vliv, který ovlivňuje výsledné chování třídíče, jenž lze vyjádřit buď jako závislost frakční odlučivosti na aerodynamické velikosti částice $O_f(a_1)$ nebo hodnotou meze odlučivosti $a_{1,m}$ jako velikosti částice, pro kterou platí $O_f = 0,5$ nebo hodnotou přibližné meze odlučivosti částice $a_{1,pmo}$, kde se třídíč chová jako ideální třídíč se skokovou změnou frakční odlučivosti z hodnoty 0 na 1 a tato velikost částice se stanoví z podmínky $Z_p(a_{1,pmo}) = O_c$ (celková odlučivost). Tímto vlivem je uspořádání vstupní trubky, kterou se aerodisperzní směs tangenciálně přivádí do válcové komory vírového článku.

METODA ŘEŠENÍ A ZPRACOVÁNÍ VÝSLEDKŮ

Charakteristické rozměry vírového článku s tangenciálním vstupem a vysunovatelnou výstupní trubkou jsou uvedeny ve schématu na obr. 1. Válcová odlučovací komora má vnitřní průměr D a výšku h , tangenciální vstup je realizován kruhovou trubkou s vnitřním průměrem d a délkou l . Zaústění vstupní trubky je ve vzdálenosti z od vnitřní horní stěny válcové komory. Výstupní trubka s vnějším a vnitřním průměrem d_1 a d_2 je vysunovatelná a vzdálenost mezi ústím trubky a vnitřní horní stěnou válcové komory je v .



Obr. 1: Charakteristické rozměry vírového článku

Nejdůležitější rozměry vírového článku jsou vnitřní průměr článku D a vnitřní průměr vstupní kruhové trubky d , které nejvíce ovlivňují odstředivou sílu jako rozhodující sílu působící na částice prachu při průchodu článkem. Jako základní označení typu vírového článku se proto stalo označení $Dx/\phi y$, kde x značí hodnotu průměru článku D v (mm) a y průměr d v (mm).

Jednotlivé konstrukční změny článku během vývoje byly stanoveny na základě dosažených výsledků měření a aplikace základního kriteriálního vztahu

$$Stk_m = \frac{a_{1,m}^2}{18 \eta} \frac{1000}{D} \frac{v_D}{D} = \frac{a_{1,m}^2}{18 \eta} \frac{1000}{\pi D^3} \frac{4V}{D} \quad (1)$$

kde $a_{1,m}$ je mez odlučivosti, v_D fiktivní rychlost vzduchu vztažená na vnitřní průřez válcové komory cyklónu, V standardizovaný objemový průtok odsávaného vzorku, $V = 2,3 \text{ m}^3/\text{h} = 6,38 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3/\text{s}$. U geometricky podobných cyklónů lze předpokládat, že platí $Stk_m \approx \text{konst}$.

Kromě průměru D a průtoku V třídící schopnosti ovlivňuje i velikost vstupního průřezu a následně rychlost vzduchu na vstupu do cyklónu, která při šroubovitém průtoku vzduchu cyklónem zůstává přibližně stejná a jako tangenciální složka rychlosti v_t ovlivňuje odstředivou sílu a tím i konečnou odlučovací rychlost částice v blízkosti válcové stěny u_ρ dle vztahu

$$u_\rho = \frac{a_1^2}{18 \eta} \frac{1000}{D} \frac{v_t^2}{D} \quad (2)$$

Ve vztazích (1) a (2) značí η dynamickou viskozitu plynu (vzduchu).

Ze vztahu (1) vyplývá, že při zachování konstantního objemového průtoku vzorku $V = \text{konst}$ zvyšování hodnoty průměru válcové komory D při $Stk_m \approx \text{konst}$ obecně vede ke zvyšování hodnoty $a_{1,m}$ a tím ke zhoršování odlučovacích schopností cyklónu a posunu třídící křivky $Of(a_1)$ do oblasti větších částic.

Zvětšování vnitřního průměru vstupní trubky d vede při konstantním objemovém průtoku ke snížení rychlosti vzduchu na vstupu do cyklónu a tím ke snížení hodnoty tečné složky rychlosti v blízkosti stěny cyklónu v_t . Ze vztahu (2) pak vyplývá, že tato změna má za následek snížení hodnoty radiální složky rychlosti částice u_ρ a zhoršení odlučovacích schopností cyklónu.

Odlučovací schopnosti lze ovlivnit i hodnotou vysunutí výstupní trubky – vzdáleností mezi ústím trubky a vnitřní horní stěnou válcové komory v (mm).

Experimenty byly uskutečněny na prašné zkušební trati, kde odběr vzorku prachu na zkoušený cyklónový třídíč je realizován izokinetickým odběrem přímou odběrovou sondou.

Jako přibližnou metodu stanovení třídících (odlučovacích) schopností cyklónového třídíče lze použít jednoduchou metodu stanovení hodnoty přibližné meze odlučivosti a_{pmo} , resp. $a_{1,pmo}$, kde hodnota $a_{1,pmo}$ odpovídá velikosti částice pro hodnotu hmotnostního zbytku u prachu vstupujícího do třídíče (odlučovače) $Z_p = O_c$. U třídíčů (odlučovačů), kde skutečný průběh závislosti $O_f(a_1)$ odpovídá S-křivce jdoucí z hodnoty 0 do 1, teoreticky platí $a_{1,pmo} \approx a_{1,m}$.

Tuto metodu lze obecně použít v případech, kde s ohledem na použité odlučovací principy se frakční odlučivost zařízení mění z hodnoty 0 na 1. Tuto podmínku třídíč pracující na odstředivém principu jednoznačně splňuje. Výhodou této metody je snadné a rychlé stanovení odlučovacích schopností třídíče bez nutnosti provedení granulometrických analýz vzorků prachu.

Uvedená metoda má i své nedostatky. Používáme-li při stanovení $a_{1,pmo}$ přímo podávaný prach, pak předpokládáme, že zrnitost podávaného prachu je shodná se zrnitostí rozptýleného prachu na vstupu (přívodu) do zařízení. Tento předpoklad však již není přesně splněn a výsledkem použití této metody pro naše experimentální podmínky je stanovení parametrů třídění, pro které platí $a_{1,pmo} \neq a_{1,m}$. Metodu lze proto použít pouze jako rychlé **orientační zkoušky** třídících schopností odběrových zařízení.

Vlastní experimenty byly uskutečněny se dvěma zkušebními prachy, popílkou ze spalování HU s interním označením B2 a E4, kde hmotnostní medián, vztažený na aerodynamické velikosti částice, dosahuje hodnot $a_{1,med,M} = 11,4 \mu\text{m}$ pro prach B2 a $a_{1,med,M} = 12,3 \mu\text{m}$ pro prach E4. Zkušební prach E4 je tedy poněkud hrubší než prach B2.

VÝSLEDKY EXPERIMENTŮ

Během vývoje byl zjištěn významný vliv uspořádání vstupu na výsledné chování třídíče. K předpokládaným změnám dle výkladu vztahu (2) dochází v případech, kde délka vstupní trubky je dostatečně dlouhá, cca $l = 5d$. U uspořádání vstupu s krátkou vstupní trubkou cca $l = d$ a relativně krátkým kónickým přechodem mezi odběrovou sondou a vstupní trubkou byly zjištěny odlučovací schopnosti, které odpovídají uspořádání vstupu s dostatečně dlouhou vstupní trubkou s menším vnitřním průměrem. Toto zjištění ukazuje na možný zdroj závažných chyb při experimentování a použití přístrojů pro měření imisí a zejména emisí, kde rozhodující veličinou je vstupní rychlost částice do přístroje.

Přehled základních geometrických parametrů zkoušených třídíčů s vnitřním průměrem válcové komory $D = 73$ mm, kde lze sledovat vliv uspořádání vstupu na chování třídíče, je uveden v tabulce 1.

Tab. 1: Přehled základních geometrických parametrů zkoušených třídičů

Označení	D (mm)	h (mm)	h/D (1)	d (mm)	l (m)	l/d (mm)	z (m)	z/D (1)	d_1 (m)	d_2 (mm)
D73/ ϕ 14	73	70	0,959	14	68	4,86	23,7	0,362	20	17
D73/ ϕ 18	73	70	0,959	18	21,5	1,194	28,7	0,393	20	17
D73/ ϕ 17,8	73	70	0,959	17,8	85	4,78	28,7	0,393	20	17

Rozsah hodnot vysunutí výstupní trubky v (mm) u experimentů a způsob zpracování výsledků měření je uveden v tabulce 2.

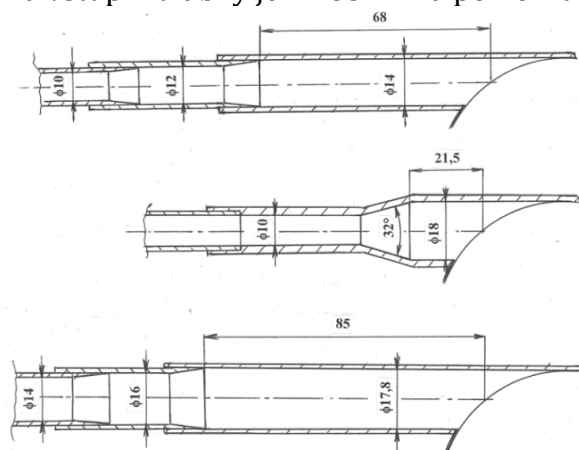
Tab. 2: Rozsah hodnot vysunutí výstupní trubky v (mm) a způsob zpracování výsledků měření

Označení	vysunutí v (mm)	zkušební prach	stanovení $O_f(a_1)$	stanove ní $a_{1,pmo}$	literatura
D73/ ϕ 14	8; 12,5; 20; 35; 50	B2, E4	-	ano	Petrák (2014)
D73/ ϕ 18	8; 20	B2	-	ano	-
D73/ ϕ 17,8	8; 20; 27; 35; 50	B2, E4	ano	ano	Švandová(2015)

Rozdíly u uspořádání vstupu do třídiče jsou zřejmé z obr. 2. U prvního uspořádání je mezi odběrovou sondou s vnitřním průměrem $\phi 10$ mm a vstupní trubkou s vnitřním průměrem $d = 14$ mm vložen přechodový kus s vnitřním průměrem $\phi 12$ mm a vlastní přechody mezi jednotlivými průměry jsou realizovány jako kónické přechody s vrcholovým úhlem do 30° . Čistá délka vstupní trubky je $l = 68$ mm a poměrná hodnota $l/d = 4,86$.

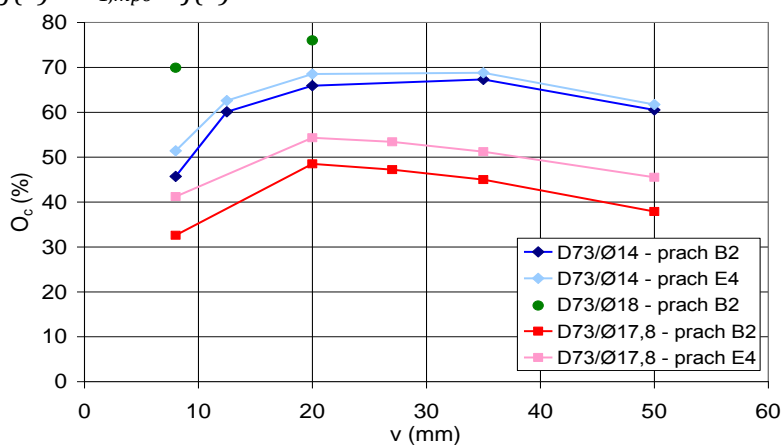
U druhého uspořádání je přechod mezi vnitřním průměrem sondy a vnitřním průměrem vstupní trubky $d = 18$ mm realizován kónickým přechodem s vrcholovým úhlem 32° a čistá délka vstupní trubky je pouze $l = 21,5$ mm a poměrná hodnota $l/d = 1,194$.

U posledního třetího uspořádání jsou mezi odběrovou sondou s vnitřním průměrem $\phi 10$ mm a vstupní trubkou s vnitřním průměrem $d = 17,8$ mm postupně vloženy 3 přechodové kusy s vnitřními průměry $\phi 12$ mm, $\phi 14$ mm a $\phi 16$ mm a vlastní přechody mezi jednotlivými průměry jsou opět realizovány jako kónické přechody s vrcholovým úhlem do 30° . Čistá délka vstupní trubky je $l = 85$ mm a poměrná hodnota $l/d = 4,78$.

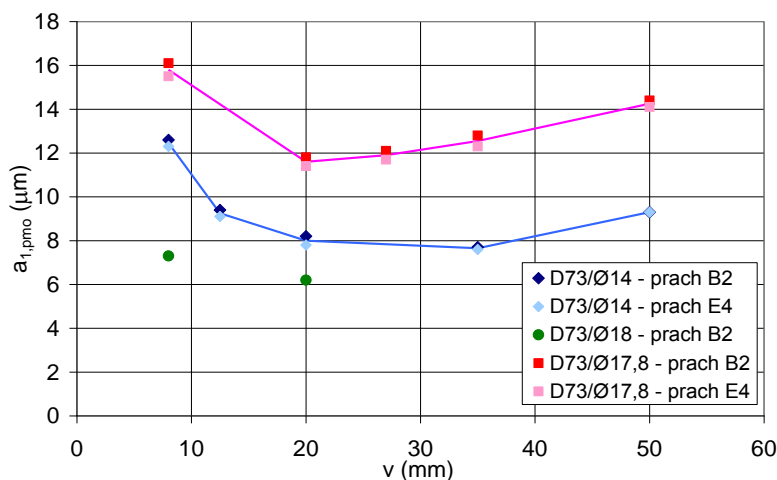


Obr. 2 Uspořádání vstupu u zkoušených cyklónových třídičů

Výsledky experimentů spočívají ve stanovení celkové odlučivosti O_c a hodnoty přibližné meze odlučivosti $a_{1,pmo}$ v závislosti na použitém zkušebním prachu a vysunutí výstupní trubky v a jsou graficky vyjádřeny na následujících obr. 3 a obr. 4 formou závislostí $O_c = f(v)$ a $a_{1,pmo} = f(v)$.



Obr. 3: Průběhy závislostí $O_c = f(v)$ u zkoušených cyklónů



Obr. 4: Průběhy závislostí $a_{1,pmo} = f(v)$ u zkoušených cyklónů

Z výsledků vyplývá, že:

- U obou cyklónů D73/Ø14 a D73/Ø17,8, kde byly experimenty provedeny v celém rozsahu hodnot vysunutí výstupní trubky v (mm), byly u obou zkušebních prachů zjištěny průběhy závislostí $O_c = f(v)$ a $a_{1,pmo} = f(v)$. Uvnitř sledovaného rozsahu změn hodnoty vysunutí v (mm) existuje maximální hodnota O_c , resp. minimální hodnota $a_{1,pmo}$. Obě veličiny, O_c i $a_{1,pmo}$ lze tak vysunutím výstupní trubky významně ovlivňovat.
- Mezi průběhy závislostí $O_c = f(v)$ s různými zkušebními prachy byly zjištěny logické rozdíly v tom smyslu, že u experimentů s hrubším prachem E4 byly zjištěny vyšší hodnoty celkové odlučivosti O_c .
- Protože třídící schopnosti jednotlivých cyklónů nezávisí na použitém zkušebním prachu, lze průběhy závislosti $a_{1,pmo} = f(v)$ u jednotlivých cyklónů vyjádřit vždy jen jednou výslednou závislostí.
- Mezi výsledky experimentů u cyklónů D73/Ø14 a D73/Ø17,8, tedy cyklónů s dostatečně dlouhou vstupní trubicou $l/d \approx 5$, byly zjištěny rozdíly, které odpovídají výkladu vztahu (2). Zvětšování vnitřního průměru vstupní trubky d vede při konstantním objemovém průtoku ke snížení rychlosti vzduchu na vstupu do cyklónu a tím ke snížení hodnoty tečné složky rychlosti v blízkosti stěny cyklónu v_t a následně

vede ke snížení hodnoty radiální složky rychlosti částice u_ρ a zhoršení odlučovacích schopností cyklónu.

- U cyklónu D73/ ϕ 18 s krátkou vstupní trubicou $d = 18$ mm a kónickým přechodem mezi vnitřním průměrem sondy 10 mm a vstupním průměrem $d = 18$ mm byly zjištěny závislosti $O_c = f(v)$ a $a_{1,mpo} = f(v)$, které zcela odporují výkladu dle vztahu (2), ale odpovídají fiktivnímu cyklónu s vstupní trubicou s efektivním průměrem d , který je podstatně menší než reálný průměr $d = 18$ mm.
- Jak vyplývá z obr. 3, v porovnání s cyklónem D73/ ϕ 14 došlo u cyklónu s kónickým přechodem a vstupním průměrem $d = 18$ mm při zvětšení hodnoty d ke zvýšení hodnot celkové odlučivosti O_c , které by u cyklónu s dlouhou vstupní trubicou dokonce odpovídaly průměru $d < 14$ mm. Místo předpokládaného snížení celkové odlučivosti a posunu odlučovacích schopností do oblasti větších částic jsme uvedenou změnou vstupního dosáhli pravého opaku. Z těchto důvodů ani nebyla provedena celá série experimentů, ale pouze 2 měření se zkušebním prachem B2 a vysunutím výstupní trubky $v = 8$ a 20 mm.
- Zjištěný vliv uspořádání vstupní trubky na chování zkoušeného třídiče podstatně prodloužil a zkomplikoval náš vývoj imisního třídiče PM10. Na druhé straně byly dodatečně vysvětleny některé „nelogické výsledky“, které byly v té době přikládány chybám a nepřesnostem při experimentu.
- Zjištěný vliv má podle našeho názoru vliv i na chování cyklónových odlučovačů jako takových, kde uspořádáním vstupu lze výrazně ovlivnit chování celého odlučovače.

ZÁVĚR

V průběhu vývoje vírového článku jako třídiče frakce PM10 při měření imisí tuhých částic jsme při změnách průměru kruhové vstupní trubky a změnách průměru válcové odlučovací komory narazili na vliv uspořádání kruhové vstupní trubky, který výrazným způsobem ovlivňuje odlučovací (třídící) schopnosti celého zařízení. Logicky správné změny odlučovacích schopností nastávají v případech, kdy kruhová vstupní trubka je dostatečně dlouhá ($l/d \approx 5$) a rychlost vzduchu a částic na vstupu do cyklónu zhruba odpovídají střední rychlosti vyvinutého proudu vzduchu na výstupu z trubky.

U uspořádání kruhové vstupní trubky s kónickým přechodem a krátkou vstupní trubicou je rychlostní profil na vstupu do cyklónu nevyrovnaný a nevyvinutý s výrazným jádrem proudu a proud vzduchu s částicemi si tak na vstupu do cyklónu zachovává vyšší rychlost a formou vyšší hodnoty tečné složky rychlosti v blízkosti stěny cyklónu v_t a vyšší hodnoty odlučovací rychlosti částice u_ρ se následně podílí na zlepšení odlučovacích schopností cyklónu. Celý vírový článek se pak chová jako článek s podstatně menším vstupním průměrem, než ve skutečnosti je.

LITERATURA

Petrák V., Imisní monitoring tuhých znečišťujících látek, Bakalářská práce, Fakulta strojní ČVUT v Praze, 2014.

Švandová K., Návrh a experimentální ověření imisní hlavice PM10, Bakalářská práce, Fakulta strojní ČVUT v Praze, 2015.

NOVÉ MOŽNOSTI ANALÝZ AEROSOLŮ NA URYCHLOVAČI TANDETRON A NĚKTERÉ ASPEKTY STATISTICKÉHO ZPRACOVÁNÍ DAT

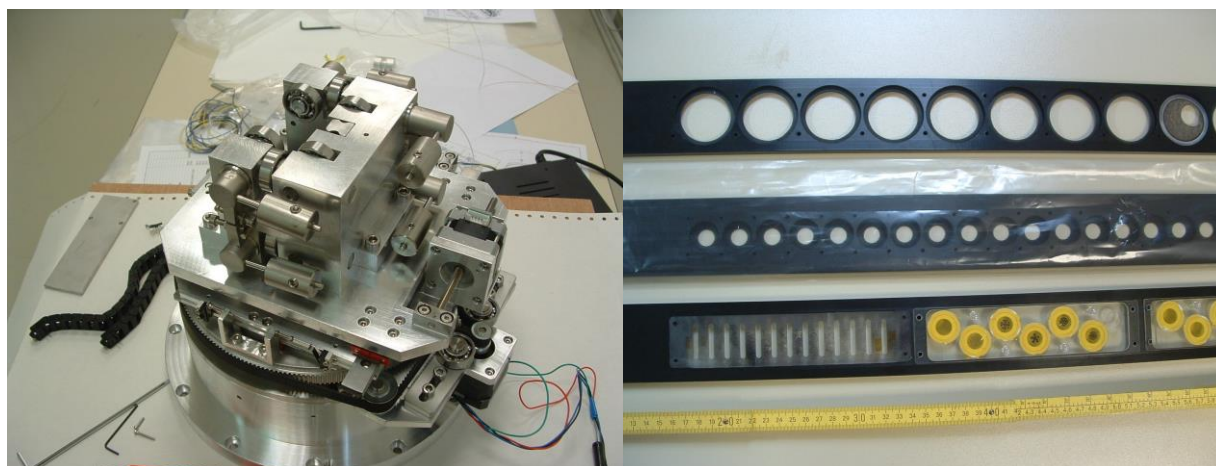
Vladimír HAVRÁNEK

Ústav jaderné fyziky AV ČR v.v.i, 250 68 Řež u Prahy, Česká Republika
havranek@ujf.cas.cz

Klíčová slova: Atmosférické aerosoly, PIXE, PIGE, RBS, Statistické zpracování dat

SUMMARY

After decommissioning of the old Van de Graf Accelerator in 2012 the Aerosol analysis has been transferred on 3MV Tandetron 4130 MC accelerator. A new target chamber, with four axis sample carousel providing three movements: X (500mm), Y (50mm), Z (50mm) and sample tilt (-20÷90 deg) has been constructed. The data acquisition is done using XIA PIXIE and XMAP digital modules which allow simultaneous detection with up to eight detectors. A new LabWieV computer code was written to handle individual or sequential analysis of large number of aerosol samples. Now the chamber is equipped with two X-Ray detectors for PIXE analysis (for low and high Z elements) one planar HPGE detector for PIGE and two surface barrier detectors for RBS and PESA (ERDA) analysis. Various types of aerosols filters and deposits from cascade impactors can be evaluated. For the precise analysis an individual efficiency calibration and special correction for sample thickness and deposit geometry and size must be correctly derived. Some aspects of statistical data handling including different types of multivariate statistical techniques and their power and weaknesses are discussed in our contribution.



Obr. 1: Motorová část výměníku vzorků před vložením do vakuové komory a ukázka různých typů držáků vzorků.

ÚVOD

Po odstavení starého VdG urychlovače v roce 2012 byly veškeré aktivity spojené s analýzami aerosolových filtrů a depozitů z kaskádních impaktorů přesunuty na nový 3MV urychlovač Tandetron 4130MC. Pro potřeby simultánního měření více metodami byla zkonstruována nová terčíková komora s čtyřosým výměníkem vzorků a byly

vyvinuty programy v prostředí LabVIEW pro sběr dat a obsluhu měření jak v individuálním tak v sekvenčním měření více vzorků. Dva digitální moduly firmy XIA (PIXIE a XMAP) dovolují současné nabírání až osmi spekter. V současnosti je komora osazena dvěma detektory pro analýzy PIXE (Particle Induced X-Ray Emission), jedním velkoplošným planárním HPGE detektorem pro analýzy metodou PIGE (Particle Induced Gamma Emission) a dvěma povrchově bariérovými detektory pro detekci nabitých částic. Jedním na rozptylovém úhlu 160° pro měření metodu RBS (Rutherford Backscattering spektrometry) a druhým na dopředném úhlu 35° pro metody PESA (Proton Elastic Scattering Analysis) a ERDA (Elastic Recoil Detection Analysis) použitelné pro měření obsahu vodíku ve vzorcích v koncentracích do zlomku atomárních %. V případě potřeby je možno rozptylový úhel nastavit na libovolnou hodnotu, kterou dovolí rozmístění dalších detektorů s krokem 2.5° . Komora je navíc vybavena dvěma nezávislými monitory svazku pro přesné stanovení fluence částic dopadlých na vzorek během měření. Kombinace výše zmíněných analytických metod umožňuje analýzy prakticky veškerých prvků periodické soustavy, pokud jsou ve vzorku přítomny nad mezí detekce. Ta se pohybuje v řádu jednotek ppm pro metodu PIXE (pro prvky od Al výše), v řádu jednotek až stovek ppm pro metodu PIGE (některé lehké prvky jako Li, B, F, Na a Al) a v řádu desetin procenta pro lehké matricové prvky (C, O, N a další) stanovené metodou RBS. Velikost svazku lze plynule nastavit od cca 0.5mm do 7mm nezávisle v ose X a Y pomocí soustavy limitujících clon a přizpůsobit ji tak povaze měřeného vzorku.

Kromě výše zmíněné mnohoúčelové terčíkové komory je na Tandetronu dostupná také vysokoenergetická iontová mikrosonda s rozlišením cca $1\mu\text{m}$, umožňující měření metodami μ -PIXE, μ -RBS a STIM (Scanning Transmission Ion Microscopy). V oblasti analýz aerosolů lze mikrosundu použít například k charakterizaci a stanovení prvkového složení individuálních částic v hrubém módu, či ke stanovení tvaru, tloušťky a případného laterálního rozložení prvkové hustoty jednotlivých skvrn ve vzorcích z kaskádních impaktorů.

KALIBRACE A STATICKÉ ZPRACOVÁNÍ DAT

Účinnostní kalibrace jednotlivých detektorů je prováděna pomocí sady tenkých standardů se známou prvkovou hustotou nebo tlustých kalibračních standardů známého prvkového složení. Metoda RBS ze své povahy nevyžaduje účinnostní kalibraci a lze ji využít ke kontrole metod ostatních. Kromě účinnostní kalibrace je u většiny vzorků důležité znát i tloušťku, velikost a homogenitu aerosolového depozitu, tak aby bylo možné provést příslušné korekce a správně stanovit celkové hmotnostní frakce jednotlivých prvků v měřeném vzorku. Důležitou úlohu v celém procesu vyhodnocení aerosolových dat hrají statistické metody použité v následném zpracování dat, ať už jde o odečítání blanku, počítání průměrných koncentrací u vzorků nestanovených ve všech vzorcích série, či při použití mnohaparametrických metod pro stanovení vnitřních vazeb a struktur v naměřených datech.

PODĚKOVÁNÍ

Tato práce byla podpořena grantem GAČR P108-11-0958 a byla provedena na infrastruktuře CANAM (Center of Accelerators and Nuclear Analytical Methods) v ÚJF AVČR v.v.i v rámci projektu LM2011019.

LONG LASTING ZnO NANOPARTICLE SYNTHESIS FOR POTENTIAL USE IN INHALATION EXPERIMENTS

Pavel MORAVEC¹, Jaroslav KUPČÍK^{1,2}

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

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

Keywords: Chemical vapor synthesis, Nanoparticle generation, Chemical composition

INTRODUCTION

Zinc oxide nanoparticles (ZnO-NPs) exhibit unique chemical, optical and electrical properties due to their strong size and shape dependence. The applications of ZnO range from the UV emitting diodes to chemical sensors (Akgul *et al.*, 2013). Li *et al.* (2010) investigated the performance of ZnO nanoparticles (capped with aminopolysiloxane) in photodynamic therapy of cancer and reported the ability of ZnO nanoparticles to suppress the proliferation of cancer cells. Despite of increasing application of ZnO-NPs for industrial purposes, data about potential toxic properties are still rather rare and contradictory (Hackenberg *et al.*, 2011). In this work we tested the long term generation of ZnO-NPs for potential use in exposure experiments with laboratory animals. These experiments require the generation of NPs in the gas phase with appropriate number concentration ($N_t > 1 \times 10^7$ #/cm³) and geometric mean diameter (GMD < 50 nm) in duration of several weeks. Several methods of gas phase ZnO-NPs synthesis using metalorganic precursors, such as zinc acetylacetonate (Jensen *et al.*, 2000), zinc tetramethylheptane dionate (Brehm *et al.*, 2006), or diethylzinc (Ali *et al.* 2009) were reported in the literature. However, NPs prepared from metalorganic precursor are usually more or less contaminated by elemental (EC) or organic (OC) carbon (Moravec *et al.*, 2015). Therefore we used metallic zinc as a precursor in this study.

EXPERIMENTAL SETUP

Experiments were performed in an externally heated work tube with an i.d. 25 mm and 1 m-long heated zone. Total length of the work tube, made from impervious aluminous porcelain, was 1.5 m. Experimental set-up is described in more detail in Moravec *et al.* (2015). The boat with 4.3 g of zinc shot (Strem Chemicals, product No. 30-0070) was inserted into the middle of heating section. We used to call the work tube as a reactor, but in this arrangement it functioned as a saturator. The vapour pressure of zinc (P_{Zn}) was calculated from the equation from Wikipedia:

$$P_{Zn} = 133.32 \times 10^{\left(10.384 - \frac{6286}{T(K)}\right)},$$

valid above the melting point of zinc (419.5 °C). Carrier gas (nitrogen) saturated to some extent by Zn vapours – we do not expect saturation to the equilibrium – was mixed in the diluter with a stream of air, where oxidation of Zn vapours to zinc oxide was carried

out and the ZnO-NPs formation via gas-to-particle process occurred. Particle production in the form particle size distribution was monitored with scanning mobility particle sizer (SMPS, TSI model 3936L75) and the samples for particle characterization were deposited onto TEM grids using a nanometer aerosol sampler (NAS, TSI model 3089) and on cellulose and Sterlitech Ag filters. The particle characteristics were studied with high resolution transmission electron microscopy (HRTEM, JEOL 3010, Au or Ni TEM grids covered with C-foil), energy dispersive spectroscopy (EDS, INCA/Oxford connected to JEOL 3010, TEM grids), inductively coupled plasma – optical emission spectrometry (ICP-OES, IRIS Intrepid II XDL, cellulose filters) and X-ray diffraction (XRD, Philips X'Pert diffractometer PW3020, Ag filters). Interpretations of selected area electron diffraction (SAED) patterns were performed using program ProcessDiffraction (Lábár 2008; Lábár 2009). The particle production and characteristics were studied in dependence on reactor (saturator) temperature (T_R), and reactor (Q_R) and diluting (Q_{Dil}) flow rates.

RESULTS AND CONCLUSIONS

Besides preliminary experiments, two experimental campaigns with total duration more than 102 hours were performed. The particle production, expressed by N_t and GMD, in dependence on time and T_R , Q_R and Q_{Dil} during the first campaign is shown in Fig. 1. The particle production during first 48 scans was performed in an inert atmosphere, i.e. by evaporation/condensation method and N_t was low, cca 1×10^6 #/cm³, even though T_R was as high as 600 °C. Introducing an air into the diluter at scan 49 and switching the process from evaporation/condensation to chemical vapour synthesis, the particle production increased considerably. After that, the particle production proceeded satisfactorily and can be controlled by adjusting experimental conditions: $T_R=520-530$ °C, $Q_R=600-1000$ cm³/min, $Q_{Dil}=1800-2200$ cm³/min.

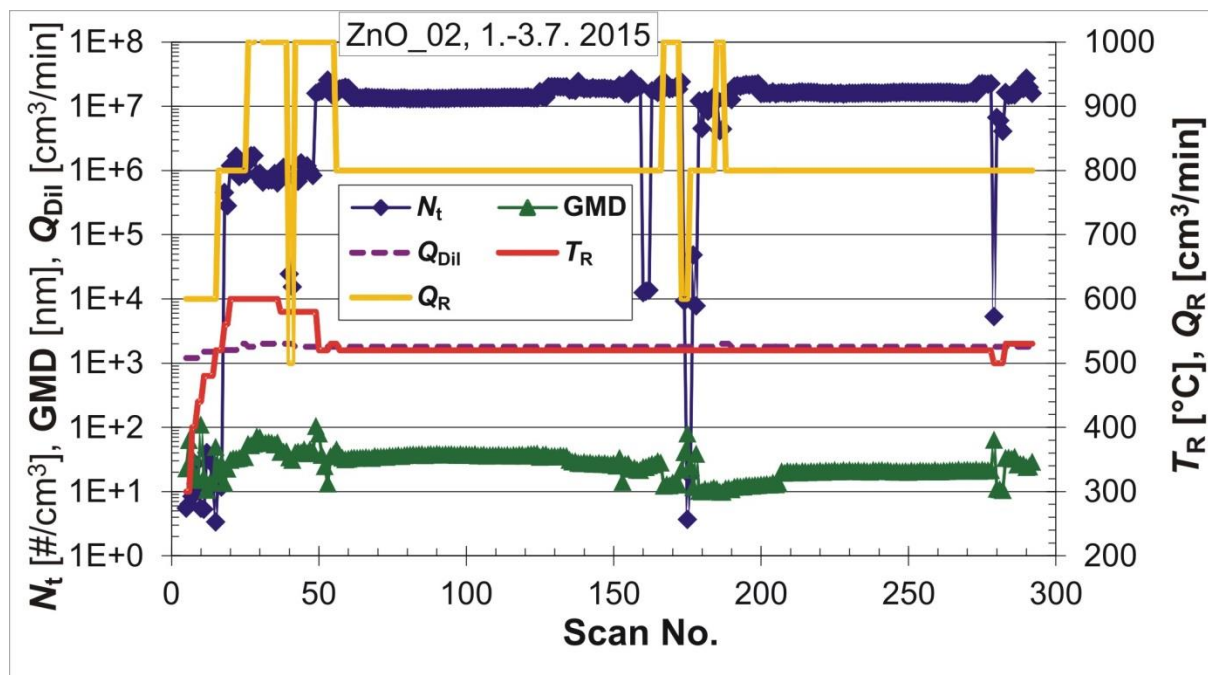


Fig. 1: Time dependence of N_t and GMD on time at given experimental conditions. 1 scan ~ 10 minutes.

Scans 160-161 and 279 represent sampling of the air from the laboratory and scans 175-179 show the restart of the process after a failure of the software (LabVIEW) controlling the electronic mass flow meters.

Morphology of NPs was studied using HRTEM and an example of HRTEM image can be seen in Fig. 2. Primary particles are mostly spherical, agglomerated into clusters of various sizes and the size of primary particles varies typically in the range from 10 to 20 nm.

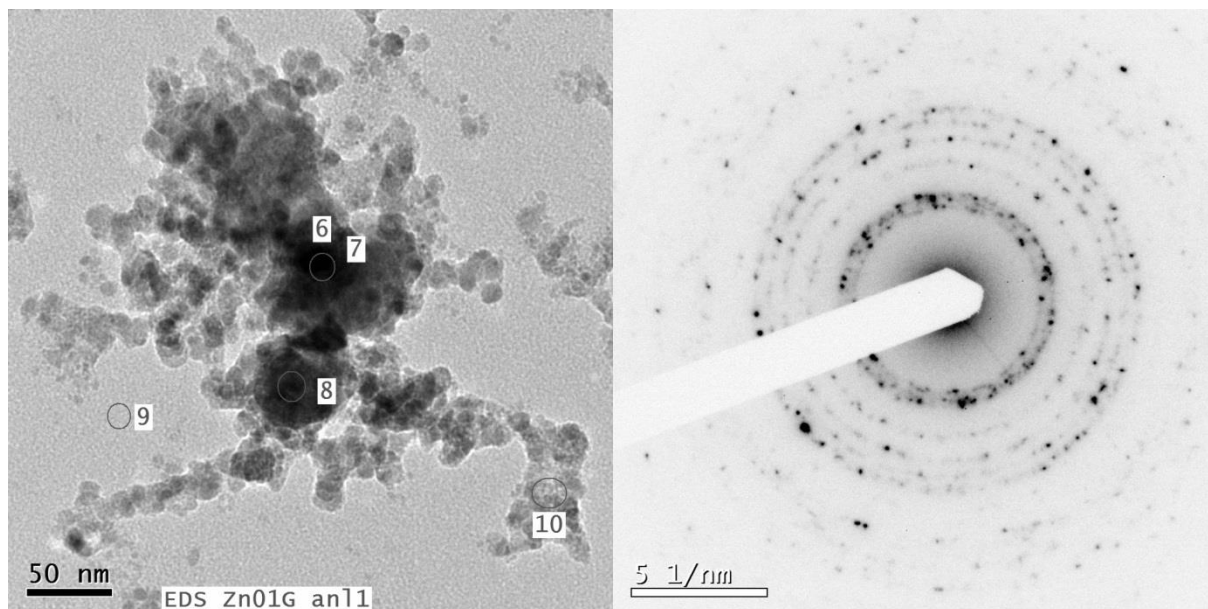


Fig. 2: TEM image and SAED pattern of the sample synthesized at $T_R=520$ °C, $Q_R=800$ cm^3/min and $Q_{Dil}=1800$ cm^3/min .

EDS analysis from the spot denoted as 6 and 7 showed 28 % of Zn (all results of EDS analysis are in atomic %), 42 % of O, 27 % of C and traces (1 % or less) of Au, Cu and Si. The composition of the spot 9 (TEM grid foil without deposit of NPs) is as follows: 90 % C, 8 % O and traces of Cu, Au and Zn. Here Cu, Au and most of C originates from TEM grid, some portion of C can also come from the atmosphere (CO_2 and hydrocarbons absorbed on the surface of NPs) and oxygen from NPs and partially from TEM grid foil. When we subtract the content O in spot 9 (8 %) from the value in spot 6 (42 %) the result is not far from the stoichiometric value for ZnO (28 %). ICP-OES analyses of three samples deposited on cellulose filters determined the content of ZnO in the samples as follows: 88, 89 and 69 weight %. In fact, we do not know why the third value (69 %) differs so much from the first (88 %) and the second (89 %). It might be possibly some error.

Crystallinity of NPs was studied by XRD and SAED. XRD analysis of four samples on Sterlitech Ag filters detected hexagonal ZnO crystalline phase in all samples, typically Pdf 89-0510. Mean crystallite size, calculated from the Scherrer equation, varied between 12.5 and 13.7 nm, crystallite sizes calculated by Pawley method were smaller; 7.5 – 10.9 nm. Comparing these values with typical NPs size in Fig. 2 we can see, that crystallite sizes are smaller than NPs, this means that NPs are not fully crystalline.

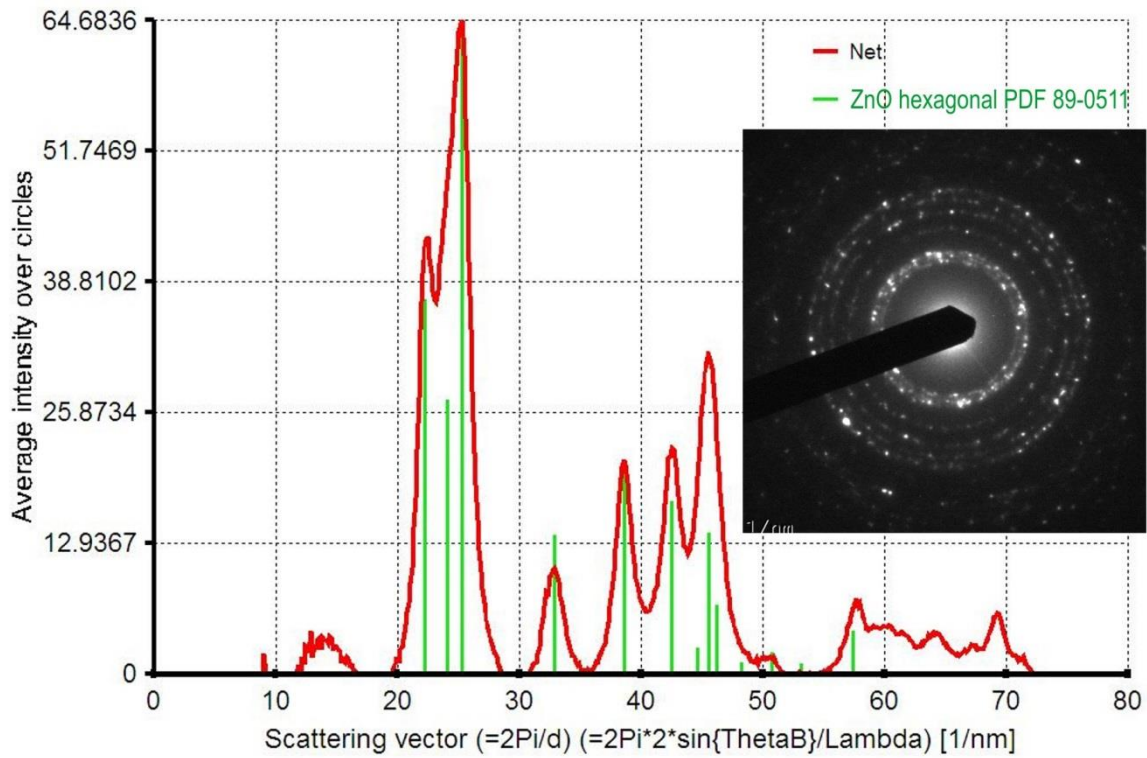


Fig. 3: Electron diffraction pattern of the sample Zn01G (inset and red curve) and its interpretation as hexagonal ZnO, Pdf 89-0511.

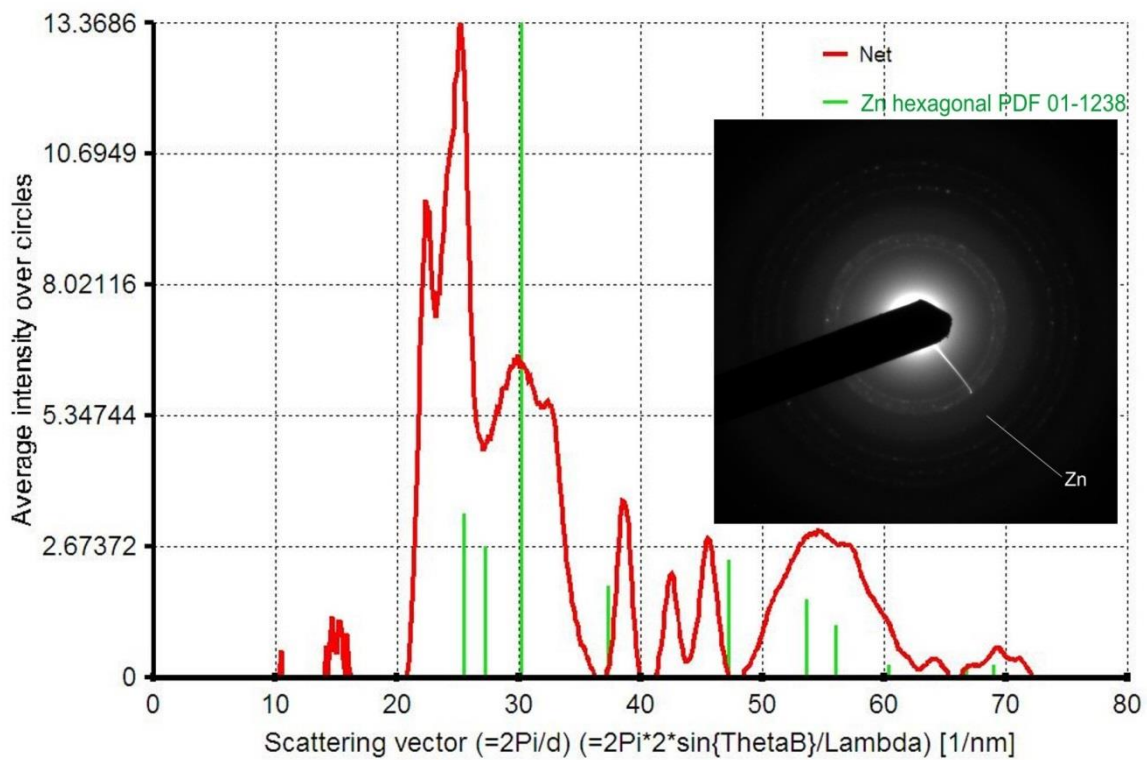


Fig. 4: Comparison of electron diffraction pattern of the sample Zn05G (inset and red curve) with model diffraction of hexagonal Zn, Pdf 01-1238.

Nearly identical results were obtained by SAED method, see Fig. 3. Electron diffraction pattern of the sample Zn01G is in very good agreements with model diffraction of hexagonal ZnO, Pdf 89-0511. Analogical results were obtained for most electron diffraction patterns taken by HRTEM from the samples Zn01G and Zn05G. However, in one electron diffraction pattern taken from the sample Zn05G a weak diffusion ring, which can be attributed to hexagonal Zn (Pdf 01-1238) is present, too. Other rings of the pattern fit with hexagonal ZnO, Pdf 05-0664. Nevertheless, this diffraction was rather weak and the ring corresponding to hexagonal Zn was on the detection limit of HRTEM, so that this result is hardly confirmative.

In conclusion, the method of evaporation of metallic zinc and subsequent oxidation of Zn vapours by a stream of air can generate ZnO-NPs of desired size and number concentration for sufficiently long time. Typical primary particle size varied between 10 and 20 nm, mean crystallite size of hexagonal ZnO, calculated by various methods, was in the range 7.5 – 13.9 nm. Concentration of ZnO in most samples reached almost 90 weight % and parameters of the particle production can be tailored by T_R , Q_R and Q_{Dil} as desired. Therefore, the method can be applied for long lasting exposure experiments with laboratory animals.

ACKNOWLEDGEMENT

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

REFERENCES

- Akgul, G., Akgul, F. a., Attenkofer, K., Winterer, M., Structural properties of zinc oxide and titanium dioxide nanoparticles prepared by chemical vapor synthesis, *J. Alloys&Compounds*, 554, 177-181 (2013).
- Ali, M., Friedenberger, N., Spasova, M., Winterer, M. A Novel Approach for Chemical Vapor Synthesis of ZnO Nanocrystals: Optimization of Yield, Crystallinity, *Chem. Vap. Deposition*, 15, 192-198 (2009).
- Brehm, J.U., Winterer, M., Hahn, H. Synthesis and local structure of doped nanocrystalline zinc oxides, *J. Appl. Phys.*, 100, 064311 (2006).
- Jensen, J.R., Johannessen, T., Wedel, S., Livbjerg, H. Preparation of ZnO-Al₂O₃ particles in a premixed flame, *J. Nanoparticle Res.*, 2, 363-373 (2000).
- Hackenberg, S., Scherzed, A., Technau, A., Kessler, M., Froelich, K., Ginzkey, C., Koehler, C., Burghartz, M., Hagen, R., Kleinsasser, N. Cytotoxic, genotoxic and pro-inflammatory effects of zinc oxide nanoparticles in human nasal mucosa cells in vitro, *Toxicology in vitro*, 25, 657-663 (2011).
- Lábár, J.L. Electron diffraction based analysis of phase fractions and texture in nanocrystalline thin films; Part I: Principles, *Microscopy and Microanalysis* 14, 287-295 (2008).

Lábár, J.L. Electron diffraction based analysis of phase fractions and texture in nanocrystalline thin films; Part II: Implementation, *Microscopy and Microanalysis* 15, 20-29 (2009).

Li, J., Guo, D., Wang, X., Wang, H., Jiang, H., Chen, B. The photodynamic effect of different size ZnO nanoparticles on cancer cell proliferation in vitro, *Nanoscale Res. Lett.*, 5, 1063-1071 (2010).

Moravec, P., Smolik, J., Ondráček, J., Vodička, P., Fajgar, R. Lead and/or Lead Oxide Nanoparticle Generation for Inhalation Experiments, *Aerosol. Sci. Technol.* 49, 655-665 (2015).

[https://en.wikipedia.org/wiki/Vapor_pressures_of_the_elements_\(data_page\)](https://en.wikipedia.org/wiki/Vapor_pressures_of_the_elements_(data_page))

PENETRATION THROUGH CE-MARKED RESPIRATORS – CUT-BASED VERSUS MANIKIN-BASED METHOD

Jakub ONDRÁČEK¹, Norbert SERFOZO², Naděžda ZÍKOVÁ¹

¹ ICPF, AS CR, Prague, Czech Republic, ondracek@icpf.cas.cz

² School of Environmental Engineering, TUC, Chania, Greece, nserfozo@isc.tuc.gr

Keywords: Respirators, Size resolved penetration, Cut-based, Manikin-based

INTRODUCTION

Engineered nanomaterials have been released into the workplaces due to huge progress of nanotechnology in last years. Not only particles in nanometer size range, but also fibers like carbon nanotubes (CNTs) are used in wide range of applications such as electron field emitters, conductive plastics, semiconductor devices and medical devices (Endo et al., 2008; Wang et al., 2011; Chen et al., 2014). Furthermore, workers in some industries may be exposed continually to dust of various size and composition during extraction and grinding in mining (Vrins and Hofschreuder, 1988) or demolition, concrete cutting, surface grinding and sanding processes in constructions (Flanagan et al., 2003). Compared to ingestion or absorption through the skin, inhalation is considered as the main route of entry of nanoparticles (<100 nm) to the respiratory system.

Inexpensive and preventive protection of workers from exposure to hazardous aerosol particles is to be wearing filtering respiratory devices recommended by many organizations worldwide. Filtering facepiece respirators (FFR) are widely used against harmful respirable aerosol particles to protect the user if worn properly.

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. The personal protective equipments (PPE) placed within the european market has to be certified by European Norm (EN) and marked with “Conformité Européen” (CE) mark indicating European Community (EC) conformity, according to Personal Protective Equipment directive (89/686/EEC). The PPE has to be tested according European legislation based on EN 13274-7:2008, Determination of particle filter penetration, which uses for testing of the respirator penetration non-neutralized polydisperse 1% solution of sodium chloride and paraffin oil at flow rate of 95 lpm. The NaCl particles are supposed to be generated as a polydisperse aerosol having particle size range approximately 40-1200 nm (MMD ~600 nm). In the case of paraffin oil the resulting size distribution is supposed to be log-normal with MMD of 400 nm and GSD of 1.82. The MMD of generated aerosol is usually supposed to be close to Most Penetrating Particle Size (MPPS) through the filtration material.

This work presents size-resolved penetration testing of 13 commercially available filtering facepieces (FFP1, FFP2 and FFP3 filtering classes) on pieces of filtration material (47 mm in diameter) cut from various FFRs (referred as cut-based). Second objective of this work was to measure the size-resolved penetration of 9 complete FFRs (selected from identical filtering facepieces as in the first case) placed on the manikin (referred as manikin-based). The results obtained by these two methods were compared and the real MPPS of all FFRs obtained by both methods were estimated.

EXPERIMENTAL SETUP

The filter testing system used in this study was developed in the Laboratory of Aerosol Chemistry and Physics (LACP) of the Institute of Chemical Process Fundamentals (ICPF), v.v.i., Czech Academy of Sciences (CAS). The whole system basically consists of three main parts: particle generation system, filter holder including the flow control through the measured material and the detectors (see Fig. 1). The LACP filter testing system was similar for both measurement methods - cut-based and manikin-based measurements. The only difference was in the filter holder part (simple filter holder for cut-based measurements was replaced by sealed box with manikin) and additional valve for cleaning the box with manikin. The whole set-up is described in details elsewhere e.g. Zíková et al. (2015).

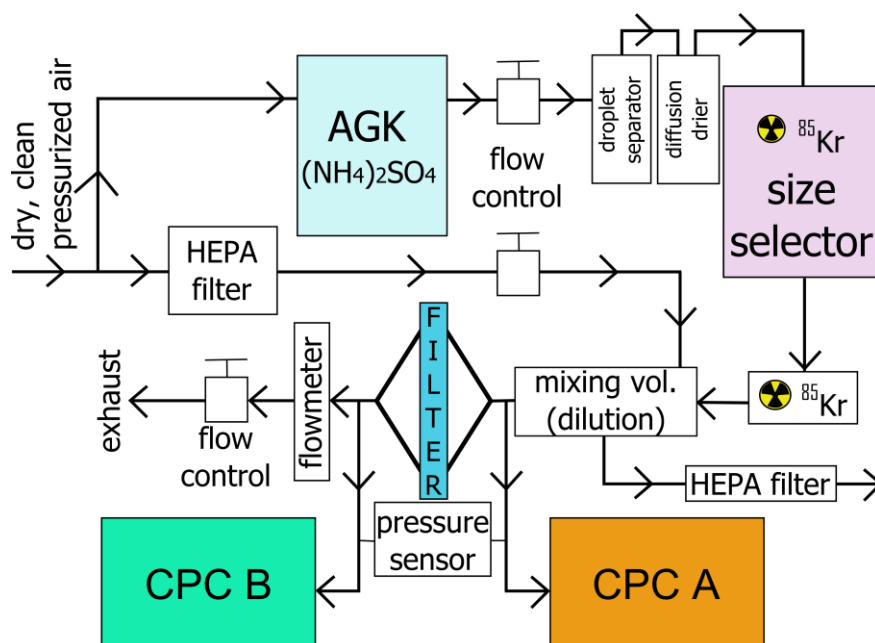


Fig. 1: Setup of the LACP filter testing system for cut-based penetration measurement.

TESTED MATERIALS

Within the presented study thirteen CE-marked commercially available FFRs (see Tab. 1) of five different brands were selected (3M, Refil, Moldex, Europa Safety and Segre) from all three protection classes FFP1 (3 respirators), FFP2 (4 respirators) and FFP3 (6 respirators). Two representative pieces of filtering material with diameter of 47 mm were cut from each FFR as received (i.e. without any conditioning). These samples were used for measurement of penetration of cut-based filtration material. In the case manikin-based measurements nine out of the thirteen FFRs of four different brands (3M, Refil, Moldex and Segre) were selected (see. Tab. 1). The measurements on all the FFRs were repeated to check the reproducibility of the measurement method. Moreover, for all the measurements 2 pieces of the FFR of the same type were measured to check for the inhomogeneity between the two identical pieces as well as the variability within one piece of FFR.

Tab. 1: List of FFRs used for the measurements using both methods - cut-based and manikin-based size resolved penetration; grayed FFRs were used for both methods; all of the FFRs are made out of polypropylene.

FFR test number	FFR	Protection class	Certification
1	Refil 511	FFP1	CE 1024
2	Moldex 3505	FFP3	CE 0121
3	3M 9312+	FFP1	CE 0086
4	RespAir C	FFP3	CE 0086
5	Refil 831	FFP2	CE 1024
6	3M 8835	FFP3	CE 0086
7	Moldex 3405	FFP3	CE 0121
8	Segre CN P3	FFP3	CE 0194
9	Moldex 2405+	FFP2	CE 0121
10	3M 9310	FFP1	CE 0086
11	3M 9322	FFP2	CE 0086
12	Refil 731	FFP2	CE 1024
13	Segre CN P3 V	FFP3	CE 0194

RESULTS AND CONCLUSIONS

In the case of cut-based penetration measurements, differences in penetrations were found not only between two identical respirators, but as well between two filters from the same piece of respirator. The real MPPS was found to be between 30 and 60 nm and corresponding maximum penetration between 0.05 and 20 % for all cut-based FFRs (see Tab. 2 and Fig. 2). In the case of manikin-based penetration measurements, the real MPPS was found to be between 25 and 65 nm and the corresponding maximum penetration between 0.09 and 18 % (see Tab. 2 and Fig. 3). Detailed tests revealed that penetration levels increased when the respirator was not sealed around the face of the manikin and reached up to ~50% so the real protection level provided by these filtering facepieces may be even lower if the respirator does not have a perfect fit.

Comparing the two measurement methods, the cut-based measurements in the filter holder and the manikin-based measurements of respirators in the experimental chamber are in good agreement and a significant correlation of $R^2=0.90$ was obtained. Generally, for almost all of the tested FFRs the penetration measured on cut piece of filtration material exhibited lower values than in the case of the whole FFR measured on the manikin face. This could be given by several facts. First, the cut-based filter measurements (with effective diameter 42.54 mm and corresponding effective filter area 14.27 cm²) were challenged with the flow of 9 lpm with corresponding face velocity equal to 10.56 cm/s, which is equivalent to 95 lpm aerosol flow at assumed 150 cm² of effective filter area for the respirator in the case of manikin-based measurements. During the manikin-based measurements we used 95 lpm aerosol flow at assumed uniform 150 cm² of effective filter area for all the respirators which in reality may vary from respirator to respirator as well as the respirator style (flat fold or cup shaped, with/without exhaling valve) and this could cause the discrepancy in the percentage penetration results.

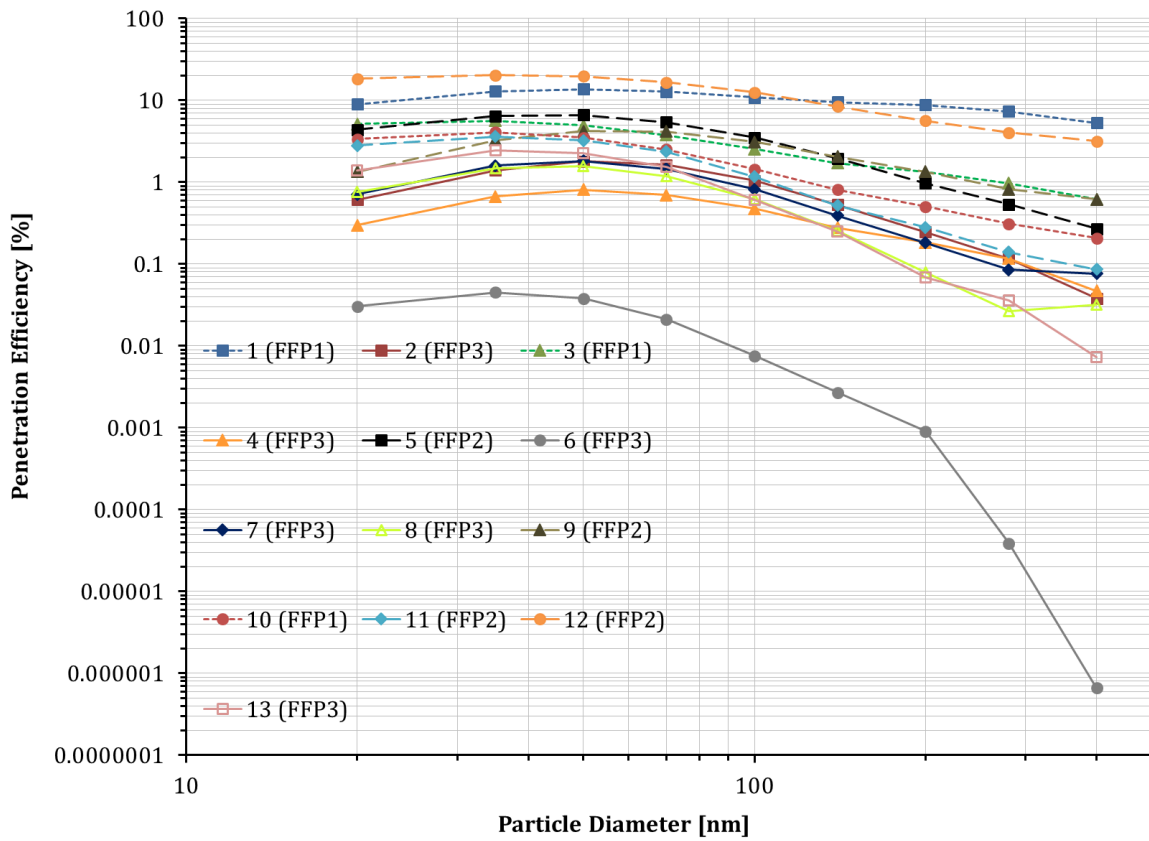


Fig. 2: Average size-resolved penetration of FFRs for cut-based measurement method.

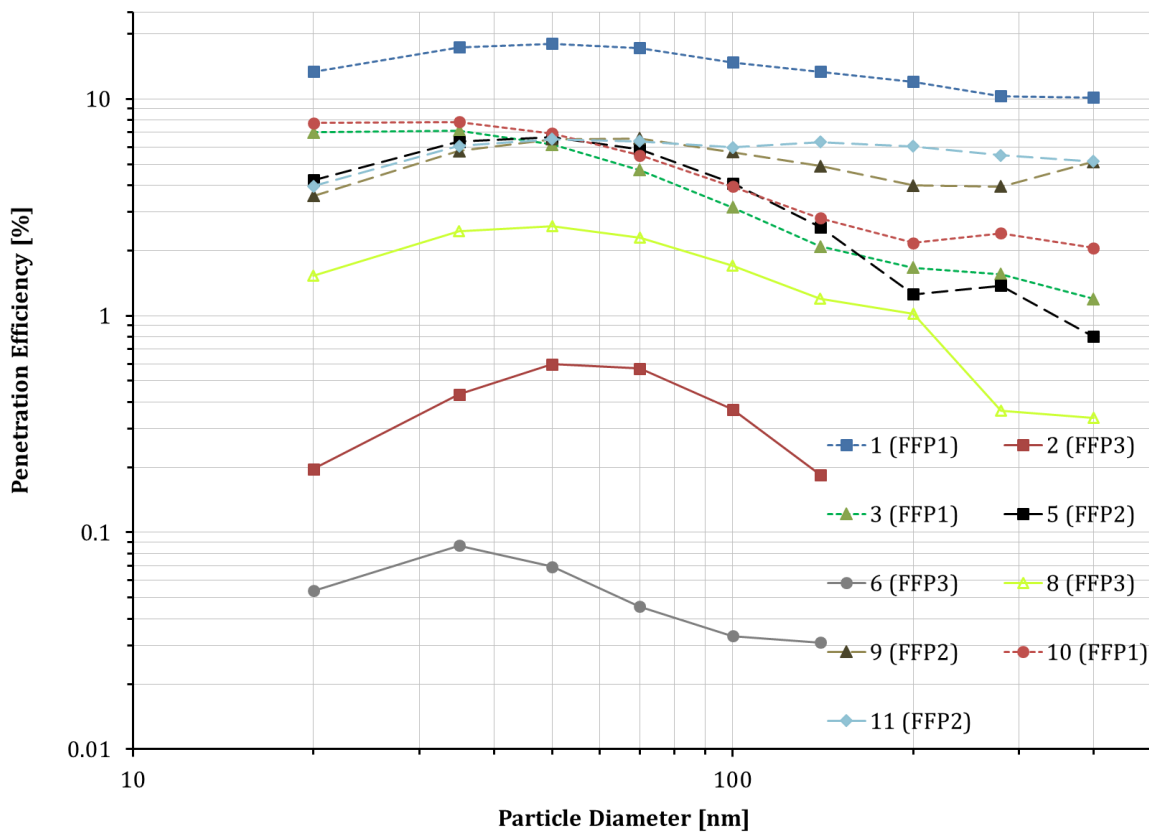


Fig. 3: Average size-resolved penetration of FFRs for manikin-based measurement method.

Tab. 2: Results obtained from size-resolved penetration measurements using both methods - cut-based and manikin-based size resolved penetration; grayed FFRs were used for both methods.

FFR test number	Cut-based penetration		Manikin-based penetration	
	MPPS [nm]	Pressure drop [kPa]	MPPS [nm]	Pressure drop [kPa]
1	57.8	0.07	52.8	0.07
2	52.4	0.15	54.7	0.12
3	28.1	0.07	25.0	0.08
4	43.3	0.21		
5	42.5	0.11	44.4	0.12
6	36.7	0.23	36.0	0.15
7	46.5	0.15		
8	43.8	0.21	48.1	0.17
9	58.7	0.18	64.4	0.15
10	32.5	0.08	26.5	0.06
11	32.7	0.12	43.0	0.10
12	40.4	0.04		
13	38.8	0.19		

Second, during the filter measurements the homogeneity of the material was determined by measuring four filters cut out from two identical FFRs and the results suggest rather non-homogenous distribution of the filtering material in some respirators. And this inhomogeneity within the FFR could cause some shortcuts for the particles penetrating the material of the respirator thus enhancing the measured penetration.

Furthermore, the results obtained during this work show that the standard filter testing methods are based on misleading assumption possibly leading to overestimating of the FFR performance (taking into account the suggested MPPS at 200 - 300 nm by EU norms compared to real ones - all bellow 100 nm and use of polydisperse versus monodisperse aerosol). Therefore, such a study could serve also as a basis for improvements in the filtration 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. VF2011201513 and by the European Union 7th framework program HEXACOMM FP7/2007-2013 under grant agreement N° 315760. The authors would like to express their thanks the National Institute for Nuclear, Chemical and Biological Protection, v.v.i., Czech Republic for providing the test chamber for purposes of this study.

REFERENCES

- BS EN (2008). EN 13274-7:2008 - Respiratory protective devices - Methods for test - Part 7: determination of particle filter penetration. London, UK: BSI British Standards, ISBN 978-0-580-58578-4.
- Chen S.-C., Wang J., Bahk Y.K., Fissan H., Pui D.Y.H., Carbon nanotube penetration through fiberglass and electret respirator filter and nuclepore filter media: Experiments and models. *Aerosol Sci. Technol.*, 48 (10), 997-1008, (2014).
- Endo M., Strano M.S., Ajayan P.M., Potential applications of carbon nanotubes. *Topics in Applied Physics*, 111, 13-62, (2008).
- Flanagan M.E., Seixas N., Majar M., Camp J., Morgan M., Silica dust exposures during selected construction activities. *American Industrial Hygiene Association Journal*, 64 (3), 319-328, (2003).
- Vrins E., Hofschreuder P., A field study on the dust emission by coal dumping from a conveyor. *Journal of Aerosol Sci.*, 19, 1385-1387, (1988).
- Wang J., Kim S.C., Pui D.Y.H., Measurement of multi-wall carbon nanotube penetration through a screen filter and single-fiber analysis. *Journal of Nanoparticle Research*, 13 (10), 4565-4573, (2011).
- Zíková N., Ondráček J., Ždímal V.: Size-resolved Penetration Through High-Efficiency Filter Media Typically Used for Aerosol Sampling. *Aerosol Sci. Technol.*, 49(4), 239-249 (2015).