

SBORNÍK KONFERENCE

12.-13. listopadu 2009, Čejkovice

Vydala Česká aerosolová společnost

ISBN 978-80-86186-20-7

OBSAH

| | |
|--|----|
| J.Smolík: Úvod | 7 |
| L. Ondráčková, J. Ondráček, L. Andělová, J. Smolík: Koncentrace aerosolu v Barokním knihovním sále Národní knihovny | 9 |
| D. Řimnáčová, T. Borsós, V. Ždímal, I. Salma, J. Schwarz, J. Smolík: Comparison of ultrafine atmospheric aerosols in Prague and Budapest | 11 |
| P. Mikuška, M. Vojtěšek, K. Křůmal, Z. Večeřa: Studium atmosférického aerosolu V Brně a Šlapanicích | 15 |
| K. Křůmal, P. Mikuška, M. Vojtěšek, Z. Večeřa: Analýza organických markerů ze spalování biomasy | 17 |
| P. Vodička, J. Schwarz, J. Smolík: Analýza organického a elementárního uhlíku v aerosolech: Křižovatka vs. Zástavba | 19 |
| M. Vojtěšek, P. Mikuška, R. Ličbinský, V. Adamec, K. Křůmal: koncentrace prvků v atmosférickém aerosolu a v pouličním prachu v Brně a v Ostravě | 23 |
| P. Moravec, J. Smolík, J. Schwarz, I. Ševčíková, J. Kukutschova, V. Tomášek: Sampling and characterization of airborne particles from car brakes testing | 25 |
| M. Vojtíšek: Dynamické měření výfukových emisí pevných částic ze spalovacích motorů za reálného provozu přenosu aparaturou a jeho využití pro hodnocení dopadu legislativních opatření. | 31 |
| M.Grégr, J. Hovorka: Síťová měření PM ₁ a PM ₁₀ v mikroměřítku | 37 |
| J. Huzlík, R. Ličbinský, V. Adamec: Vliv meteorologických podmínek na koncentrace PM _{2,5} v městských lokalitách | 39 |
| J. Hemerka, M. Braniš, P. Vybíral: Vývoj cyklónu jako třídiče PM _{2,5} pro měření emisí tuhých částic | 45 |
| M. Braniš, J. Větvíčka: The effect of air pollution and climatic factors on the elite athletes performance: PM ₁₀ , temperature, relative humidity during the summer olympic games in Beijing, China | 51 |
| M. Roeselová, B. Minofar, A. Obiesan: Toward understanding heterogeneous atmospheric chemistry of alkyl halides: molecular simulations alkyl halides at the airwater interface | 57 |
| E. Kovářová, V. Ždímal: Depozice inhalantů v dýchacím ústrojí člověka | 59 |
| J. Jedelský, F. Lízal, M. Jícha: Aerosol transport in realistic human airway model | 61 |
| Z. Kožíšek, P. Demo, A. Sveshnikov: Critical supersaturations in small volumes | 67 |
| V. Ždímal, H. Uchtmann, D. Brus: Srovnávací studie měření rychlostí homogenní nukleace vody ve statických difúzních komorách | 69 |

| | |
|--|----|
| V. V. Levdansky, J. Smolík, P. Moravec: Size effect in phase transitions in aerosol systems with nanoscale particles (clusters) | 73 |
| V. V. Levdansky, J. Smolík, P. Moravec: Size effect in coalescence of nanoscale particles | 75 |

ECM ECO Monitoring

Vážené kolegyně, vážení kolegové,

letošní desátá konference České aerosolové společnosti je podruhé pořádána na Moravě, a to tentokrát v Čejkovicích. Občas se mě kolegové ptají, zde je to desátá konference nebo devátá a zda do tohoto počtu zahrnujeme i Finsko-české aerosolové symposium pořádané v roce 2006 ve Finsku jako součást aerosolového symposia NOSA 2006. Myslím si, že to není podstatné (loňskou jsme už stejně označili jako devátou). Podstatné je, že v letošním roce máme již desáté výročí založení naší společnosti. Toto výročí jsme tak trochu oslavili pořádáním 18. mezinárodní konference o nukleaci a atmosférických aerosolech (18th International Conference on Nucleation and Atmospheric Aerosols), která se konala po čtyřiceti letech opět v Praze. Tradiční byla i dobrá účast členů společnosti na Evropské aerosolové konferenci EAC 2009, pořádané letos v Karlsruhe v Německu. Foto členů a přátel přikládám.

Závěrem bych rád poděkoval firmě ECM ECO MONITORING, spol. s r.o., která již tradičně naši konferenci sponzoruje, a dále kolegům z Brna, kteří se ujali organizování naší letošní konference.

Praha 2. 11. 2009 Jiří Smolík

předseda ČAS



KONCENTRACE AEROSOLU V BAROKNÍM KNIHOVNÍM SÁLE NÁRODNÍ KNIHOVNY

L. ONDRÁČKOVÁ, J. ONDRÁČEK, L. ANDĚLOVÁ, J. SMOLÍK

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

Klíčová slova: vnitřní prostředí, hmotnostní a početní koncentrace aerosolu, hmotnostní a početní velikostní distribuce

ÚVOD

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

Cílem této práce bylo zjistit jaká je koncentrace a velikost částic aerosolu v Barokním sále, jaké je jeho chemické složení a na základě těchto údajů stanovit možné zdroje částic.

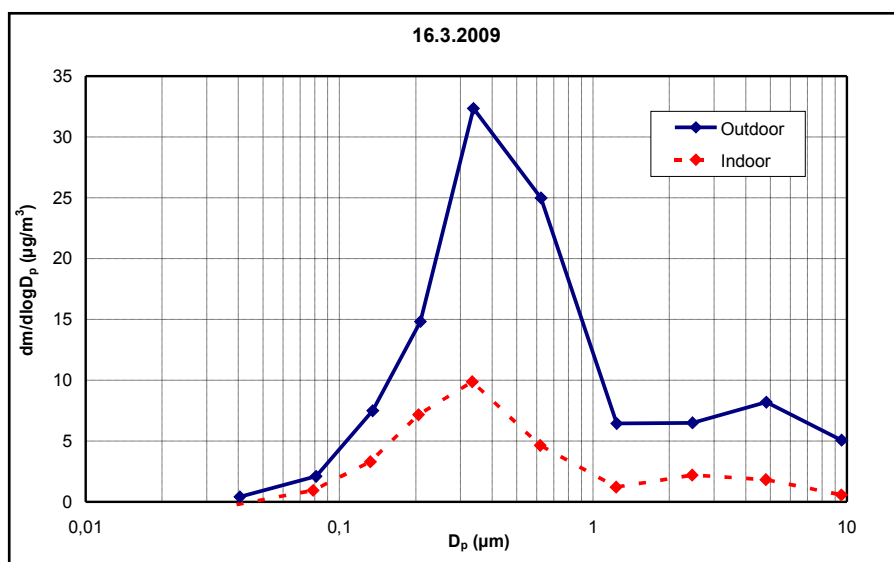
MĚŘENÍ

Měřicí kampaň probíhala kontinuálně v období 9. – 17. března 2009. Početní a hmotnostní distribuce i koncentrace TSP byla měřena ve vnitřní i venkovní prostředí. Početní velikostní distribuce byla měřena pomocí SMPS 3936 a APS 3321 (TSI, USA), přepínání mezi vnitřním a venkovním prostředím bylo zajištěno pomocí elektricky ovládaných ventilů. Pro zjištění hmotnostních velikostních distribucí byly použity dva Bernerovy impaktory. Částice byly v impaktorech zachytávány na polykarbonátové folie. Po navzorkování byly na foliích zjišťovány koncentrace iontů pomocí IC a prvků pomocí metody PIXE. Koncentrace TSP byly měřeny pomocí dvou pump s nastavitelným průtokem, na které byly napojeny držáky filtrů. Pro zachycení TSP byly použity křemenné filtry, na kterých byla po skončení kampaně stanovována koncentrace EC/OC a ionty pomocí IC. Pomocí přístroje PS32 (Sensotron, Polsko) byla uvnitř Barokního sálu měřena koncentrace CO₂, teplota a relativní vlhkost. Přístroje byly umístěny na jednom z parapetů, který se nacházel na jedné z bočních stěn Barokního sálu. Perioda vzorkování pro SMPS a APS byla 5 minut. Průběh venkovní teploty a relativní vlhkosti byl získán z dat ČHMÚ (nám. Republiky).

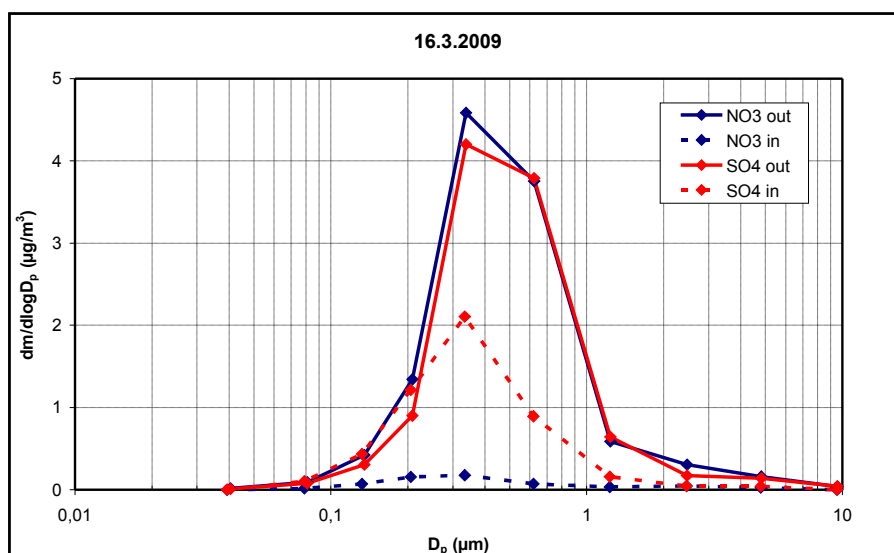
Prohlídky historických prostor probíhaly ve dnech pondělí-čtvrtek od 10 do 19 hodin se začátkem každou hodinu a ve dnech pátek-neděle rovněž od 10 do 19 hodin se začátkem každou půlhodinu.

VÝSLEDKY

V rámci této práce byla zjištěna početní a hmotnostní velikostní distribuce aerosolu a koncentrace TSP uvnitř Barokního sálu i venku. Početní velikostní distribuce byla měřena pomocí SMPS a APS v rozmezí velikostí 14 nm – 20 μm. Hmotnostní velikostní distribuce byly měřeny pomocí Bernerova impaktoru v rozmezí 0,04 -10 μm. Porovnání hmotnostních velikostních distribucí naměřených uvnitř a venku je ukázáno na obr. 1. Vybrané výsledky z iontové chromatografie jsou znázorněny na obr. 2.



Obr. 1: Porovnání hmotnostních velikostních distribucí naměřených uvnitř a venku.



Obr. 2: Porovnání hmotnostních velikostních distribucí aniontů naměřených uvnitř a venku.

PODĚKOVÁNÍ

Tato práce byla provedena za finanční podpory projektu OC09049 uděleném Ministerstvem mládeže, tělovýchovy a sportu.

LITERATURA

- Bioletti, R. a Goodhue, R. (2008) Study of Old Library Dust, Trinity College Dublin, *Proc. 8th Indoor Air Quality 2008 Meeting, 17th-19th April 2008, Vienna, Austria*.
- Hallet, K., Brimblecombe, P., Lloyd, H. a Thickett, D. (2008) A New Particulate Deposition Monitor: Investigating the Synergetic Effects of RH and Dust, *Proc. 8th Indoor Air Quality 2008 Meeting, 17th-19th April 2008, Vienna, Austria*.
- Nazaroff, W. W., Salmon, L. G. a Cass, G. R. (1990) Concentration and Fate of Airborne Particles in Museums, *Environ. Sci. Technol.* **24**, 66-77.
- Nazaroff, W. W., Ligocki, M. P., Salmon, L. G., Cass, G. R., Fall, T., Jones, M. C., Liu, H.I.H., Ma, T. (1993) *Airborne Particles in Museums*. Research in Conservation 6. Marina del Rey, CA: Getty Conservation Institute.

COMPARISON OF ULTRAFINE ATMOSPHERIC AEROSOLS IN PRAGUE AND BUDAPEST

D. ŘIMNÁČOVÁ¹, T. BORSÓS², V. ŽDÍMAL¹, I. SALMA², J. SCHWARZ¹, J. SMOLÍK¹

¹Institute of Chemical Process Fundamentals of the ASCR v.v.i., Rozvojová 2,
165 02, Prague 6 - Suchdol, Czech Republic

²Eötvös University, Institute of Chemistry, Pázmány sétány 1/A,
1117, Budapest XI. - Lágymányos, Hungary

Keywords: Atmospheric Aerosols, Measurement, Particle Size Distribution,
Particle Formation, Site comparison

INTRODUCTION

During last years many measurements were performed on atmospheric aerosols at various conditions concerning sites (clean, marine, urban, etc.) or seasons (cold, warm or transition). Many short-term campaigns were carried out at various locations aimed at finding conditions which affect the aerosol dynamics and formation of new aerosol particles. Extensive measurements were done in clean areas, for example at the Finish boreal forest site in Hyytiälä (Kulmala, 2004). There were found low concentrations of primary aerosols emitted into the atmosphere. Nevertheless, enhanced concentrations of secondary aerosols were detected, formed by reactions of organic compounds with ambient ozone (Bonn and Lawrence, 2005). Other surveys reported results from highly polluted sites, like New Delhi in India (Mönkkönen, 2005); these studies indicated very high concentrations of both secondary and primary aerosols caused by anthropogenic activities.

Formation of new aerosol particles (often called „nucleation event”) influences particle concentrations, the particle size distributions and also the ability of particles to serve as cloud condensation nuclei. The process takes place all over the world and may have significant consequences for climate. Nucleation is not limited to clean atmosphere or narrow regions. Some studies showed that nucleation events occur frequently also in urban or polluted areas (Stanier et al., 2004 and Kulmala et al., 2005). It has been observed on large scales. Despite many experimental and modeling efforts, it remains difficult to define conditions leading to formation of new aerosol particles in a specific environment.

MEASUREMENT

In this work we report results from a comparison of continuous atmospheric aerosol measurements at two European capital cities, Prague and Budapest.

The suburban background site in Prague – Suchdol (Czech Republic) is located inside the Suchdol campus of the Academy of Sciences of the Czech Republic. SW winds prevailed at the sampling location, so air masses were coming mostly from western suburbs of Prague and not across the city centre. The long-term atmospheric aerosol sampling at this site started in November 2007. The measurement consists of synchronous sampling by two aerosol spectrometers, an SMPS (3034, TSI Inc.) and an APS (3321, TSI Inc.). These instruments together cover the size range of particles from 10 nm to about 10 µm, and take samples with a time resolution of five minutes.

The urban site in Budapest (Hungary) is located at the building of the Eötvös University in central Budapest, near the river Danube. The wind usually blew from the city centre (N), and left the town southwards along the river. Here the long-term atmospheric aerosol measurement started at November 2008. The flow switching DMPS (Aalto et al., 2001) has been deployed in the mobility diameter range from 6 nm to 1 µm, measuring with a time resolution of about 10 minutes. The DMPS consisted of

28 cm long Hauke-DMA provided with Nafion driers, ^{241}Am neutralizer, sensors for temperature, relative humidity, pressure and air flow rates, and a CPC (TSI 3775).

Data measured by both systems have been compared in the time period from November 1, 2008 until August 31, 2009. The particle size distributions were compared in the size range from 10 nm to 1 μm . Besides monitoring the dynamics of particle size distributions and evaluating their major features like average concentrations and grand average size distributions, this study focused on situations when we found elevated concentrations of particles smaller than 25 nm. Some of these situations corresponded to new particle formation events.

Basic meteorological data (ambient temperature, pressure, relative humidity, wind direction and speed, global radiation etc.) were recorded together with concentrations of gaseous pollutants (NO , NO_2 , NO_x , O_3 , SO_2) and PM_{10} using weather stations. The station in Prague was operated by the Czech Hydrometeorological Institute, the station in Budapest was run by the Urban Climatological Station of the Hungarian Meteorological Service at the Eötvös University.

RESULTS

From the series of particle number size distributions, total average particle number concentrations were calculated. These average particle number concentrations were found to be $6,8 \times 10^3$ particles/ cm^3 in Prague, and $1,3 \times 10^4$ particles/ cm^3 in Budapest. The size distributions were mostly bimodal with the mode located either in the Aitken (25–100 nm) or in the accumulation mode range (> 100 nm). When new particle formation started in the atmosphere, the nucleation mode (< 25 nm) appeared growing from the lowest detectable sizes upwards. Temporal evolution of changes in the nucleation, Aitken and accumulation modes are utilized for classification of the atmospheric processes and for the identification of nucleation events.

Each day was classified into groups (scheme on the Fig. 1) referred as banana event (Class I), apple event (Class II), non event, undefined or missing data. Occurrence frequencies were calculated.

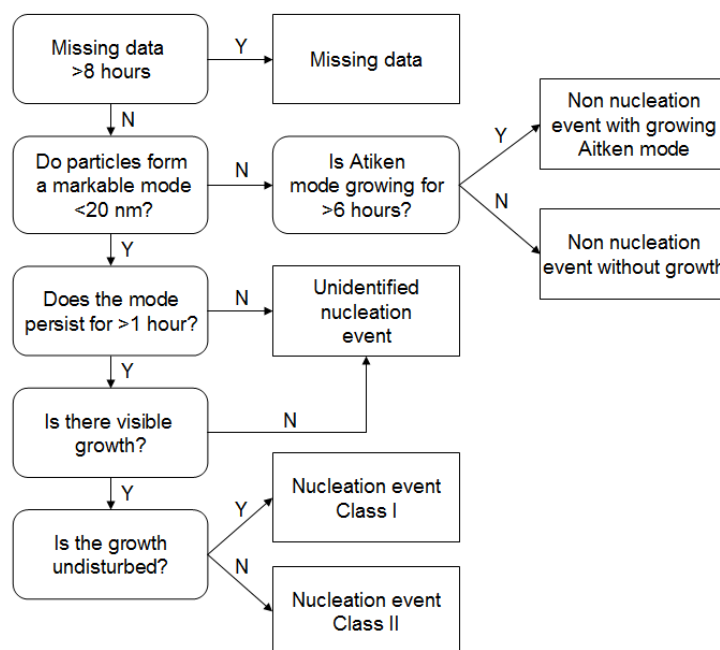


Figure 1: Event classification scheme

New particle formation events were observed with variable frequencies (from 1 a month in winter to 5 events a week in spring), with monthly frequency maxima of 31% in Prague and 33% in Budapest occurring in the warmer period of the year, and with a minimum of 4% during the colder period in both cities. For example, 13 nucleation events were observed in Prague and 17 in Budapest during April 2009. Coincident days, when nucleations started in both cities, were identified and compared. Backward trajectories were also calculated.

Typical conditions when a nucleation event has been observed in Prague can be summarized this way: Before the event started, the concentration of ultrafine particles and their surface decreased, and, at the same time, relative humidity decreased to 25–40%. During these events, wind usually blew from the northern sector.

Budapest: Nucleation events mainly occurred consecutively each day on successive clean days. Seasonal variations in frequencies and concentrations are summarized in Table 1. Nucleation events occurred least often in winter, while they were most abundant in spring. Most of the undefined days were found in spring and summer, when the global radiation is the highest causing secondary aerosol formation as a result of in situ photochemical reactions.

The average number concentrations of particles are about twice lower in Prague, than in Budapest. While the average concentrations measured in Prague seemingly don't depend on season; a weak seasonal trend has been observed in Budapest with higher concentrations during cold seasons. The higher concentrations are probably caused by local combustion sources.

Table 1: Seasonal variations of frequencies and concentrations

| | Autumn* | | Winter | | Spring | | Summer | |
|---|---------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| | Pr | Bu | Pr | Bu | Pr | Bu | Pr | Bu |
| Measurement days | 30 | 28 | 90 | 90 | 92 | 92 | 92 | 86 |
| Nucleation | 0.14 | 0.14 | 0.09 | 0.04 | 0.31 | 0.37 | 0.30 | 0.23 |
| Non event | 0.83 | 0.75 | 0.9 | 0.88 | 0.52 | 0.50 | 0.51 | 0.65 |
| Undefined | 0.03 | 0.00 | 0.00 | 0.06 | 0.14 | 0.13 | 0.15 | 0.12 |
| Missing data | 0.03 | 0.11 | 0.16 | 0.02 | 0.02 | 0.01 | 0.11 | 0.05 |
| Mean concentration [cm^{-3}] | 6,300 | 14,700 | 6,700 | 13,800 | 7,200 | 12,400 | 7,200 | 11,800 |

*November 2008

ACKNOWLEDGEMENT

We thank for the support by a grant MF CZ 0049 from Norway through the Norwegian Financial Mechanism (Improvement of the assessment methods of ambient air pollution loads of PM10 in the Czech Republic) and the Hungarian Scientific Research Fund (contract K61193) for the financial support.

REFERENCES

- Aalto, P. et al.: (2001), Physical characterization of aerosol particles during nucleation events, *Tellus*, **53B**, 344-358
- Bonn B. and Lawrence M.G.: (2005), Influence of biogenic secondary organic aerosol formation approaches on atmospheric chemistry, *J. of Atmospheric Chemistry* **51**, Issue 3, 235-270

Kulmala M. et al.: (2005), On the growth of nucleation mode particles: source rates of condensable vapor in polluted and clean environments, *Atmos. Chem. Phys.* **5**, 409-416

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

Mönkkönen J.P.: (2005) Observation of Urban Aerosol in India, PhD thesis, University of Helsinki

Stanier C.O., Khlystov A.Y. and Pandis S.N.: (2004), Nucleation events during the Pittsburgh Air Quality Study: Description and relation to key meteorological, gas phase and aerosol parameters, *Aerosol Sci. Tech.*, **38 (S1)**, 253-264

STUDIUM ATMOSFÉRICKÉHO AEROSOLU V BRNĚ A ŠLAPANICÍCH

P. MIKUŠKA¹, M. VOJTĚŠEK^{1,3}, K. KŘŮMAL^{1,2}, Z. VEČEŘA¹

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

² Fakulta Chemická, Vysoké Učení Technické, Purkyňova 118, 612 00 Brno

³ Přírodovědecká fakulta, Masarykova Univerzita, Kotlářská 2, 602 00 Brno

Klíčová slova: atmosférický aerosol, PM₁, prvky, ionty, identifikace zdrojů

ÚVOD

Atmosférické aerosoly hrají důležitou roli v mnoha oblastech životního prostředí, např. vliv na zemské klima změnou radiační rovnováhy v atmosféře, příspěvek k okyselení a eutrofizaci půd a vodních zdrojů, podíl na produkci smogu, účast na snížení viditelnosti (Seinfeld a Pandis, 1998). Epidemiologické studie indikují pozitivní asociaci mezi koncentrací aerosolů a škodlivými vlivy aerosolů na zdraví člověka (Dockery et al, 1993; Pope et al, 1995). Toxicita aerosolů nespočívá jen v jejich mechanických vlastnostech, ale i v obsahu řady rizikových organických a anorganických polutantů, které se na ně vážou. Analýza chemického složení aerosolů tak hraje důležitou roli při zpětné identifikaci příspěvků významných emisních zdrojů aerosolů.

Předložený příspěvek se zabývá srovnáním chemického složení atmosférických aerosolů (frakce PM₁) a identifikací jejich původu ve velkém (Brno) a malém městě (Šlapanice).

METODY

Aerosolové částice ve frakci PM₁ byly vzorkovány 24 hodin pomocí velkoobjemového vzorkovače (DHA-80, Digitel, 30 m³/h) na nitrátcelulóзовé filtry (porozita 3 μm, průměr 150 mm, Sartorius). Paralelně byly aerosoly (frakce PM₁) vzorkovány nízkoobjemovým vzorkovačem (1 m³/h) na teflonové filtry (typ Zefluor, porozita 1 μm, průměr 47 mm, PALL). Vzorkování probíhalo v zimním (leden 2009) a letním (srpen 2009) období v Brně a ve Šlapanicích. Odběr atmosférických aerosolů ve Šlapanicích probíhal na zahradě rodinného domu zhruba uprostřed města. Aerosoly v Brně byly vzorkovány na Ústavu analytické chemie na ulici Veveří 97, odběrová aparatura byla umístěna na balkóně v 1. patře směrem k ulici Veveří. Paralelně byly na obou lokalitách měřeny základní meteorologické parametry (teplota, vlhkost, rychlost a směr větru).

Hmotnostní koncentrace aerosolů byla zjištěna gravimetricky na základě rozdílu hmotnosti filtrů před a po expozici. Exponované nitrátcelulóзовé filtry byly rozloženy v kyselině dusičné využitím mikrovlnného rozkladu (UniClever, Plazmatronika, Polsko) a extrakt byl analyzován na obsah 15 prvků metodou ICP-MS (Agilent, Japonsko). Exponované teflonové filtry byly extrahovány deionizovanou vodou a extrakt byl analyzován na obsah ve vodě rozpustných iontů pomocí iontové chromatografie (anionty) a kapilární elektroforézy (kationty).

VÝSLEDKY A DISKUSE

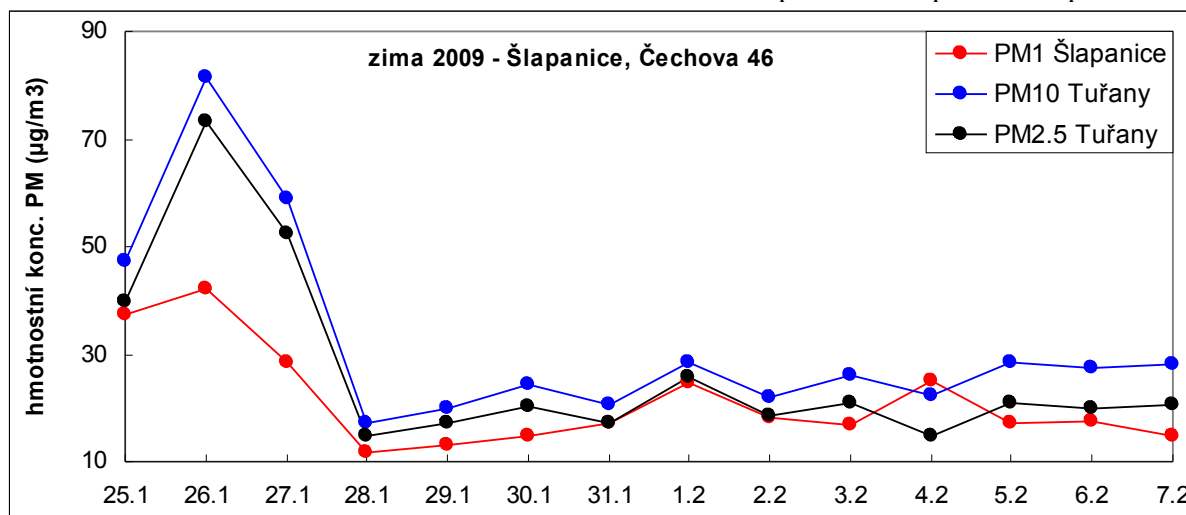
Šlapanice, malé město s cca 6 tisíci obyvatel, leží necelé 3 kilometry jihovýchodně od Brna. Nejbližší stanicí ČHMÚ s pravidelným měřením koncentrace aerosolových částic je stanice Brno-Tuřany ve vzdálenosti cca 2,6 km, klasifikovaná jako pozad'ová předměstská stanice Brna. Mezi hlavní zdroje znečištění vzduchu ve Šlapanicích patří místní doprava, lokální topeniště, místní průmysl (cihelna Tondach, KOVO, ...) a dálkový transport polutantů z Brna a okolí (např. dálnice D1, cementárna Mokrá, ...).

Brno, 2. největší město v ČR a největší město na Moravě s cca 370 tis. obyvateli, leží v kotlině na řece Svatce a Svitavě. Ke znečištění vzduchu v oblasti ÚIACH přispívají různé zdroje – místní doprava po

ulici Veverí (cca 20 tis. automobilů za den; tramvajová doprava), lokální topeniště v blízkých rodinných domech a transport polutantů z jiných částí Brna.

Obr. 1 znázorňuje hmotnostní koncentrace aerosolů ve frakci PM1 v průběhu kampaně ve Šlapanicích, pro porovnání jsou uvedeny koncentrace aerosolů ve frakcích PM2.5 a PM10 z měřicí stanice ČHMÚ Brno-Tuřany. Chod koncentrací aerosolů ve všech frakcích vykazuje podobný trend.

Obrázek 1: Hmotnostní koncentrace aerosolů ve frakci PM1 v průběhu kampaně ve Šlapanicích



Filtry se zachycenými částicemi aerosolů ve frakci PM1 byly analyzovány na obsah 15 prvků (Zn, Cu, Sb, Mn, Ni, V, Fe, Pb, Cd, Ba, As, K, Ca, Al, Pd/Cr) a na obsah iontů (dusičnan, síran, dusitan, chlorid, fluorid, šťavelan, Na⁺, K⁺, NH₄⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, ...). Detailní výsledky analýz budou prezentovány během přednášky. Analýza organických sloučenin je předmětem jiné prezentace.

Během přednášky budou prezentovány výsledky analýz vzorků aerosolů ze zimní i letní kampaně 2009.

ZÁVĚR

Hmotnostní koncentrace aerosolů ve frakci PM1 byly ve Šlapanicích v průběhu zimní i letní kampaně vyšší než v Brně. Koncentrace prvků a iontů vázaných na aerosoly frakce PM1 byly v zimním období ve Šlapanicích vyšší než v Brně, koncentrace v letním období jsou srovnatelné na obou lokalitách.

PODĚKOVÁNÍ

Tato práce byla podporována grantem Ministerstva životního prostředí SP/1a3/148/08 a výzkumným záměrem Ústavu analytické chemie AV ČR, v.v.i., AV0 Z40310501.

LITERATURA

- Seinfeld J.H. and Pandis S. N., (1998). Atmospheric chemistry and Physics, John Willey and Sons, New York.
- Dockery D.W., Pope III C.A., Xu X., Spengler J.D., Ware J H., Fay M E., Ferris Jr., B G., Speizer F.E. (1993), *New England Journal of Medicine*, **329**, 1753-1759.
- Pope III C.A., Dockery D.W., Schwartz J. (1995), *Inhalation Toxicology*, **7**, 1-18.

ANALÝZA ORGANICKÝCH MARKERŮ ZE SPALOVÁNÍ BIOMASY

K. KRŮMAL^{1,2}, P. MIKUŠKA¹, M. VOJTĚŠEK^{1,3}, Z. VEČEŘA¹

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

² Fakulta Chemická, Vysoké Učení Technické, Purkyňova 118, 612 00 Brno

³ Přírodovědecká fakulta, Masarykova Univerzita, Kotlářská 2, 602 00 Brno

Klíčová slova: spalování biomasy, marker, PM2.5, PM1

ÚVOD

V atmosféře se nachází mnoho organických sloučenin vázaných na aerosolové částice produkovaných z nejrůznějších zdrojů. Pro identifikaci zdrojů aerosolů je nutné z těchto organických sloučenin vybrat takové, které jednoznačně daný zdroj určují – molekulové markery.

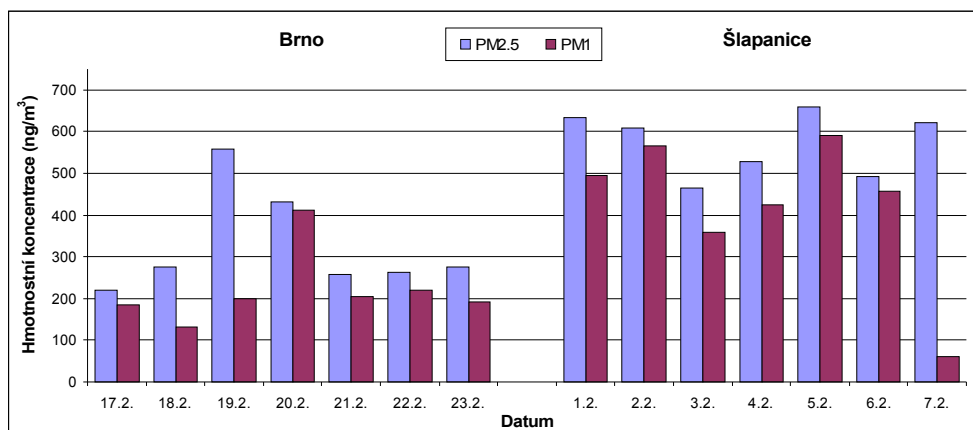
Jedním ze zdrojů aerosolových částic je spalování biomasy. Biomasa obsahuje převážně celulosu a hemicelulosu. Při jejich spalování vznikají anhydridy monosacharidů – levoglukosan, mannosan a galaktosan (Simoneit a kol., 1999)

EXPERIMENTY

Aerosolové částice ve frakci PM1 a PM2.5 byly vzorkovány paralelně 24 hodin pomocí velkoobjemového vzorkovače (DHA-80, Digitel, 30 m³/h) a nízkoobjemového vzorkovače (1 m³/h) na křemenné filtry. Vzorkování probíhalo během zimy (leden 2009) a léta (srpen 2009) v Brně (370 000 obyvatel) a Šlapanicích (6 000 obyvatel). Křemenné filtry byly extrahovány dichlormethanem v ultrazvukové lázni, derivatizovány směsí MSTFA/TMCS, poté odpařeny dosucha pod dusíkem a následně rozpuštěny v hexanu. Takto připravené vzorky byly analyzovány metodou GC-MS (Zdráhal a kol., 2002).

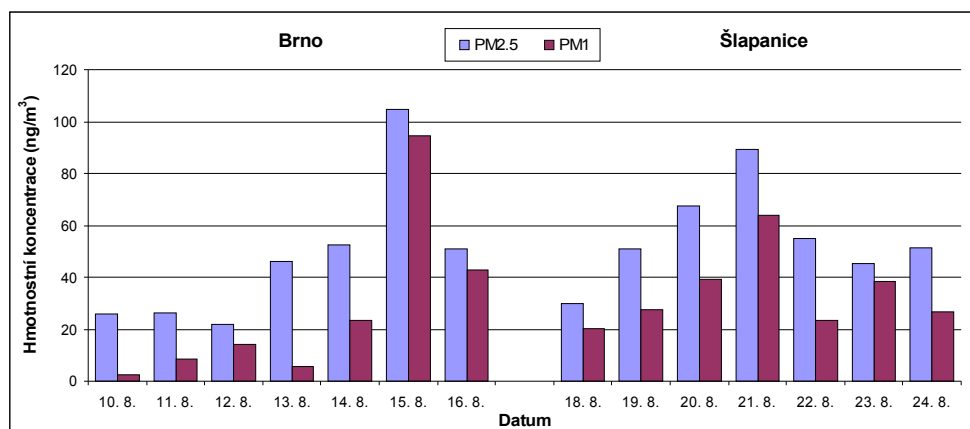
VÝSLEDKY A DISKUSE

Vzorky aerosolů ve frakci PM1 a PM2.5 byly analyzovány na obsah anhydridů monosacharidů. Nejvyšší zastoupení měl levoglukosan, následovaný mannosanem a galaktosanem. Na obrázku 1 je prezentováno srovnání koncentrací levoglukosanu ve frakci PM2.5 a PM1 v zimních vzorcích. Koncentrace levoglukosanu byly v PM2.5 4-6 krát a v PM1 5-7 krát vyšší než koncentrace mannosanu a 8-14 krát a 13-31 krát vyšší než galaktosanu. Výsledky ukazují, že levoglukosan (73 %) a mannosan (64 %) je přítomen především v PM1, zatímco galaktosan se nachází ve frakci PM1 pouze z 37 %.



Obrázek 1: Srovnání koncentrací levoglukosanu v PM2.5 a PM1 v Brně a Šlapanicích v lednu 2009.

Na obrázku 2 jsou uvedeny hmotnostní koncentrace levoglukosanu ve frakci PM_{2.5} a PM₁ z léta. Koncentrace levoglukosanu byly v PM_{2.5} 1-4 krát a v PM₁ 1-8 krát vyšší než koncentrace mannosanu a 1-5 krát a 1-18 krát vyšší než koncentrace galaktosanu. V porovnání se zimou jsou letní koncentrace levoglukosanu v průměru o 89 %, mannosanu o 74 % a galaktosanu o 57 % nižší.



Obrázek 2: Srovnání koncentrací levoglukosanu v PM_{2.5} a PM₁ v Brně a Šlapanicích v srpnu 2009.

ZÁVĚR

Z dosažených výsledků je patrné, že koncentrace anhydridů monosacharidů jsou v zimě mnohem vyšší než v létě, což potvrzuje, že jejich koncentrace v aerosolech je závislá na spalování biomasy.

PODĚKOVÁNÍ

Tato práce byla podporována grantem Ministerstva životního prostředí SP/1a3/148/08 a výzkumným záměrem Ústavu analytické chemie AV ČR, v.v.i., AV0 Z40310501.

LITERATURA

- Simoneit B.R.T., Schauer J.J., Nolte C.G, Oros D.R., Elias V.O., Fraser M.P., Rogge W.F., Cass G.R. (1999), *Atmospheric Environment*, **33**, 173-182.
- Zdráhal Z., Oliveira J., Vermeylen R., Claeys M., Maenhaut W. (2002), *Environmental Science and Technology*, **36**, 747-753.

ANALÝZA ELEMENTÁRNÍHO A ORGANICKÉHO UHLÍKU V AEROSOLECH: KŘÍŽOVATKA VS. ZÁSTAVBA

P. VODIČKA, J. SCHWARZ, J. SMOLÍK

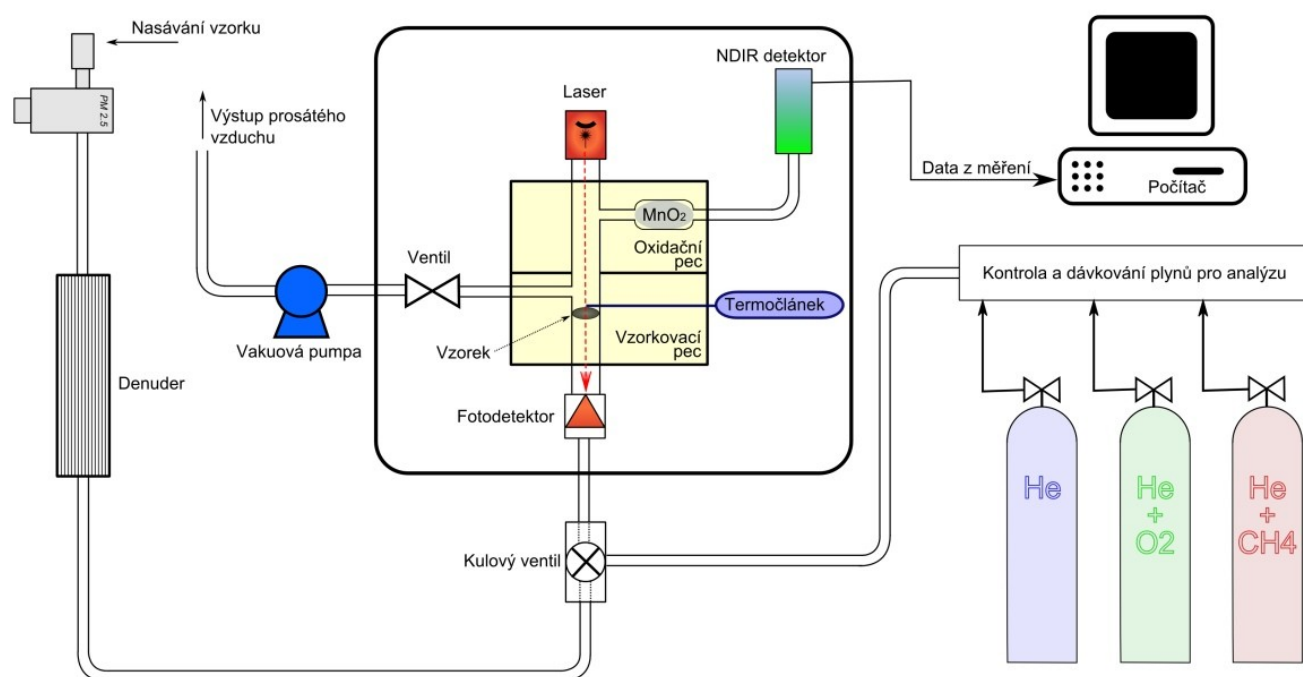
Laboratoř Chemie a Fyziky Aerosolů, Ústav chemických procesů AV ČR, v. v. i., Praha

Klíčová slova: Atmosférický aerosol, PM_{2.5}, ECOC, termo-optická analýza, elementární uhlík

ÚVOD

Uhlík je v aerosolech obsažen buď v elementární formě nebo jako organický materiál, který tvoří cca 20-70% celkové hmoty aerosolů. Vzhledem k tomu, že organický podíl reprezentuje velmi různorodou skupinu látek, lze ji považovat za nejméně prozkoumaný podíl mezi aerosoly. Komplikované složení uhlíkových sloučenin v aerosolech je také důvodem, proč je jejich analýza zjednodušována pouze na skupiny látek. Mezi základní analýzy, jejichž výstup stanoví zastoupení uhlíku a jeho sloučenin v aerosolech patří termo-optická metoda analýzy elementárního a organického uhlíku (ECOC). Při této analýze rozlišujeme dvě formy uhlíkatých aerosolů, a to elementární uhlík (EC) a organický uhlík (OC). Jejich součet identifikujeme jako celkový uhlík (TC) naměřený v dané aerosolové frakci. Způsob termo-optické analýzy uhlíku v aerosolech byl představen již v roce 1982 (Huntzicker a kol., 1982), nicméně o té doby je tato metoda neustále vyvíjena a optimalizována (Chow a kol., 2001). V rámci naší skupiny jsme pořídili dva komerčně dostupné přístroje od firmy Sunset Laboratory (<http://www.sunlab.com/>), které byly nově upraveny tak, aby vedle frakce PM_{2.5} mohly analyzovat i frakci PM₁₀ (takto upravené přístroje jsou doposud spíše výjimkou). Důležitou skutečností je, že přístroje umožňují semi-online měření v terénu s reálným hodinovým rozlišením jednotlivých odběrů vzorků – dřívější měření byla dělána spíše v dlouhodobějších časových cyklech a analyzována dodatečně v laboratoři (Schwarz a kol., 2008).

Termo-optická analýza (TOA) uhlíkatých aerosolů probíhá ve dvou hlavních krocích. Základním předpokladem je skutečnost, že organický uhlík (OC) je ze vzorku uvolňován zahříváním bez přítomnosti kyslíku, zatímco pro uvolnění elementárního uhlíku (EC) je kyslík potřeba. V prvním kroku je uvolňován OC (případně uhlíčitany jsou-li přítomny) pozvolným zahříváním vzorku k teplotám až okolo 800°C v heliové atmosféře.



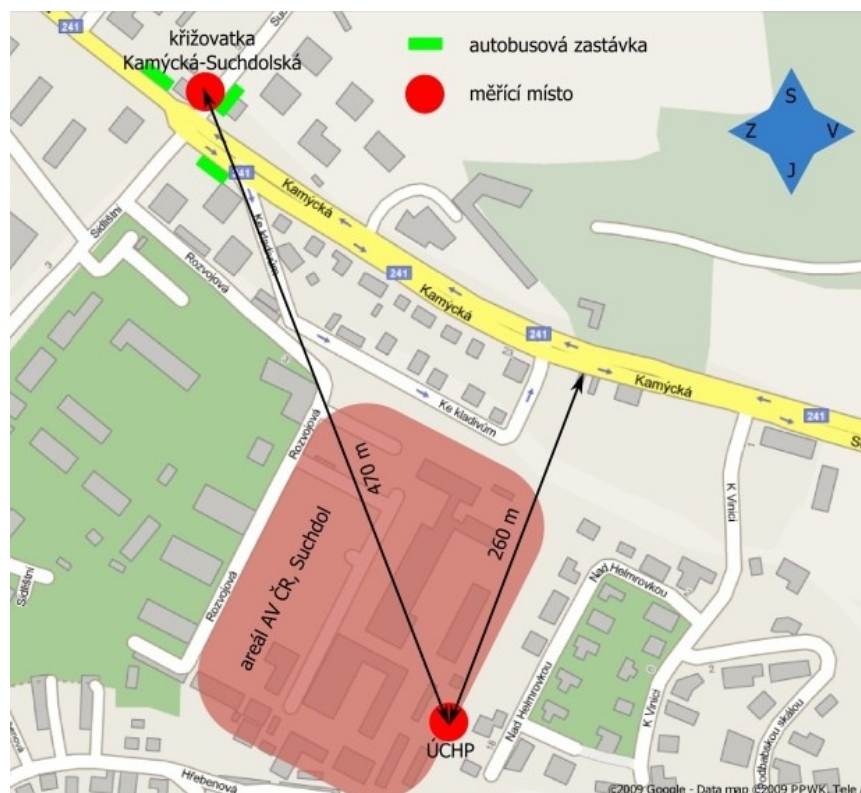
Obr. 1: Schéma systému pro analýzu ECOC

V druhé části analýzy je teplota snížena a heliová atmosféra je nahrazena směsí helia s kyslíkem (cca 2%) a poté je teplota opět zvyšována na teplotu okolo 900°C. Tím jak jsou uhlíkaté aerosoly postupným zvyšováním teploty uvolňovány z filtru, jsou následně vedeny přes lože s katalyzátorem (granulovaný MnO₂), na kterém jsou oxidační kvantitativně převedeny na CO₂. V nejnovější generaci přístrojů, kterou máme k dispozici, je detekce vznikajícího CO₂ prováděna nedisperzním infračerveným detektorem (NDIR). Organický i elementární uhlík jsou detekovány stejným způsobem. Schéma analyzátoru je názorně zobrazeno na Obr. 1.

MĚŘENÍ

V rámci projektu, jehož cílem bylo primárně získat data pro modelování vlivu brzdění aut na křižovatce, byly v roce 2009 provedeny 3 měřicí kampaně na křižovatce ulic Kamýčká-Suchdolská v okrajové části Prahy 6, Suchdole. Termíny kampaní byly následující: 12.-15.5.09, 24.-27.8.09 a 6.-9.10.09. Vedle standardních měření pomocí impaktorů, APS, SMPS atd. bylo naší laboratoří také poprvé testováno použití výše uvedeného ECOC analyzátoru. Paralelně k měření na křižovatce bylo prováděno měření v areálu ÚCHP. Stanoviště na křižovatce je umístěno u Suchdolské hlavní dopravní tepny (cca 10000 aut denně) s několika autobusovými zastávkami a přechody, takže zde motorová vozidla často přibrzdí a čekají. Emise z vozidel tak zde lze považovat za důležitý zdroj aerosolových částic. Stanoviště v areálu ÚCHP je od této dopravní tepny vzdálené přes 200 m - a je považováno za městskou pozadovou stanici. Lze předpokládat, že rozdíly v koncentracích aerosolů a jejich složek mezi křižovatkou a stanicí v ÚChP budou způsobeny převážně emisemi aut na křižovatce. Situace ohledně umístění obou měřicích míst je znázorněna na Obr.2.

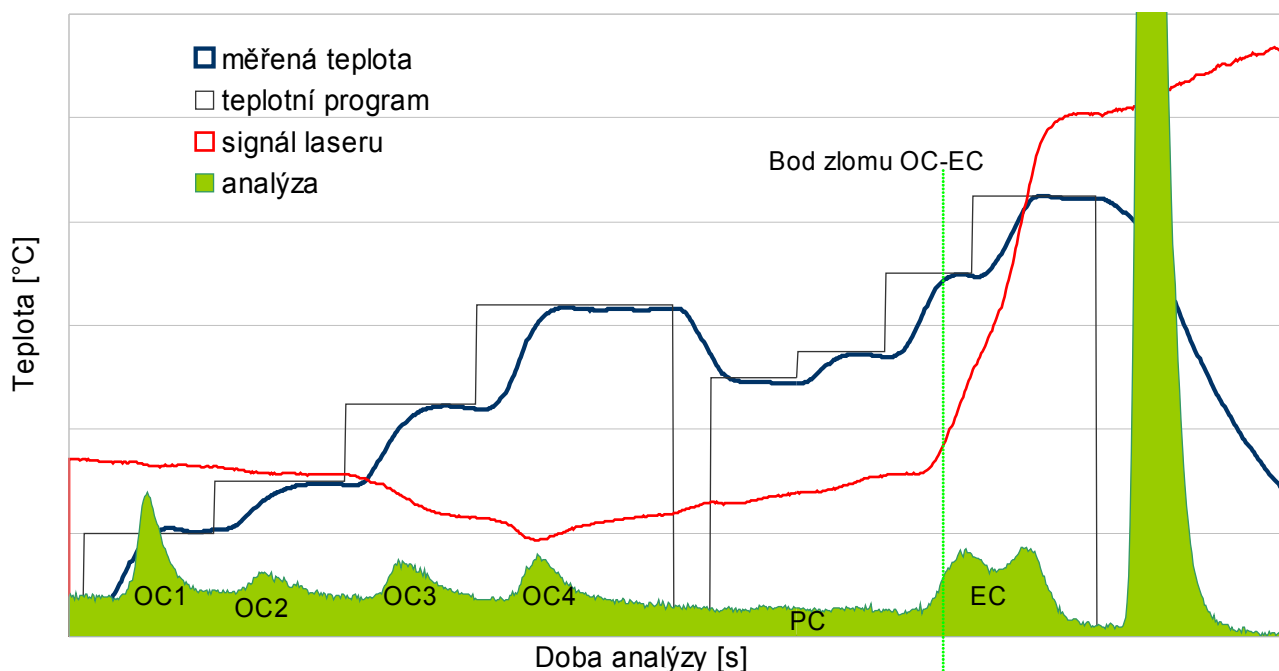
Měřicí cyklus ECOC přístroje se skládá z odběru vzorku a následné analýzy, která trvá cca 15 minut. Tyto cykly byly prováděny ve dvouhodinových intervalech (s výjimkou prvního dne během květnového měření, kdy byla prováděna hodinová měření). Jako odběrové hlavy pro frakci PM_{2,5} byly použity cyklony fy BGI (USA) při průtoku vzduchu 8 l/min. Samotná analýza byla prováděna aktuálně vyvíjeným teplotním programem EUSAAR_2 (Cavalli a kol., 2009), který byl modifikován pro účely terénního přístroje a jehož průběh je znázorněn v tabulce 1. Typický průběh analýzy je pak ukázán na Obr.3.



Obr. 2: Umístění měřicích stanovišť vůči zástavbě a dopravě.

| Krok | Teplota , Doba trvání [°C , s] |
|---------|--------------------------------|
| He1 | 200 , 90 |
| He2 | 300 , 90 |
| He3 | 450 , 90 |
| He4 | 640 , 135 |
| He/Ox.1 | 500 , 60 |
| He/Ox.2 | 550 , 60 |
| He/Ox.3 | 700 , 60 |
| He/Ox.4 | 850 , 85 |

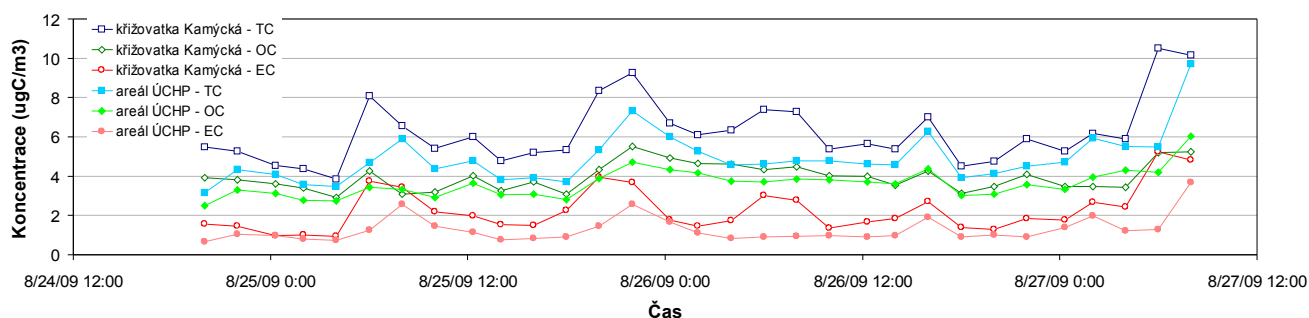
Tab. 1: Modifikovaný program EUSAAR_2 používaný k analýze



Obr. 3: Příklad analýzy ECOC pomocí modifikovaného programu EUSAAR2. OC1-OC4 jsou jednotlivé píky organického uhlíku, PC je pyrolizovaný uhlík vzniklý z OC, EC je elementární uhlík. Veliký pík na konci analýzy patří metanu jakožto kalibračnímu plynu.

VÝSLEDKY

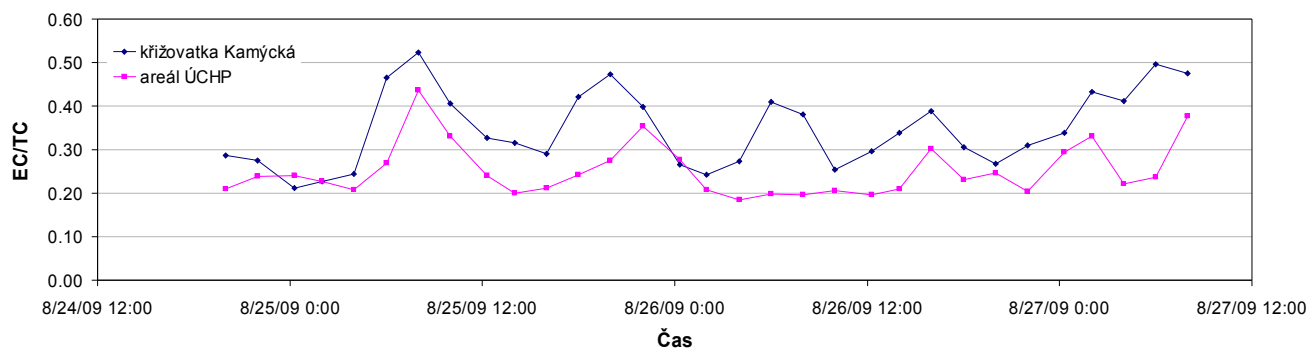
Obr. 4 shrnuje změřené koncentrace TC, OC a EC jak na křižovatce, tak v areálu ÚCHP. Z grafu závislosti jednotlivých koncentrací na čase je evidentní, že jednotlivé frakce jsou přímo na křižovatce vždy vyšší než ty naměřené v areálu ÚCHP. Tento fakt je logický a očekávaný. Nicméně koncentrace naměřené v areálu ÚCHP mají podobné trendy jako koncentrace naměřené na křižovatce i když s nižší intenzitou. To je způsobeno jednak celkovým zvýšením emisí z dopravy v době dopravních špiček v Praze, které následně zvyšují i pozadíové koncentrace aerosolů a jednak vlivem stavu atmosféry v danou dobu, který je společný pro celou oblast.



Obr. 4: Koncentrace TC, OC a EC - Křižovatka Kamýcká vs. Areál ÚCHP (24.-27.8.2009)

Na Obr. 4 je také poměrně dobře vidět, že zatímco rozdíl mezi OC na jednotlivých stanovištích není velký, tak naopak rozdíl v EC je výrazný. Toto je způsobeno tím, že emise z motorových vozidel (a to zejména diesellových) jsou jedním z hlavních zdrojů aerosolů elementárního uhlíku. Poměr mezi elementárním a celkovým uhlíkem je pak jedním z ukazatelů charakterizujících povahu emisí. Tato

veličina dosahuje hodnot okolo 0,5 pro dopravní emise z výfuků, zatímco např. pro spalování dřeva se pohybuje okolo 0,1. U křižovatky tak lze logicky předpokládat vyšší hodnoty tohoto poměru než v zástavbě. Graf závislosti poměru EC/TC na čase uvedený na Obr. 5 tento předpoklad potvrzuje a dále je na něm poměrně dobře vidět střídající se dopravní špičky. Ve stejné době jsou zvýšené hodnoty poměru EC/TC také na měřicím místě v areálu ÚCHP, avšak mají velikost poměru menší než z měření přímo na křižovatce.).



Obr. 5: Poměr EC/TC - Křižovatka Kamýcká vs. Areál ÚCHP (24.-27.8.2009)

ZÁVĚRY

Výsledky měření ukazují, že terénní přístroje pro měření ECOC jsou vhodné pro monitorování emisí z dopravy. Dvouhodinové časové rozlišení pak umožňuje monitorovat i dopravní výkyvy a intenzitu znečištění ovzduší tím způsobenou. V rámci tohoto abstraktu jsou prezentována data pouze z jedné ze tří kampaní, nicméně obecné závěry ze zbývajících dvou kampaní jsou obdobná. V rámci přednášky pak budou prezentována konkrétní data ze všech tří měřicích kampaní.

PODĚKOVÁNÍ

Děkujeme za podporu z projektu MŽP SP/1a2/167/07 „Studium vlivu plynulosti silniční dopravy a rychlosti vozidel na emise tuhých znečišťujících látek, vznikajících při provozu mobilních zdrojů znečišťování ovzduší“ a GA ČR 205/09/2055 „Porovnání složení, regionálních profilů a typů zdrojů aerosolu měřených v letech 1994 a 2009 na pozadřové stanici ve střední Evropě“.

LITERATURA

- Cavalli F., Viana M., Espen K., Kiss G., Genberg J., Putaud J-P., Toward a standardized thermal-optical protocol for measuring atmospheric organic and elemental carbon: The EUSAAR protocol, *sent for publication*, (2009).
- Huntzicker J.J., Johnson R.L., Shah J.J., Cary R.A., Analysis of organic and elemental carbon in ambient aerosols by thermal-optical method, in *Particulate Carbon – Atmospheric Life Cycle*, edited by G.T. Wolff and R.L. Klimisch, pp. 79-88, Plenum Press, New York-London, 1982.
- Chow J.C., Watson J.G., Crow D., Lowenthal D.H., Merrifield T. (2001) Comparison of IMPROVE and NIOSH carbon measurements. *Aerosol Science & Technology*, 34(1), 23-34.
- Schwarz J., Chi X., Maenhaut W., Civiš M., Hovorka J., Smolík J., Elemental and Organic Carbon in Atmospheric Aerosols at Downtown and Suburban Sites in Prague. *Atmos. Res.* 90, 287-302 (2008).

KONCENTRACE PRVKŮ V ATMOSFÉRICKÉM AEROSOLU A V POULIČNÍM PRACHU V BRNĚ A V OSTRAVĚ

M. VOJTĚŠEK^{1,2}, P. MIKUŠKA¹, R. LIČBINSKÝ³, V. ADAMEC³, K. KŘŮMAL^{1,4}

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

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

³Centrum dopravního výzkumu, v. v. i., Líšeňská 33a, 636 00 Brno

⁴Fakulta chemická, VUT Brno, Purkyňova 464/118, 612 00, Brno

Klíčová slova: PM, pouliční prach, prvky, město

ÚVOD

Částice atmosférického aerosolu (PM) ovlivňují životní prostředí a zejména lidské zdraví, protože obsahují mimo jiné řadu toxických látek. Některé z nich, např. PAHs, Cd, As atd., mohou způsobovat závažná onemocnění a jejich výskyt v ovzduší je regulován legislativou (WHO, 2004). Mezinárodní společnost pro výzkum rakoviny zařadila kadmium, nikl, berylium, olovo a chrom (VI) do skupiny látek s karcinogenní povahou.

PM a prvky na ně vázané se do ovzduší dostávají z antropogenních (spalovací procesy, doprava, průmyslovou činnost) nebo přírodních (půdní eroze, mořská sůl, geologické procesy) zdrojů. Koncentrace prvků na aerosolu jsou značně proměnlivé a závisí na ročním období, meteorologických podmínkách, emisních zdrojích, umístění posuzované lokality a dálkovém transportu z jiných lokalit. Příspěvek srovnává výsledky měření obsahů prvků v aerosolových frakcích PM₁₀ a PM_{2.5} a v pouličním prachu ze dvou měst (Brno a Ostrava) s rozdílnými potencionálními zdroji.

METODY

Odběry vzorků atmosférického aerosolu (frakce PM₁₀ a PM_{2.5}) a pouličního prachu byly provedeny v zimě (leden) a v létě (červen) roku 2009 v průběhu jednoho týdne na lokalitách v Brně a v Ostravě. První lokalita (Brno, ulice Kotlářská) je ovlivněna zejména dopravou, zatímco druhou lokalitu (Ostrava, Bartovice) ovlivňuje nedaleká průmyslová oblast. Vzorky PM₁₀ a PM_{2.5} byly zachytávány na nitrátcelulózoové filtry (1,2 µm; 47 mm; Millipore) středně-objemovým vzorkovačem Leckel-MVS6 (2,3 m³/h; Sven Leckel Ingenierburo) vybaveným odběrovou hlavicí pro frakci PM₁₀ nebo PM_{2.5}. Filtry byly rozloženy v kyselině dusičné využitím přístroje UniClever (Plazmatronika, Polsko) pro mikrovlnné rozklady.

Vzorky pouličního prachu, které se odebíraly na stejném místě jako aerosolové frakce PM₁₀ nebo PM_{2.5}, byly smeteny metlou a povysávány vysavačem. Poté byl pouliční prach frakcionován do tří velikostí (≤ 50 µm (F50), 50-100 µm (F100) a 100-400 µm (F400)) a rozložen ve směsi kyselin dusičné a sírové v mikrovlnném zařízení UniClever.

Sloučené 7-denní vzorky PM a pouličního prachu byly podrobeny ICP-MS analýze na obsah 15 prvků (Agilent, Japonsko).

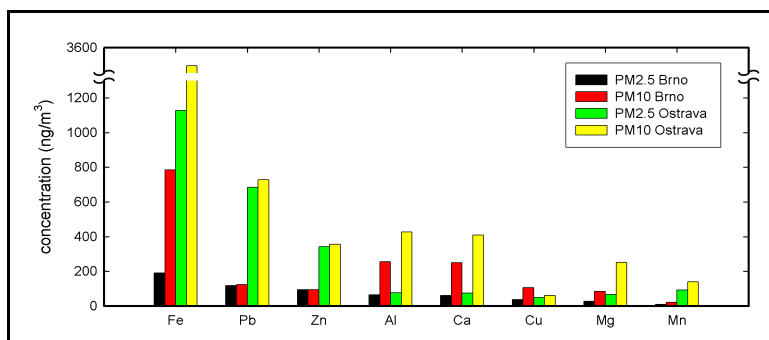
VÝSLEDKY

Koncentrace prvků v období zima 2009 jsou pro jednotlivé lokality a jednotlivé aerosolové frakce značně variabilní. Fe, Pb, Zn, Al a Ca jsou dominantní prvky na obou lokalitách (obr. 1). Vysoký obsah Fe a stejně tak zvýšené obsahy Cr a Cd v aerosolu v Ostravě indikují průmyslový zdroj. Antropogenní prvky (Ni, Cu, As, Mo, Pd a Cd) byly převážně nalezeny v hrubé aerosolové frakci v Brně, zatímco Cr, Mn, Zn a Pb doprovázely jemnou frakci na obou lokalitách. V Ostravě se nacházely v hrubé frakci převážně Mg, Al, Ca a Fe, zatímco Ni, Cu, As, Mo, Sb a Cd byly majoritně nalezeny v jemné frakci.

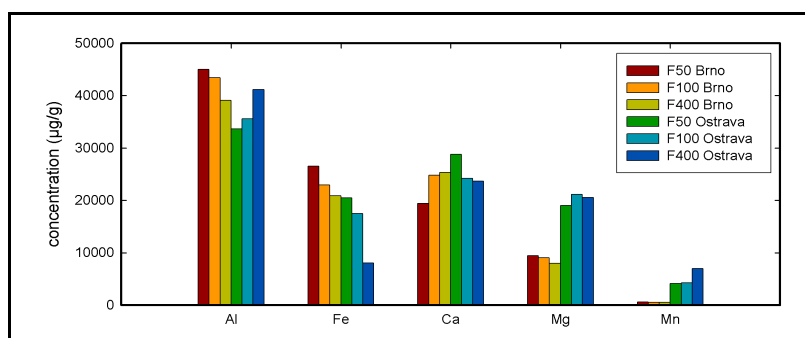
V pouličním prachu jsou převažujícími složkami prvky zemské kůry tj. Al, Fe, Ca, Mg a Mn (obr. 2). Vyšší obsah Pd a Cu v pouličním prachu v Brně dokazuje dopravní zdroj na ulici Kotlářská. Vyšší obsahy Cr a Cd v pouličním prachu v Ostravě ukazují na jejich průmyslový zdroj.

Ca, Zn, Mo a Cd byly nalezeny v Ostravě převážně ve frakcích F50 a F100, zatímco v Brně byly v téže frakci nalezeny Mg, Al, Mn a Pd. Prvky Al, Cr a Mn byly dominantními ve frakci F400 v Ostravě, zatímco v Brně v téže frakci převažovaly Cd a Ca. Ve frakcích F50 a F100 byly hlavně nalezeny Fe, Ni, Cu, As, Sb a Pb na obou lokalitách.

Vzorky z letní kampaně 2009 jsou připravovány k analýze a výsledky budou prezentovány na přednášce.



Obrázek 1: Koncentrace vybraných prvků v PM10 a PM2.5 v Brně a Ostravě (zima 2009)



Obrázek 2: Koncentrace vybraných prvků v pouličním prachu ve frakcích F50, F100 a F400 v Brně a Ostravě (zima 2009)

ZÁVĚR

Bylo provedeno měření koncentrací prvků v PM10, PM2.5 a v pouličním prachu na dvou různě zatížených lokalitách. Koncentrace prvků v jednotlivých frakcích atmosférického aerosolu byly pro jednotlivé lokality značně různorodé. Obecně jsou koncentrace prvků v hrubé (PM10) a jemné (PM2.5) frakci v Ostravě vyšší než v Brně. Koncentrace prvků v pouličním prachu vykazují značnou variabilitu v rámci lokalit. Distribuce prvků mezi posuzované velikostní frakce pouličního prachu se na obou lokalitách liší.

PODĚKOVÁNÍ

Práce byla financována z grantu MŽP ČR č. SP/1a3/55/08 a z Výzkumného záměru Ústavu analytické chemie AVČR č. AV0 Z40310501.

LITERATURA

WHO, THE PEP, UNECE, Transport-related health effects with a particular focus on children, 2004.

SAMPLING AND CHARACTERIZATION OF AIRBORNE PARTICLES FROM CAR BRAKES TESTING

P. MORAVEC¹, J. SMOLÍK¹, J. SCHWARZ¹, I. ŠEVČÍKOVÁ¹, J. KUKUTSCHOVA²,
V. TOMÁŠEK²

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

²Technical University Ostrava, 70833 Ostrava-Poruba, Czech Republic

Keywords: Friction, size resolved sampling, wear particles.

INTRODUCTION

Current vehicle brake systems rely on friction to reduce the speed. The majority of these systems utilize cast iron rotors and composite linings. The latter are available in a wide range of compositions aimed at meeting a variety of objectives including stopping distance, pedal feel, wear rate, and others (Sanders at al., 2003). The linings are produced from four main components: binders, reinforcements (fibers), fillers, and modifiers. Various modified phenol-formaldehyde resins are used as the binders. Fibers are classified as metallic, mineral, ceramic, aramid or potassium titanate. Fillers tend to be low cost materials such as barium and antimony sulfate, kaoline clays, magnesium and chromium oxides, metal powders, etc. Some fillers fulfill functions other than simply occupying space. Graphite is a major modifier used to influence friction (Garg at al., 2000). The generation of particulate wear debris has received little attention, yet the wear debris is of interest: It falls into the PM10 and PM2.5 classes of ambient particulate matter (PM). The particles are chemically complex, including materials that range from organic binders to metals such as iron and copper (Sanders at al., 2003). Some of those were identified as potentially toxic (Cu, Fe, Zn, Pb, Cr, Cd). The aim of this work was to study generation of airborne particles during brake lining tests and size resolved sampling of released particles for their material analysis and toxicity bioassays.

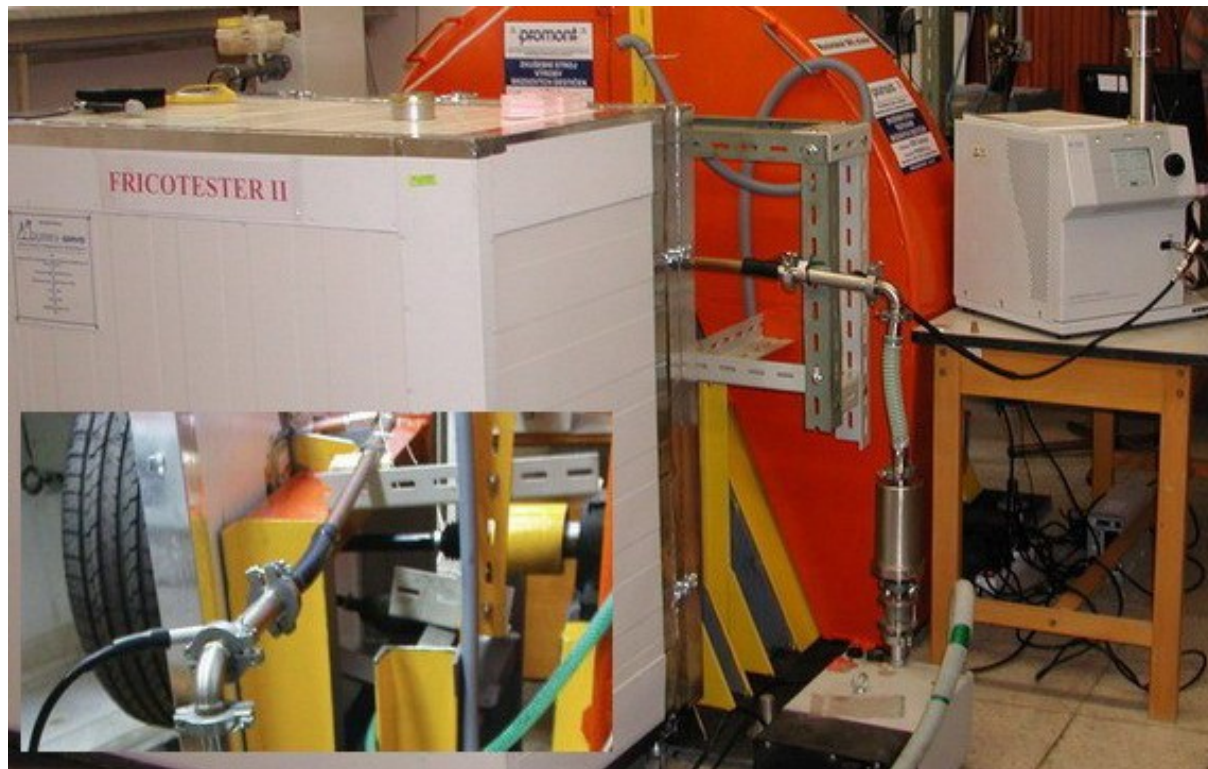


Fig. 1 The apparatus for brake wear testing.

EXPERIMENTAL

Braking experiments were performed using dynamometer apparatus of the Nanotechnology Centre of Technical University of Ostrava, see Fig. 1. Assembled wheel of the Škoda Octavia car was situated in the closed testing box. Braking process was characterized by revolutions of flywheel (300 or 600 revolutions per minute), braking pressure (5, 10 and 15 bars), braking time and idle time of the braking period (typically 30 s of braking followed by 150 s of idle time, but some other combination were also used, including continuous braking). Airborne particles generated during braking tests were monitored by Scanning mobility particle sizer (SMPS: TSI model 3936) in the size range from 10 to 445 nm and by aerosol particle sizer (APS: TSI model 3321) in the size range 0.5 – 20 μm . Sampling period was typically 3 minutes for SMPS and 1 minute for APS. Besides the monitoring of number concentration and particle size distribution of generated particles, also size resolved sampling of particles was performed using Berner low pressure impactor (BLPI). BLPI enabled sampling of aerosol particles with aerodynamic diameter ranging from 0.025 to 13.6 μm separated into 10 contiguous size fractions. On the basis of SMPS and APS data, the sampling period was set to 60 minutes. Samples deposited on aluminum foils were used for determination of mass size distribution of deposited particles and for further characterization by scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM), energy dispersive spectroscopy (EDS), X-ray diffraction (XRD), proton induced X-ray emission (PIXE), and also for toxicity bioassays.

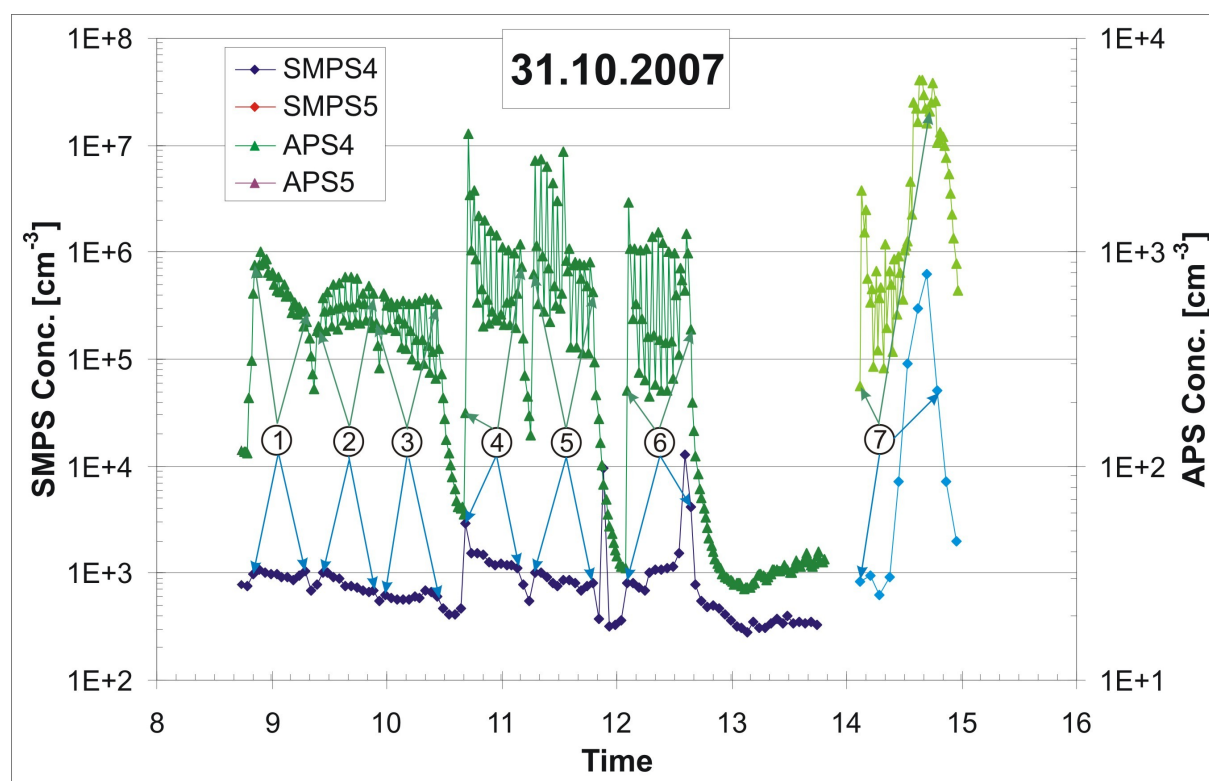


Fig. 2 Number concentration as a function of time during one day of brake wear testing

RESULTS

Total number concentrations detected by SMPS and APS during brake dynamometer testing performed by 31. 10. 2007 are shown in Fig. 2. Time dependences denoted as SMPS4 and APS4, respectively, record time interval, during which tests at six combinations of braking pressure and flywheel revolutions (see Table 1) were performed. Duration of each test was cca 30 minutest. In Fig. 2 we can see, that during these tests, nanoparticles generation did not occur (number concentration 1000 $\#/\text{cm}^3$ or less is negligible for this size region), with the exception of the end of test 6, where it just started. The test 6 was performed at highest brake load of the series SMPS4, see Table 1. In the

size range detected by APS, one can see an increase of particle generation with increasing revolutions of flywheel, but there is not visible dependence on braking pressure (the amount of generated particles during braking depends on car speed, not on the intensity of braking). The temperature of braking pads was increasing during the testing periods and it seems that with increasing temperature, the number of generated airborne particles is decreasing. It is probably connected with the change/decrease of braking efficiency, but we did not investigate that parameter. We can also observe a variation of the total number concentration during braking cycle, because the length of braking cycle was 3 minutes (see Table 1) and the sampling time for APS was 1 minute.

Table 1 Experimental conditions of the tests shown in Fig. 2

| Test No. | Time period | P [bar] | R [#min] | Braking cycle |
|----------|---------------|---------|----------|-------------------------------|
| 1 | 8:51 – 9:18 | 5 | 300 | 30 s braking., 150 s idle run |
| 2 | 9:22 – 9:52 | 10 | 300 | 30 s braking., 150 s idle run |
| 3 | 9:57 – 10:26 | 15 | 300 | 30 s braking., 150 s idle run |
| 4 | 10:41 – 11:10 | 5 | 600 | 30 s braking., 150 s idle run |
| 5 | 11:16 – 11:47 | 10 | 600 | 30 s braking., 150 s idle run |
| 6 | 12:05 – 12:36 | 15 | 600 | 30 s braking., 150 s idle run |
| 7 | 14:07 – 14:43 | 15 | 600 | 30 s braking., 120 s idle run |

Higher brake load was investigated in the test 7 (SMPS5, APS5). At these conditions, we can observe generation of particles in the size range below 500 nm. Since these particles are partially detected also by APS, an increase of APS total number concentration was observed as well. In more detail it is demonstrated in Fig. 3 and Fig. 4. Sampling period was 5 minutes for SMPS and 1 minute for APS. Generation of particles below 500 nm at conditions of still cold brake linings was negligible until t_0+20 minutes (see Fig. 3). After that, the number concentration was gradually increasing until the time t_0+35 , when the experiment was terminated due to overheated brake linings. The temperature of the cast iron disc at the end of the sampling period reached up to 300 °C.

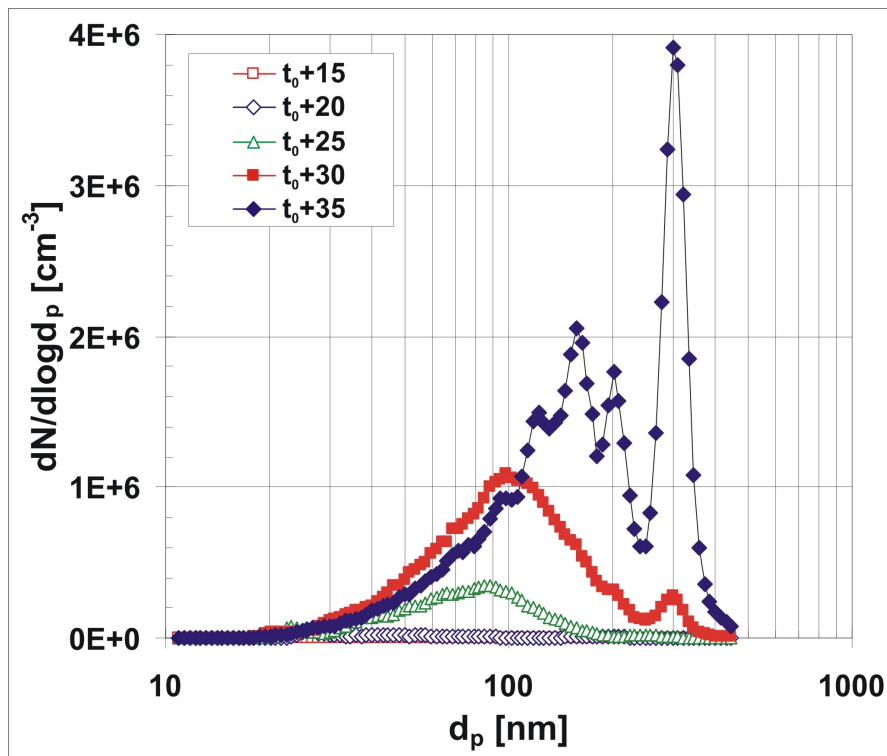


Fig. 3 Number distribution of airborne wear particles measured using SMPS

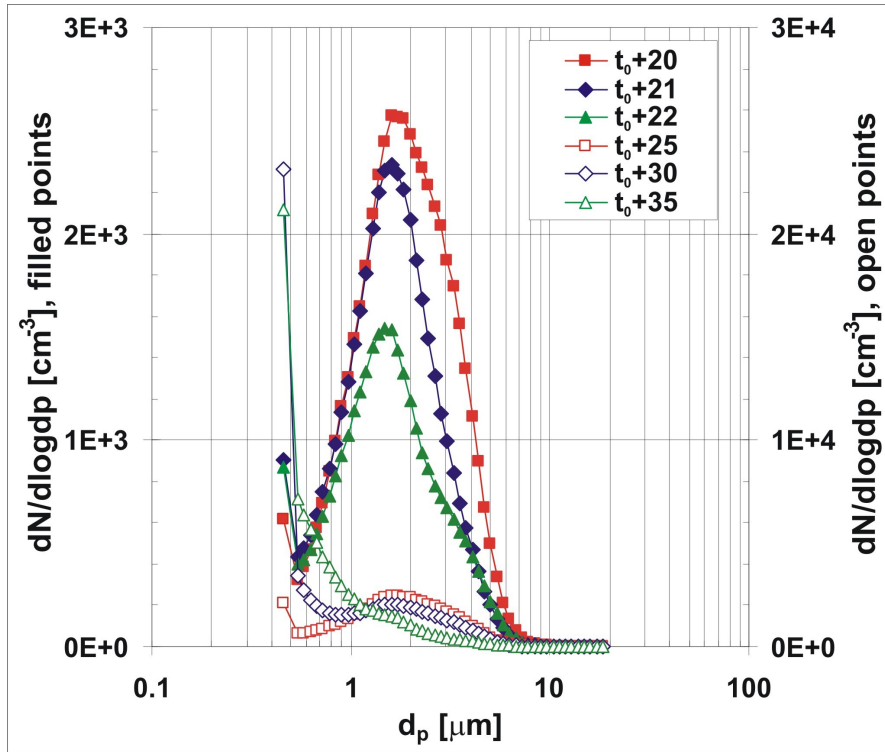


Fig. 4 Number distribution of airborne wear particles measured using APS

Curves t_0+20 , t_0+21 and t_0+22 in Fig. 4 show release of particles above 500 nm at conditions of still cold brake linings, and variation of particle concentration in measuring box during braking cycle. While curve t_0+20 detects particle concentration during braking, curves t_0+21 and t_0+22 show the decrease of particle concentration during idle run. Curves t_0+25 , t_0+30 and t_0+35 show variation of generated particles at conditions of overheated brake linings. We can observe gradual slow decrease of concentration of supermicron sized particles and sharp increase of submicron sized particles with duration of the test, and consequently, temperature of linings. That suggests the decrease of particle generation by abrasive wear with possible decrease of the braking efficiency and the increase of particle generation by evaporation/condensation of some components of brake linings.

Airborne particles released during braking tests were sampled by BLPI and deposited on aluminum foils. Results of the sampling at conditions of test 7 can be seen in Fig. 5. The time interval of the sampling was 60 minutes and total impacted mass was 8.799 mg. As can be seen, 70 % of impacted mass was captured on stages 8 and 9, which corresponds with mean particle diameters 2.44 and 4.48 μm , respectively. These values are in a good agreement with the geometric mean of mass size distribution detected by APS at corresponding braking conditions.

The testing was performed with commercial linings available at EU market. The content of main elements in the lining was as follows (wt %): Fe 32.7, C 25.2, Cu 8.22, Mg 7.33, Sn 4.28, Zn 4.13, S 3.71. Chemical composition of particles deposited on individual stages of BLPI was analyzed by PIXE and the results are shown in Fig. 6. At first, it is necessary to note that the results on stages 1 and 2 are uncertain due to small amount of deposited particles. Further, PIXE cannot analyze light elements as C or Mg. And finally, aluminum from the foils interfered estimation of some elements. From those reasons we cannot consider the results as fully quantitative. Nevertheless, we can see that ratios of Fe to Cu, Zn and Sn are higher than in the linings. That signalizes that during braking the particles are released from both the lining and also from the cast iron rotor. We can also see that the ratio Fe to Cu to Zn to Sn is almost constant on stages 4 – 10 (concentrations of these elements are independent on particle size). An exception from that trend is S, whose ratio to the other elements varies along the impactor. The top value was detected on stage 3 and it was also confirmed by EDS analysis (Kukutschova et al., 2009).

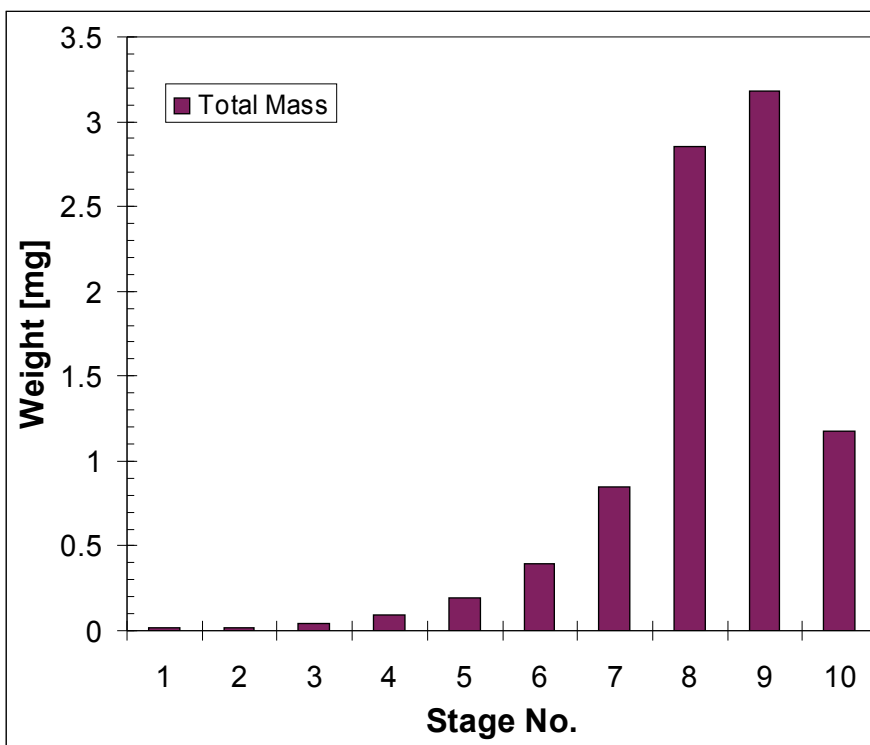


Fig. 5 Mass size distribution of airborne particles on BLPI stages.

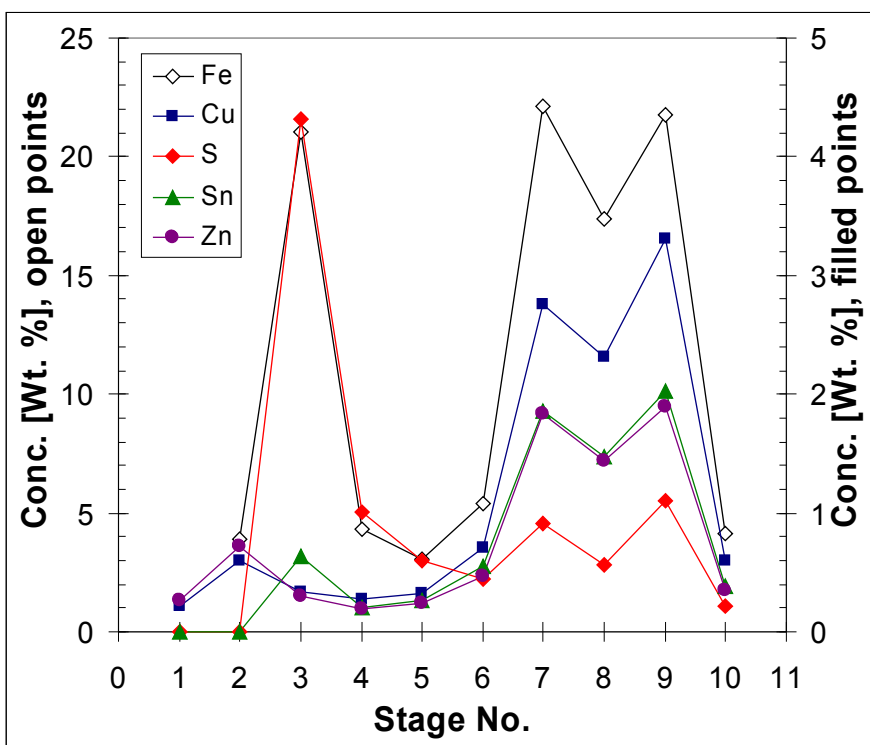


Fig. 6 Concentrations of some elements in airborne particles on BLPI stages estimated by PIXE.

CONCLUSIONS

Dynamometer brake tests were performed with commercial brake linings. Using SMPS and APS, particle size distributions of released particles in the size range from 10 nm to 20 μm were obtained for various regimes of braking. At usual regimes of braking, supermicron sized particles were released. At conditions of overheated linings, submicron sized particles and nanoparticles were generated.

Results obtained by SMPS and APS were used for selection of parameters of braking for BLPI sampling and they also served as a guide for experiments with laboratory animals, performed later jointly by Technical University of Ostrava and University of Ostrava.

BLPI sampling enabled to perform mass size distribution of released particles and afforded samples for further analyses by SEM, TEM, EDS, SAED, XRD, PIXE, and also for toxicity bioassays. PIXE analysis showed that main metallic elements are spread in the same ratios on stages 4 – 10 of BLPI (0.16 – 13.6 μm). Samples on stages 1 and 2 contained too small amount of material to obtain reliable results by PIXE.

ACKNOWLEDGEMENTS

This work was supported by the Grant Agency of the Czech Republic No. 106/07/1436. PIXE analyses were performed by Dr. Vladimír Havránek, Nuclear Physics Institute, Řež near Prague.

REFERENCES

- Garg B.D., Cadle S.H., Mulawa P.A. and Groblicki P.J. (2000). Brake Wear Particulate Matter Emissions. *Environmental Science & Technology*, 34, 4463-4469.
- Kukutschova J., Moravec P., Jančík D., Tomášek V., Seidlerová J., Slovák V., Filip P., Schwarz J., Smolík J. (2009). Size resolved particles emitted during friction processes in semi-metallic automotive brake pads, *Environment International*, to be submitted.
- Sanders P.G., Xu N., Dalka T.M., and Maricq M.M. (2003). Airborne Brake Wear Debris: Size Distributions, Composition, and a Comparison of Dynamometer and Vehicle Tests. *Environmental Science & Technology*, 37, 4060-4069.

DYNAMICKÉ MĚŘENÍ VÝFUKOVÝCH EMISÍ PEVNÝCH ČÁSTIC ZE SPALOVACÍCH MOTORŮ ZA REÁLNÉHO PROVOZU PŘENOSNOU APARATUROU A JEHO VYUŽITÍ PRO HODNOCENÍ DOPADU LEGISLATIVNÍCH OPATŘENÍ

Michal Vojtíšek

Katedra vozidel a motorů, Fakulta strojní, Technická univerzita v Liberci, Studentská 2, 461 17
Liberec, e-mail michal.vojtisek(at)tul.cz, tel. 774 262 854

Klíčová slova: spalovací motory, emise, velmi jemné částice, měření emisí, měření emisí za provozu, emise za reálného provozu

ÚVOD

Výfukové emise z pístových spalovacích motorů jsou jedním z nejvýznamnějších zdrojů znečištění ovzduší v městských aglomeracích [1-4]. Pravděpodobně nejproblematictější složkou těchto emisí jsou částice, jejichž hlavní složkou je směs sazí o velikosti desítek až stovek nm, složitých fraktálních tvarů s velkým povrchem a aerosolových částic o velikosti jednotek až desítek nm [5]. Proti takovýmto částicím nemá lidský organismus účinné obranné mechanismy a proto jich velká část proniká hluboko do plic a dále buněčnými membránami do krevního oběhu [6-8]. Tyto částice jsou navíc, na rozdíl od částic emitovaných stacionárními zdroji, emitovány v bezprostřední blízkosti lidí. U lidí žijících v blízkosti frekventovaných komunikací bylo zjištěno vyšší riziko astma [9] a infarktu [6].

Snížení emisních limitů silničních vozidel (ve většině zemí alespoň o řád [10-12]) v mnoha zemích včetně ČR nepřináší očekávaný účinek [1]. Jistý podíl na tom má pomalá obnova vozového parku a výskyt motorů s nepoměrně vysokými emisemi. Existují však další, mnohdy opomíjené faktory.

Jedním z nich je narůstající intenzita dopravy [2,13], a s ní narůstající intenzita kongesce (dopravní zácpy). Při provozu vznětových motorů na volnoběh a velmi nízkých zatíženích, typických pro hustý městský provoz, se ochlazuje spalovací prostor a narůstá podíl neúplně spáleného paliva a s ním i emise částic. Zároveň klesá teplota výfukových plynů, a s ní i účinnost většiny katalytických zařízení (oxidační katalyzátory, třicestné katalyzátory, redukční katalyzátory pro redukci oxidů dusíku). Stáním a častými rozjezdy se zvyšuje spotřeba paliva a s ní i emise. Dále při rozjezdu vozidel dochází k přechodovému zatěžování motoru, které je spojeno s nepoměrně vysokými emisemi [14-15]. Zvyšování intenzity dopravy nad kapacitu komunikací proto vede k nepoměrnému nárůstu emisí, zejména organických látek a částic. (To je doloženo i vyšším poměrem imisí částic ku imisím oxidů dusíku v blízkosti frekventované komunikace v dopravní špičce [16].) Navyšování intenzity zejména tranzitní dopravy je způsobeno i dalším rozšiřováním silniční sítě [17].

Dalším faktorem je zvyšování podílu lehkých vozů se vznětovými motory a nepoměr mezi homologovanými a skutečnými emisemi zejména u vznětových motorů. Vznětové motory dosahují relativně nízkých emisí oxidů dusíku díky recirkulaci výfukových plynů; tu však nelze použít při dlouhodobém volnoběhu (zanášení motoru) ani při vysokých zatíženích. Nízkých emisí částic je pak dosahováno díky katalytickým zařízením, jejichž účinnost při dlouhém volnoběhu klesá, a díky přeplňování s velkým přebytkem vzduchu. Snaha dosáhnout stále vyšších výkonů ze stále nižších zdvihových objemů motoru však vede k navyšování výkonu zvýšením dávky paliva na úkor snížení přebytku vzduchu a zvýšení emisí částic. V extrémních případech "tuningu" (zpravidla neoprávněného a mnohdy neodborného zvýšení maximálního výkonu motoru navýšením dávky paliva) je pak přebytek vzduchu snížen natolik, že motor viditelně kouří. Žádný ze zmíněných režimů (dlouhý volnoběh a provoz na vysoký výkon) však není součástí homologačního evropského jízdního cyklu (NEDC). Pomineme-li poměrně liberální limity kouřivosti pak, tyto režimy nejsou žádnými emisními

limity ošetřeny, a emise během nich jsou mnohdy vyšší než během jízdy v režimech rámcově spadajících do NEDC.

Dalším faktorem je nepoměr mezi snížením celkové hmotnosti částic, ošetřeným legislativou, a snížením celkového rizika emitovaných částic na lidské zdraví. Snížení celkové hmotnosti částic bylo dosaženo především snižováním emisí relativně velkých částic sazí (převážně elementární uhlík), zatímco emise velmi malých částic (převážně aerosoly organických látek o velikosti jednotek až nízkých desítek nm) se snížily menší měrou, nebo se nesnížily vůbec nebo i zvýšily. Proto je pro budoucí emisní limity (Euro 6) navrhováno zavedení dalšího omezení emisí částic, například ve formě limitu počtu částic (PMP). Do plánovaného a očekávaného zavedení skutečně nízkoe emisních technologií je však třeba emise částic ošetřit jinými způsoby než dalším snižováním limitů pro nová vozidla.

Pro hodnocení dopadu zmíněných a řady dalších připravovaných nebo zamýšlených legislativních opatření na emise stávajícího parku vozidel a pojízdných strojů (lodě, lokomotivy, stavební stroje) již nepostačuje laboratorní měření emisí na nových motorech, nýbrž je zpravidla nutné sledovat emise v reálném provozu, a to z většího počtu motorů (přínejmenším jednotky až desítky), z důvodu relativně velkého vlivu provozních podmínek a jejich historie na emise, zejména částic, a relativně velkých rozdílů mezi emisními vlastnostmi i jinak obdobných individuálních motorů [18]. Takové možnosti nabízí průběžné měření okamžitých výfukových emisí pojízdného stroje přenosnou aparaturou umístěnou na palubě vozidla, přičemž pod pojem přenosná aparatura spadá specializované zařízení zaplňující polovinu městského autobusu [19] nebo celý návěs [20], ale i relativně malá a jednoduchá zařízení [18,21-22].

APARATURA

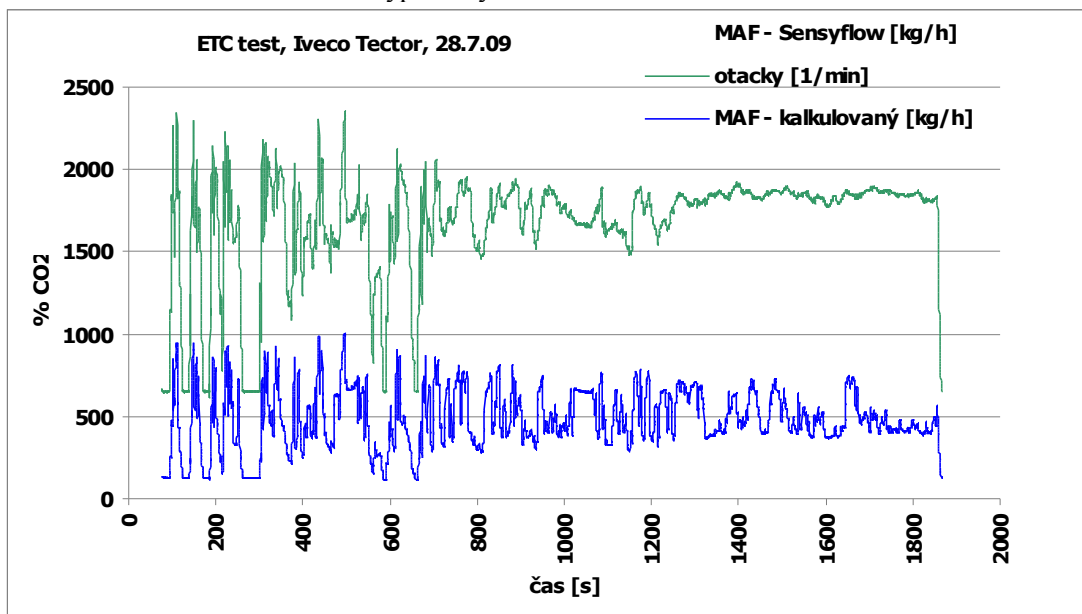
Pro měření emisí za provozu byl autorem sestaven přenosný systém, konstruovaný pro umístění na palubě měřeného vozidla. Tento přístroj monitoruje koncentrace výfukových plynů a celkový průtok výfukových plynů. Tyto dva toky dat jsou synchronizovány, a okamžité hmotnostní toky sledovaných látek nebo skupin látek jsou vypočteny jako součin okamžitého toku výfukových plynů a okamžitých koncentrací daných látek. Obecný princip byl popsán v [18].

Přístroj využívá nedisperzních infračervených spektrometrů pro měření koncentrací oxidu uhelnatého (CO) a uhlíkatého (CO₂) a orientační měření koncentrací uhlovodíků (HC), elektrochemických článků s rychlou odezvou pro měření koncentrací oxidu dusnatého (NO) a kyslíku, a dále dvou experimentálních detektorů částic: semikondenzačního integrujícího nefelometru využívající dopředného rozptylu laserového paprsku procházejícího koncentrovaným svazkem vzorku s částicemi, a nově doplněné měřicí ionizační komory. Výstup nefelometru je přibližně úměrný hmotnostnímu toku větších částic, a výstup ionizační komory je přibližně úměrný celkové délce částic (pokud by tyto byly srovnány do jedné řady). Z důvodu omezeného prostoru na reálných vozidlech, omezených možnostech napájení, a poměrně "tvrdých" nelaboratorních podmínek během měření jsou vzorkovány neředěné výfukové plyny aniž by bylo zajištěno isokinetické vzorkování nebo alespoň laminární průtok, a aniž by byl vzorek udržován na konstantní teplotě. Dále nejsou dostatečně sledovány, a tím pádem ani ošetřeny, výkyvy v kritických vlastnostech částic (velikost, fraktální rozměr, hustota, poměr sazí a organických látek, schopnost částic udržet elektrický náboj, apod.), ztráty způsobené termoforetickými jevy, a nukleace a koagulace částic ve vzorkovacím potrubí.

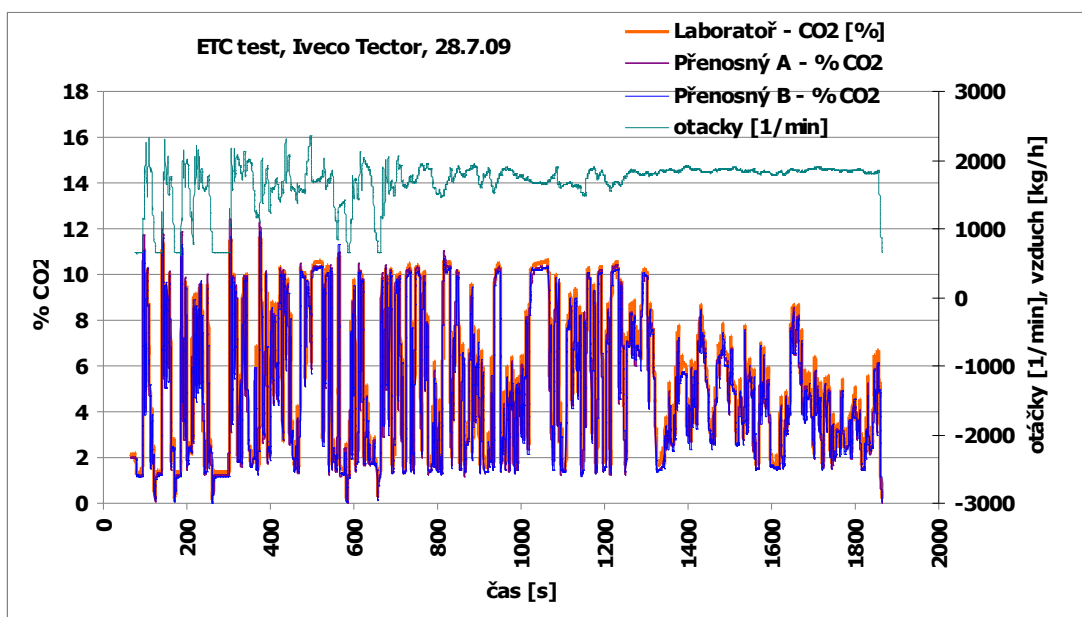
Hmotnostní tok nasávaného vzduchu je vypočten ze stavové rovnice ideálního plynu ze známého zdvihového objemu motoru, složení, teploty a tlaku nasávaného vzduchu, otáček motoru, a dopravní účinnosti motoru, která je získána během laboratorních měření nebo pro daný motor kvalifikovaně odhadnuta. Hmotnostní tok výfukových plynů je pak vypočten na základě toku nasávaného vzduchu a poměru paliva ku vzduchu vypočteného z naměřených koncentrací a známého nebo předpokládaného složení paliva.

VÝSLEDKY – VALIDACE APARATURY

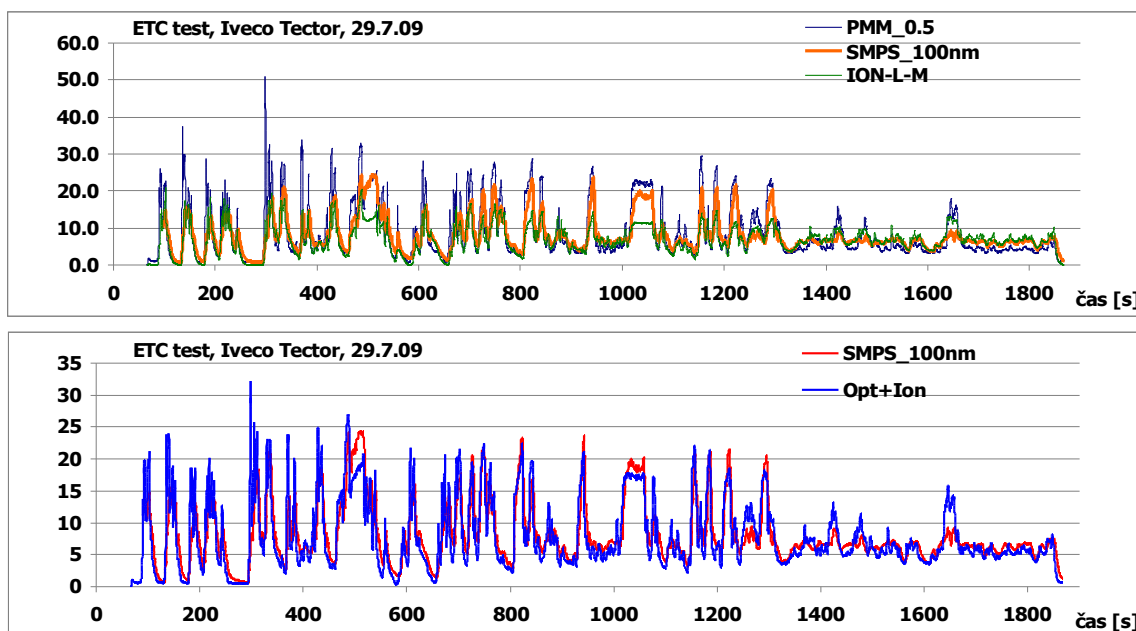
Poslední verze palubního zařízení pro měření emisí byla v červenci 2009 porovnána s laboratorními měřeními během zkoušek v laboratoři TUV-SUD Auto CZ v Praze na přepřihovaném silničním vznětovém motoru Iveco Tector o zdvihovém objemu 6 litrů. Výsledky měření pro dynamický test ETC (Engine transient test) jsou uvedeny na obr. 1-3. Na obr. 1 jsou porovnány hmotnostní průtoky nasávaného vzduchu vypočtené přenosným zařízením a měřené průtokoměrem (Sensyflow, ABB). Na obr. 2 jsou porovnány naměřené koncentrace CO₂ jedním laboratorním a dvěma přenosnými analyzátory. Na obr. 3 jsou porovnány měření koncentrací částic o ekvivalentním průměru elektrické mobility 100 nm, vyselektované klasifikátorem (SMPS, TSI) a měřené kondenzačním čítačem (CPC, TSI) s měřením nefelometrem a ionizační komorou (horní část) a odhadem hmotnostního toku částic získaného lineární kombinací emisí vypočtených z měření nefelometrem a ionizační komorou.



Obr. 1: Porovnání hmotnostního toku nasávaného vzduchu vypočtené přenosným palubním zařízením a tokem měřených laboratorním průtokoměrem během cyklu ETC (Engine Transient Cycle).



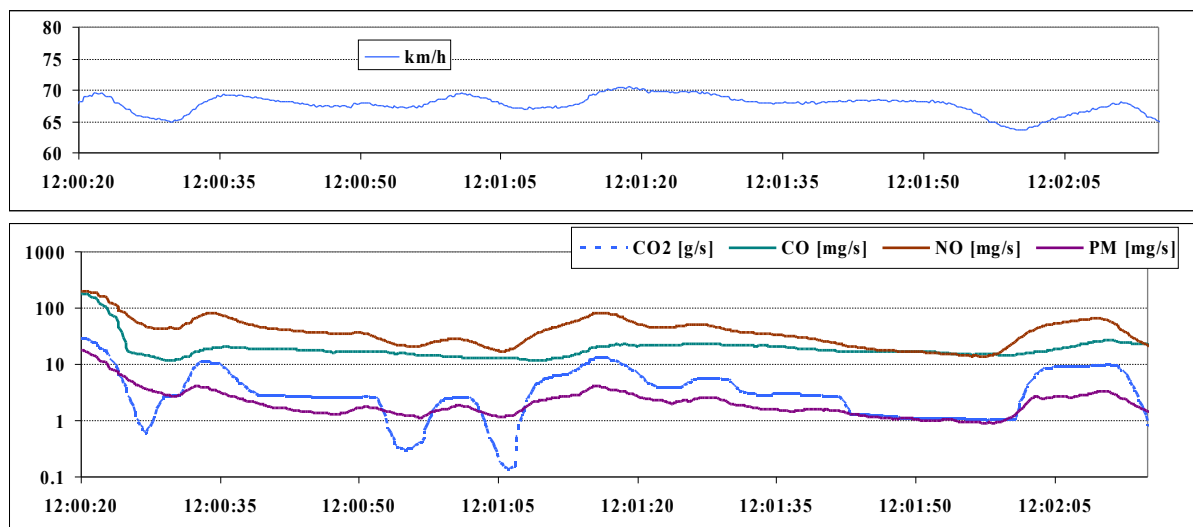
Obr. 2: Porovnání koncentrací CO₂ měřených přenosným palubním zařízením a laboratorním analyzátorem během cyklu ETC (Engine Transient Cycle).



Obr. 3: Porovnání emisí částic: laboratorní měření částic o velikosti 100 nm klasifikátorem SMPS a čítačem CPC, měření nefelometrem (PMM) a ionizační komorou (Ion), na dolním grafu pak lineární kombinace výstupů z nefelometru a ionizační komory.

VÝSLEDKY – MĚŘENÍ NA VOZIDLECH

S tímto analyzátozem, bez měřicí ionizační komory, byla v roce 2008 a 2009 podniknuta řada měření emisí na několika osobních automobilech a jednom autobusu a předběžné měření na jedné lokomotivě. Výsledky z těchto měření byly publikovány v předchozích dílech [14,23,24]. Jedním z nejvýznamnějších poznatků jsou trendy v emisní charakteristice moderních vznětových motorů v lehkých silničních vozidlech, kde je patrné, že emise dvou nejkritičtějších látek – oxidů dusíku (NO_x) a částic (PM) – byly výrazně vyšší v režimech vyšších zatížení motoru než v režimech odpovídajících evropskému homologačnímu cyklu NEDC. Rovněž tak emise PM byly vyšší při vyšších zatíženích v menších otáčkách. Podobné trendy byly pozorovány u čtyř z pěti měřených vozidel [14]. Z měření dále vyplývá, že agresivní jízda má za následek emise částic které jsou, v přepočtu na jednotku spotřebovaného paliva, několikrát vyšší než klidná jízda [23].



Obr.4: Okamžité výfukové emise během "ustálené jízdy při 70 km/h". Autobus SOR C10.5, přepřlňovaný vznětový motor Iveco Tector.

Emise PM byly u dvou vozů Škoda Octavia se vznětovými motory vyšší než u postaršího vozu Škoda Favorit s benzinovým motorem bez elektronického řízení a bez katalytického zařízení, a to i tehdy, když se porovnávala agresivní jízda s vozem Favorit s klidnou jízdou s vozy Octavia [23].

Dalším obecným jevem pozorovaným v reálném provozu je neexistence "ustáleného režimu" chodu motoru. To je znázorněno na příkladu na obr. 4, kde při jízdě příměstského autobusu "ustálenou" rychlostí 70 km/h byl pozorován rozptyl jednoho řádu ve spotřebě paliva i okamžitých emisích.

DISKUZE

Přenosná palubní zařízení umožňují sledovat okamžité hodnoty a průběhy výfukových emisí spalovacích motorů v dopravních prostředcích a mobilních strojích. Přesnost a opakovatelnost takových měření je předmětem dalších šetření a diskuze. I když se jejich přesnost nemusí vyrovnat přesnosti složitějších a nákladnějších laboratorních aparatur, v mnohých případech naměřené rozdíly mezi jednotlivými vozidly nebo mezi různými provozními podmínkami jsou natolik podstatné, že mnohanásobně převyšují nejistotu měření. Získané poznatky, doplněné o poznatky z měření na jiných institucích a z laboratorních měření, umožňují rychlé a poměrně nenákladné shromažďování podkladů pro legislativní opatření. Zmíněné výsledky například poukazují na (často neúměrně) zvýšené emise částic při přechodových režimech, při dopravních zácpách, při agresivní jízdě, při rychlé jízdě, a při nahrazení starších zážehových motorů na moderními vznětovými motory. Dále zmíněné výsledky poukazují na zvýšené emise částic lehkých vozidel se vznětovými motory při velmi vysokých rychlostech. Lze též očekávat, že dalším navyšováním výkonu motoru např. "chiptuningem" se emise částic při vyšších zatíženích v mnoha případech ještě dále zvýší.

Proto například přínos omezování provozu starších automobilů jejich nahrazováním novějšími vozy (poplatek za převod staršího vozidla, šrotovné, zákaz vjezdu starších vozidel bez katalyzátorů do středů vybraných měst) ke snížení emisí částic může být sporný. Starší benzinové motory bez katalyzátorů mají, jsou-li v dobrém technickém stavu (lze předpokládat že vozy v neuspokojivém stavu jsou zachyceny pravidelnými emisními kontrolami), nižší emise částic než většina současně provozovaných vznětových motorů (s výjimkou vozů vybavených zachycovačemi částic s uzavřenými komůrkami, které se zpravidla vyznačují tím, že na vnitřním povrchu výfukové trubice nejsou žádné viditelné nánosy sazí). Ve stávajících a navrhovaných legislativních opatřeních naopak chybí zákaz navyšování výkonu motorů způsoby které vedou ke zvýšení emisí, nebo razantní snížení kongesce (vedoucí k nepoměrně velkému snížení výskytu přechodových režimů a tím i emisí částic) opatřeními snižujícími intenzitu dopravy – například zásadní zvýšení mýtného v problematycznych lokalitách a/nebo v dopravních špičkách, nebo jiný druh zpoplatnění vjezdu do vybraných lokalit obecně nebo ve vybraných periodách. Snížení intenzity dopravy, a tím i nepoměrného snížení emisí částic, lze dosáhnout i plošným zpoplatněním provozu vozidel (a pouze do menší míry zpoplatněním jejich pouhého vlastnictví), například zvýšením a/nebo zavedením mýtného nebo jeho obdoby, nebo zvýšením spotřební daně na ropná motorová paliva.

Vzhledem k omezenému množství dat, k velké rozdílnosti emisí mezi jednotlivými motory i provozními režimy a k neopakovatelnosti reálného provozu lze jen obtížně výsledky kvantifikovat. Cílem práce je proto spíše poukázat na pozorované trendy a na možnosti měření palubními zařízeními.

ZÁVĚR

Přenosná palubní zařízení umožňují sledovat (kvalitativně a do jisté míry i kvantitativně) okamžité hodnoty a průběhy výfukových emisí spalovacích motorů v dopravních prostředcích a mobilních strojích. Při vhodném výběru měřicího zařízení, vozidel a zkušebních podmínek lze očekávat, že poznatky získané z interpretovaných výsledků měření, doplněné o poznatky z měření na jiných institucích a z laboratorních měření, mohou umožnit poměrně rychlé a relativně nenákladné shromažďování podkladů, které mohou být využity pro posouzení vlivu provedených nebo zamýšlených legislativních opatření na výfukové emise.

PODĚKOVÁNÍ

Práce byla vytvořena v rámci projektu "Metodika pro kvantifikace a vyhodnocení bezpečnostních a environmentálních vlivů dopravy" (CG912-058-520, MDČR) a "Výzkumné centrum spalovacích

motorů Josefa Božka II" (1M6840770002, MŠMT). Autor děkuje ing. Richardu Vackovi za umožnění a realizaci porovnávacích měření, která byla provedena v laboratořích TUV-SUD Auto CZ, Praha.

LITERATURA

1. Czech Statistical Yearbook, 2001-2007. Czech Bureau of Statistics, online at http://www.czso.cz/csu/redakce.nsf/i/statisticke_rocenky_ceske_republiky.
2. Statistical Environmental Yearbook of the Czech Republic. Ministry of Environment of the Czech Republic, 2000-2007, online at <http://www.env.cz/AIS/web.nsf/pages/statisticke-rocenky>
3. Smolík, J.; Bízek, V.; Ždímal, V.; Ondráček, J.; Ondráčková, L.; Andělová, L.: Příspěvek dopravy k místnímu znečištění ovzduší. Proceedings of the Ovzduší 2009 conference, April 26-29, 2009, Brno, Czech Republic, pp. 62-66.
4. Adamec, V.: Vliv emisí pevných částic z dopravy na zdraví obyvatel. Doprava, 2005,č.5,s.11-13.
5. Kittelson, D. B., W. F. Watts, and J. P. Johnson 2006. "On-road and Laboratory Evaluation of Combustion Aerosols Part 1: Summary of Diesel Engine Results," Journal of Aerosol Science, 37, 2006, pp. 913-930.
6. Mayer, A. 12th ETH Conference on Combustion Generated Nanoparticles, Zurich, 2007.
7. Gehr, P.; Blank, F.; Rothen-Rutishauser, B.: Fate of inhaled particles after interaction with the lung surface. Paediatric Respiratory Reviews, Vol. 7, Suppl. 1, 2006, pp. S73-S75.
8. Peters, A.: Epidemiology on Health Effects of Solid Nanoparticles. Proceedings of the 12th ETH Conference on Combustion Generated Nanoparticles, Zurich, Switzerland, June 2008.
9. Kuenzli, S.: Chronic pulmonary effects of ambient nano-PM: Lessons learned from PM. 13th ETH Conference on Combustion Generated Nanoparticles, Zurich, Switzerland, June 2009.
10. http://en.wikipedia.org/wiki/European_emission_standards
11. http://ec.europa.eu/enterprise/automotive/directives/vehicles/2007_46_ce.html
12. <http://www.dieselnet.com/standards/>
13. Ročenka dopravy 2008. <http://www.sydos.cz/cs/rocenka-2008/index.html>
14. Vojtíšek-Lom, M.; Fenkl, M.; Dufek, M.; Mareš, J.: Off-cycle, real-world emissions of modern light-duty diesel vehicles. SAE Technical Paper 2009-24-0148. Society of Automotive Engineers, Warrendale, PA, USA, 2009.
15. De Vlieger, D., De Keukeleere, D., Kretzschmar, J.G.: Environmental effects of driving behaviour and congestion related to passenger cars. Atmospheric Environment, Vol. 34, 27, 2000, pp. 4649-4655.
16. Adamec, V., Centrum dopravního výzkumu, Brno, podklady o prašnosti dopravy zapůjčené při osobní komunikaci, 2008.
17. Noland, R.B.; Cowart, W.A.: Analysis of Metropolitan Highway Capacity and the growth in vehicle miles of travel. Transportation 27, 2000, 363-390.
18. Vojtíšek-Lom, M., Cobb, J.T.: On-road light-duty vehicle emission measurements using a novel inexpensive on-board portable system. Sborník konference 8th CRC On-road vehicle emissions workshop, San Diego, California, USA, 1998.
19. Lenaers G., Pelkmans L. and Debal P. (2003): The Realisation of an On-board Emission Measuring System Serving as a R&D Tool for Ultra Low Emitting Vehicles. Int. J. Veh. Design, Vol.31, No. 3, pp 253-268.
20. Miller, J.W.; Cocker, D.; Johnson, K.C.; Park, C.S.; Welch, W.A.; Norbeck, J.M.: Use of a Mobile Laboratory to Measure HDD Real World Emissions from a Number of Standard and Non-Standard Cycles. 12th CRC On-Road Vehicle Emissions Workshop. San Diego, CA, April 15-17, 2002.
21. Dearth, M.A., et al.: SemtechD: The Chassis Roll Evaluation of a Commercial Portable Emission Measurement System (PEMS). SAE Technical Paper 2005-01-0673, Society of Automotive Engineers, Warrendale, PA, USA, 2005.
22. Breton, Leo: Real-time on-road vehicle exhaust gas modular flowmeter and emissions reporting system. United States patent no. 6148656, 2000.
23. Vojtíšek M., Fenkl M., Dufek M.: Effect of high-speed, performance driving on exhaust emissions of modern light-duty vehicles. In: Advances in Automotive Engineering, Brno 2008, ISBN 978-80-7399-496-9.
24. Vojtíšek, M.: Výfukové emise z moderních pístových spalovacích motorů během reálného provozu: trendy, faktory ovlivňující rozložení emisí a anomálie, měřicí metody. Sborník konference Ovzduší 2009, Brno, 26.-29.4.2009, ISBN 978-80-210-4829-4, str. 84-88.

SÍŤOVÁ MĚŘENÍ PM₁ A PM₁₀ V MIKROMĚŘÍTKU

M. GRÉGR, J. HOVORKA

Ústav pro životní prostředí, Přírodovědecká fakulta UK v Praze, Benátská 2, 128 01 Praha 2
Klíčová slova: DustTrak, velké město, malé sídlo

ÚVOD

Práce si klade za cíl změřit variabilitu frakcí PM₁ a PM₁₀ ve velkém městě (Praha) a v malém sídle (Březno u Chomutova) a tato měření porovnat. U obou sídel předpokládáme odlišné zdroje aerosolu. Naměřená data byla zároveň použita k zhodnocení správnosti umístění měřicí stanice. Při měření bylo využito sedm přenosných laserových nefelometrů DustTrak, model 8520, společnosti TSI s impaktory na měření PM₁ a PM₁₀.

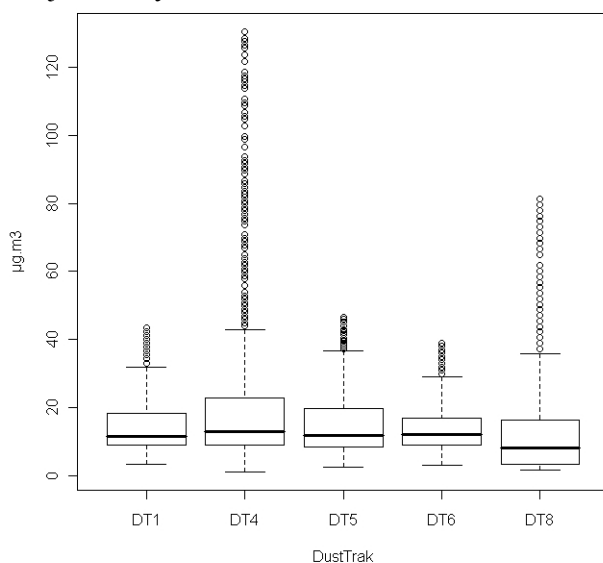
EXPERIMENT

Nefelometry DustTrak - DT umožňují stanovit objemovou koncentraci aerosolu na základě rozptylu světla z laserové diody na procházejícím svazku aerosolu. Jsou kalibrovány na tzv. Arizonský prach (Hitchins et al., 2000). Pokud se velikostní distribuce měřeného aerosolu liší od Arizonského prachu, pak se hodnoty PM₁ a PM₁₀ měřené DT liší od hodnot správných. Nicméně pro naplnění cílů této práce stačí hodnoty relativní. Pro porovnatelnost dat mezi jednotlivými DT byla provedena kolokační měření pro obě měřené frakce. Získané korekční koeficienty se pohybovaly od 0,52 do 1,62 u PM₁ a od 0,60 do 1,97 pro PM₁₀. Měřeny byly koncentrace PM₁ a PM₁₀ s integrační dobou pět minut.

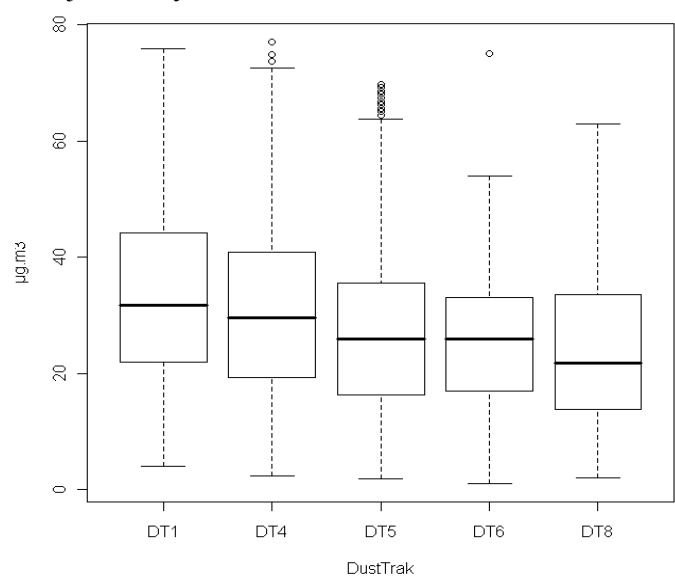
V Praze probíhalo měření v termínu od 1. do 19. 6. 2009. DT byly umístěny na střechách po obvodu univerzitní botanické zahrady na Slupi. Na území o rozloze cca 4 ha bylo rozmístěno celkem 5 DT, nejbližší vzdálenost DT činila 70 m. V termínu od 6. do 12. 8. 2009 se uskutečnilo měření v Březně u Chomutova, kde bylo na střechách budov na území o rozloze cca 25 ha rozmístěno 7 DT, nejbližší vzdálenost přístrojů činila 100 m.

VÝSLEDKY A DISKUSE

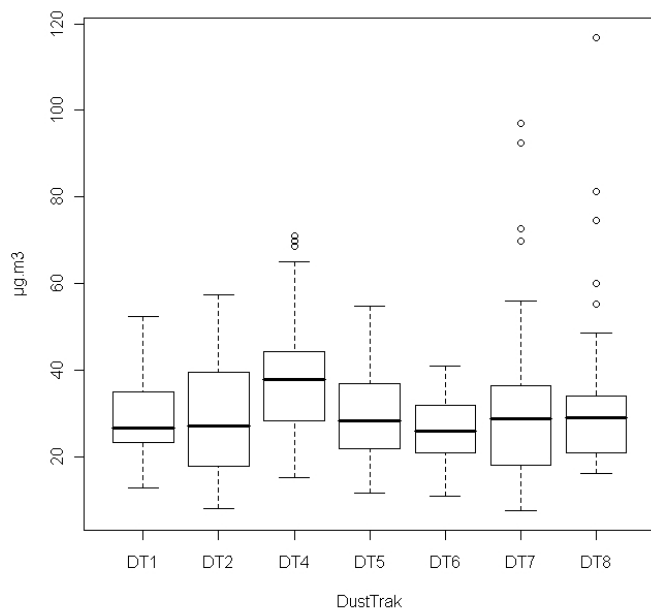
Graf 1: Koncentrace PM₁ v $\mu\text{g}/\text{m}^3$ v Praze dle jednotlivých DustTraků



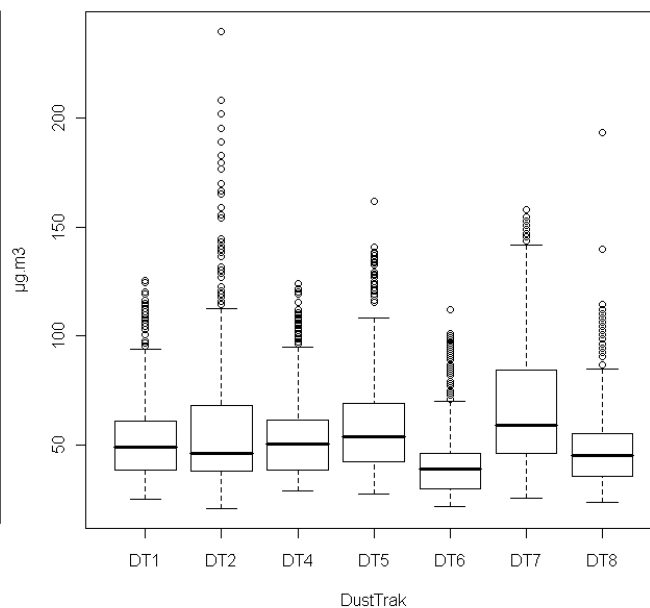
Graf 2: Koncentrace PM₁₀ v $\mu\text{g}/\text{m}^3$ v Praze dle jednotlivých DustTraků



Graf 3: Koncentrace PM_{10} v $\mu g/m^3$ v Březně dle jednotlivých DustTraků



Graf 4: Koncentrace PM_{10} v $\mu g/m^3$ v Březně dle jednotlivých DustTraků



V Praze činí medián PM_{10} $11,9 \mu g/m^3$ a u frakce PM_{10} $26,0 \mu g/m^3$. V Březně u Chomutova to je $28,3 \mu g/m^3$ pro PM_{10} a $49,0 \mu g/m^3$ pro PM_{10} .

ZÁVĚR

Potvrdil se náš předpoklad, že se koncentrace PM_{10} a PM_{10} v rámci mikroměřítká na 5% hladině pravděpodobnosti výrazně neliší. Naopak mezi sídly byly naměřeny výrazné rozdíly. V Březně u Chomutova byly naměřeny více jak dvojnásobné koncentrace PM_{10} oproti Praze, což ukazuje na významný zdroj jemné frakce atmosférického aerosolu v této oblasti. S největší pravděpodobností se jedná o nedaleké elektrárny Pruněřov a zejména pak Tušimice. V Březně tvoří PM_{10} 58% z PM_{10} , v Praze 46%. Koncentrace hrubé frakce, tj. rozdíl $PM_{10} - PM_{10}$ byly v Březně vyšší než-li v Praze. Ale rozdíl není zdaleka tak signifikantní jako v případě jemné frakce do $1 \mu m$. Za možný zdroj hrubého aerosolu v Březně lze považovat nedaleký hnědouhelný povrchový důl Nástup. Práce je součástí projektu VaV SP/1a3/149/08.

LITERATURA

Hitchins J., Morawska L., Wolff R., Gilbert D., (2000), Concentrations of submicrometre particles from vehicle emission near a major road, *Atmospheric Environment*, **34**, 51-59.

VLIV METEOROLOGICKÝCH PODMÍNEK NA KONCENTRACE PM_{2.5} V MĚSTSKÝCH LOKALITÁCH

J. HUZLÍK, R. LIČBINSKÝ, V. ADAMEC

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

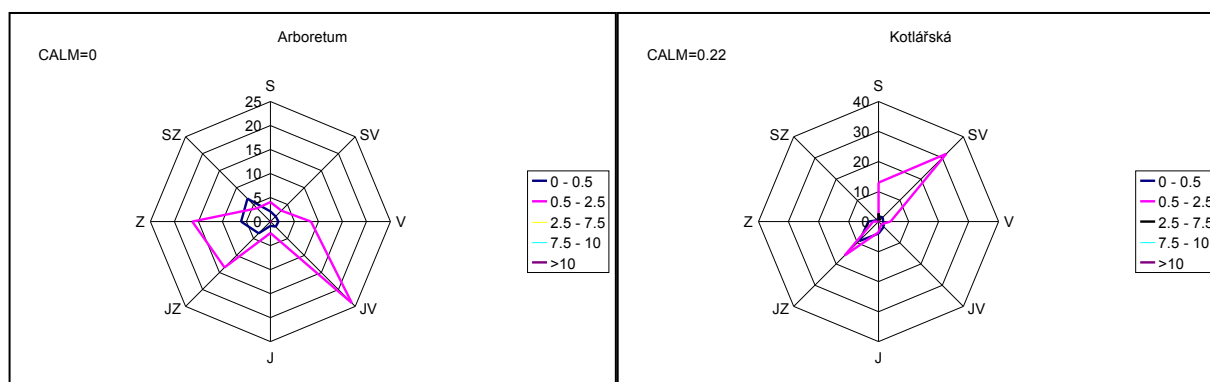
Klíčová slova: pevné částice, meteorologické podmínky, statistika.

METODY MĚŘENÍ

V období od 4.5.2005 do 6.3.2006 bylo v osmi sedmidenních vzorkovacích kampaních provedeno gravimetrické měření 24h koncentrací pevných částic o aerodynamickém průměru menším než 2.5 μm (PM_{2.5}) na dvou městských lokalitách středněobjemovými vzorkovacími čerpadly Leckel MVS 6 (Sven Leckel Ingenierbüro, D). Současně byla měřena teplota, relativní vlhkost vzduchu (denní průměry), rychlost a směr větru (půlhodinové průměry) ve stanicích AIM ČHMU. Na základě získaných výsledků byly sestaveny lineární regresní modely vlivu měřených veličin na koncentraci PM_{2.5}. Z údajů o rychlosti a směru větru byly sestaveny větrné růžice pro každý den měření. Průměry pro obě lokality jsou uvedeny v Tab. 1 a graficky znázorněny na Obr. 1. Lokalizace těchto odběrových míst je znázorněna na Obr. 2.

Tab. 1 Průměrná větrná růžice za celou dobu měření

| | Rychlost větru | | Stupeň síly větru | S | SV | V | JV | J | JZ | Z | SZ | CALM |
|------------------|----------------------|-----|-------------------|-------|-------|------|-------|------|-------|-------|------|------|
| | [m.s ⁻¹] | | | | | | | | | | | |
| Arboretum | 0 | 0,5 | 1 | 2,12 | 1,53 | 1,67 | 1,54 | 0,89 | 3,42 | 6,11 | 6,78 | |
| | 0,5 | 2,5 | 2 | 4,06 | 3,20 | 8,45 | 23,95 | 2,42 | 13,54 | 16,25 | 3,91 | |
| | 2,5 | 7,5 | 3 | 0,07 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,04 | 0,04 | 0,00 | |
| | 7,5 | 10 | 4 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | |
| | >10 | | 5 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | |
| | 0 | | | | | | | | | | | 0,00 |
| Kotlářská | 0 | 0,5 | 1 | 1,73 | 2,02 | 1,49 | 2,47 | 3,96 | 9,14 | 3,42 | 0,68 | |
| | 0,5 | 2,5 | 2 | 12,96 | 31,89 | 3,95 | 1,26 | 3,57 | 15,94 | 1,77 | 0,07 | |
| | 2,5 | 7,5 | 3 | 2,77 | 0,67 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | |
| | 7,5 | 10 | 4 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | |
| | >10 | | 5 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | |
| | 0 | | | | | | | | | | | 0,22 |



Obr. 1 Grafické znázornění průměrné větrné růžice za celou dobu měření

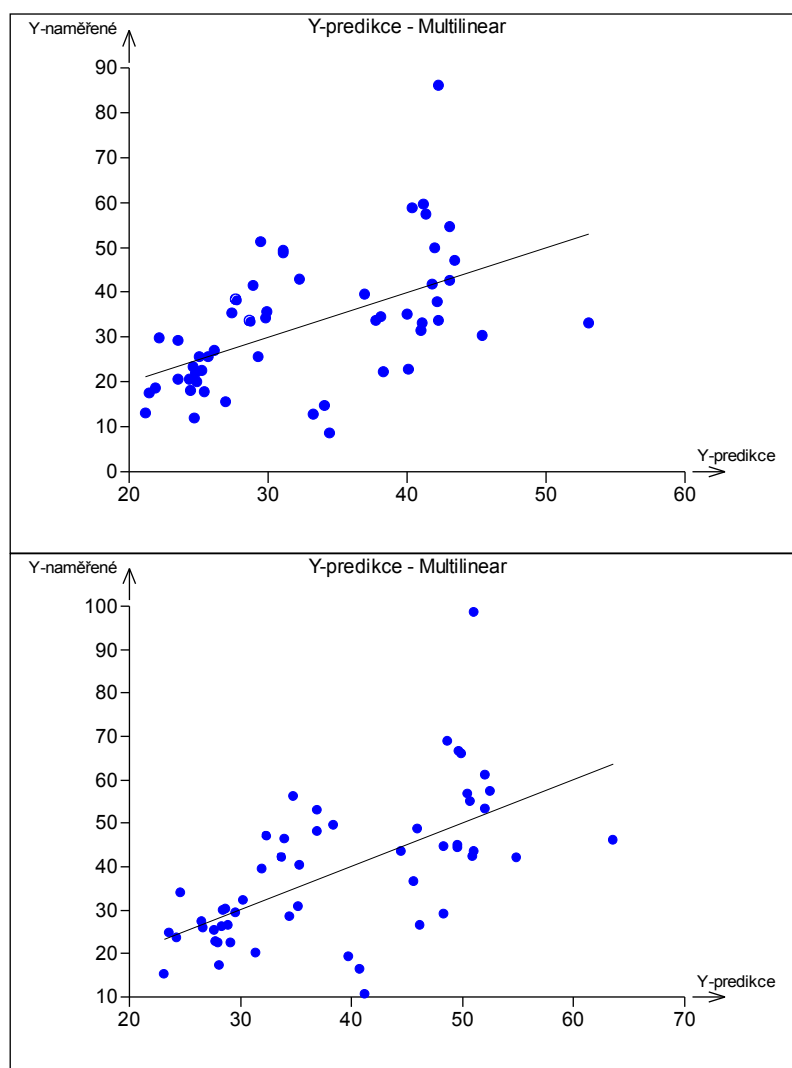


Obr. 2 Odběrové lokality

K vyhodnocení výsledků vícerozměrnou lineární regresí byl použit program QC.Expert 3.0 firmy TriloByte (CZ), modul Regrese.

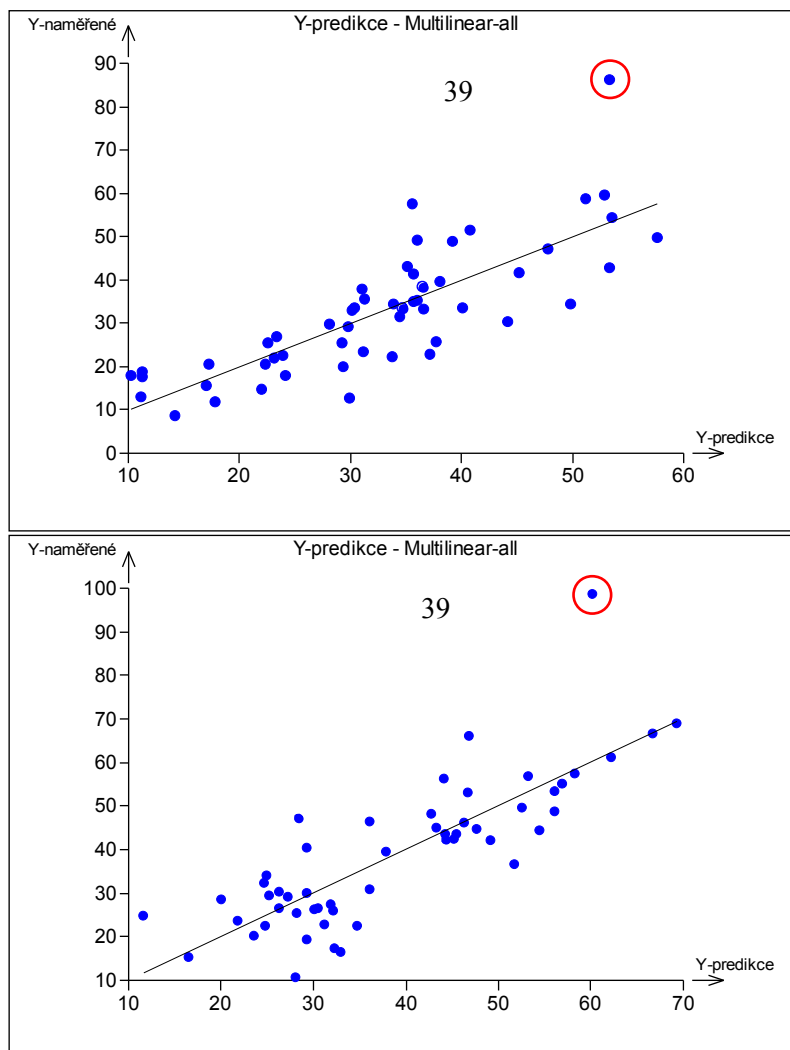
VÝSLEDKY A DISKUSE

Vzhledem k tomu, že byl hledán optimální počet regresních parametrů, byly úvodní výpočty provedeny pro čtyřiadvacetihodinové větrné růžice, průměrnou teplotu vzduchu a relativní vlhkost vzduchu. Pro porovnání je na Obr. 3 znázorněn výstup programu QC.Expert (graf Y-predikce) pro jednoduchou lineární regresi koncentrací $PM_{2.5}$ vs. hodnota T_0/T a na Obr. 4 kompletní vícerozměrný regresní model se zahrnutím všech výše uvedených parametrů. V těchto grafech jsou na ose Y-naměřené naneseny naměřené hodnoty koncentrací $PM_{2.5}$, na ose Y-vypočtené hodnoty $PM_{2.5}$ vypočtené lineární regresi.



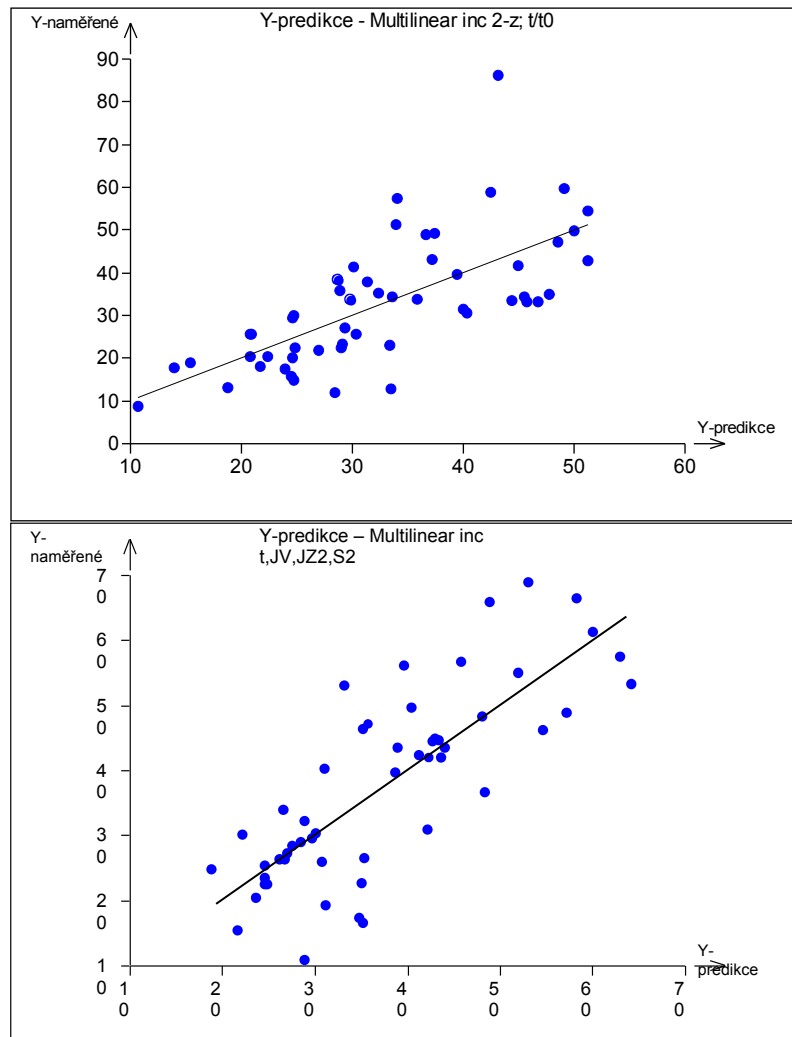
Obr. 3 Jednoduchá lineární regrese $PM_{2.5}=f(T_0/T)$ pro lokality Arboretum a Kotlářská (grafy Y-predikce)

Jak je vidět na Obr. 3, v obou případech tvoří data dva oblaky bodů, které by bylo možné proložit samostatnými přímkami. Zahrnutím meteorologických parametrů do regresního modelu se odstraní rozdělení datových bodů do dvou skupin a zlepší se linearita modelu. Z obou obrázků vyplývá oprávněnost použití vícerozměrné regrese pro konstrukci modelu popisujícího závislost koncentrací $PM_{2.5}$ na meteorologických podmínkách.



Obr. 4 Lineární regrese všech směrů a rychlostí větru $PM_{2.5}=f(T_0/T, [WD-WV]_1, \dots, [WD-WV]_n)$ pro lokality Arboretum a Kotlářská (grafy Y-predikce)

Z analýzy statistické významnosti použitých parametrů však vychází, že kromě teploty jsou všechny ostatní regresní koeficienty nevýznamné. Jejich počet byl tedy postupně snižován odebráním nejméně významných proměnných. Tímto postupem byly nalezeny pro obě lokality modely, které zahrnují pouze statisticky významné parametry. Na Obr. 5 je znázorněn graf Y-predikce pro lineární regresi koncentrací statisticky významných proměnných a koncentrace $PM_{2.5}$. Vypočtená rezidua však nemají konstantní rozptyl, což je jednou z podmínek pro přípustnost lineární regrese metodou nejmenších čtverců. Dále byly otestovány výsledky na přítomnost odlehlých bodů. Jako odlehlý byl označen na Obr. 4 bod 39. Proto byl tento bod vyřazen ze souboru dat a byly provedeny nové výpočty.



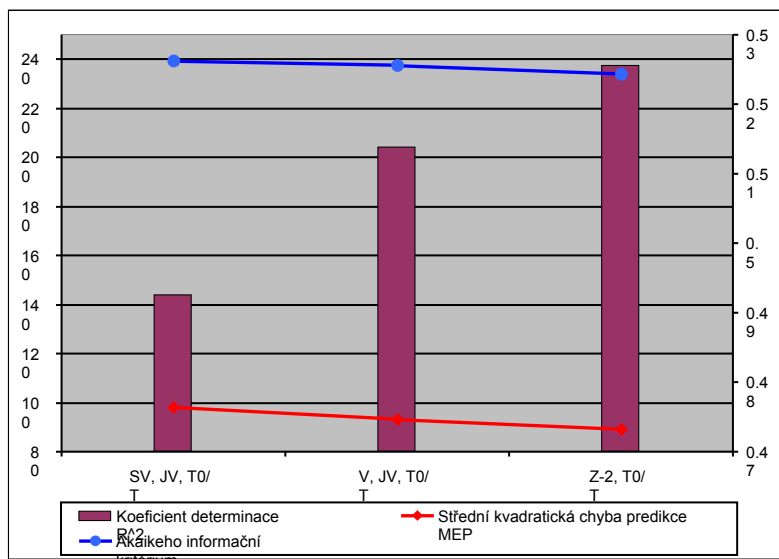
Obr. 5 Regrese pro závislost koncentrací $PM_{2.5}$ na statisticky významných parametrech pro lokality Arboretum a Kotlářská (grafy Y-predikce)

Vyřazením bodu 39 v obou případech došlo k odstranění heteroskedascity (nekonstantnosti rozptylu) v datech, rezidua mají nyní již normální rozdělení a došlo ke zlepšení statistických charakteristik regrese.

Pro ověření byly provedeny také výpočty pro další významné směry větru podle větrné růžice dle Obr. 1. Porovnání parametrů regrese pro tyto modely jsou uvedeny v Tab. 2 a graficky na Obr. 6 pro lokality Arboretum. Z těchto charakteristik vyplývá, že jako nejlepší se jeví model s proměnnými Z-2 a T_0/T , tj. se západním větrem o rychlosti $0.5 - 2.5 \text{ m.s}^{-1}$ a reciprokou absolutní teplotou. Reciproká absolutní teplota byla ve všech modelech zavedena z důvodů odstranění případných problémů při nulovosti absolutního členu. Pokud je při regresi použito místo výrazu T_0/T teploty, jsou charakteristiky regrese ještě o něco lepší. (Tab. 3). Z testování regresního tripletu vyplývá, že vyhovuje metoda nejmenších čtverců a není třeba používat vážených odhadů.

Tab. 2 Statistické charakteristiky regrese

| Model | SV, JV, T_0/T | V, JV, T_0/T | Z-2, T_0/T |
|--|-----------------|----------------|--------------|
| Vícenásobný korelační koeficient R | 0.701 | 0.717 | 0.725 |
| Koeficient determinace R^2 | 0.493 | 0.514 | 0.526 |
| Predikovaný korelační koeficient R_p | 0.175 | 0.202 | 0.224 |
| Střední kvadratická chyba predikce MEP | 98.17 | 92.92 | 88.97 |
| Akaikeho informační kritérium | 239.4 | 237.2 | 233.9 |



Obr. 6 Grafické znázornění vybraných statistických charakteristik regrese - Arboretum

Tab. 3 Statistické charakteristiky regrese modelu Z-2, t (Arboretum) a t, JV, JZ-2, S-2 (Kotlářská)

| Model | Z-2, t | t, JV, JZ-2, S-2 |
|---|--------|------------------|
| Vícenásobný korelační koeficient R | 0.729 | 0.794 |
| Koefficient determinace R ² | 0.531 | 0.631 |
| Predikovaný korelační koeficient R _p | 0.230 | 0.288 |
| Střední kvadratická chyba predikce MEP | 87.78 | 97.15 |
| Akaikého informační kritérium | 233.3 | 238.2 |

ZÁVĚR

Z provedené analýzy vyplývá, že nejlepší parametry má pro lokalitu Arboretum model, který uvažuje závislost koncentrace pevných částic PM_{2.5} v ovzduší na teplotě t a době, po kterou vane západní vítr o rychlosti 0.5 – 2.5 m.s⁻¹ (vyjádřené jako procentuální čtyřicetihodinový podíl) [Z2]. Další možné modely uvažující severovýchodní a jihovýchodní, resp. východní a jihovýchodní vítr jsou sice také statisticky významné, ale jejich parametry jsou poněkud horší. Pro lokalitu Kotlářská má nejlepší parametry model uvažující teplotu, jihovýchodní vítr o rychlosti 0 - 0.5 a 0.5 – 2.5 m.s⁻¹, jihozápadní a severní vítr, oba o rychlosti 0.5 – 2.5 m.s⁻¹. Regresní vztahy jsou tedy dány rovnicemi:

$$c_{PM_{2.5}} = (46.7 \pm 2.4) - (0.38 \pm 0.08) \cdot [Z2] - (0.88 \pm 0.14) \cdot t \quad \text{pro Arboretum a}$$

$$c_{PM_{2.5}} = (46.9 \pm 4.0) + (0.85 \pm 0.36) \cdot [JV1] - (1.33 \pm 0.64) \cdot [JV2] - (0.20 \pm 0.09) \cdot [JZ2]$$

$$- (0.25 \pm 0.12) \cdot [S2] - (0.99 \pm 0.16) \cdot t \quad \text{pro Kotlářskou}$$

s uvedením hodnot regresních koeficientů a ± směrodatnou odchylkou v závorce.

LITERATURA

Meloun, M., Militký, J. Statistická analýza experimentálních dat. Vydání 2., upravené a rozšířené, Praha, ACADEMIA 2004. ISBN 80-200-1254-0. 953 s.

VÝVOJ CYKLÓNU JAKO TŘÍDIČE $PM_{2,5}$ PRO MĚŘENÍ EMISÍ TUHÝCH ČÁSTIC

J.Hemerka, M.Braniš, P.Vybíral

Ústav techniky prostředí, Fakulta strojní ČVUT v Praze

Klíčová slova: měření emisí, $PM_{2,5}$, cyklónový třídič, spalování uhlí

ÚVOD

Jako součást řešení výzkumného záměru Technika životního prostředí č. MSM6840770011 na Ústavu techniky prostředí Fakulty strojní ČVUT v Praze byl vyvinut cyklónový třídič frakcí částic $PM_{2,5}$ pro měření emisí. Tento vývoj reaguje na naléhavou potřebu z praxe, kdy při měření emisí tuhých znečišťujících látek schází údaj o vzájemném hmotnostním podílu frakcí $PM_{2,5}$, PM_{10} a TSP u typických zdrojů znečišťování.

Cílem prací bylo vyvinout cyklónový třídič, který by třídil dle požadavků definice frakce $PM_{2,5}$ v reálném rozmezí odsávaných objemových průtoků u emisních měření 2 až 6 m^3/h a teplot plynu 0 až 200 °C.

Definice frakce $PM_{2,5}$ je v české legislativě v ochraně ovzduší uvedena v oblasti sledování a vyhodnocování kvality ovzduší a to v Nařízení vlády č. 597/2006 Sb. Frakce $PM_{2,5}$ je zde definována jako „částice, které při průchodu velikostně selektivním vstupním filtrem vykazují pro aerodynamický průměr částice 2,5 μm odlučovací účinnost 50 %“. Podobně je frakce $PM_{2,5}$ definována i podle ČSN EN 14907.

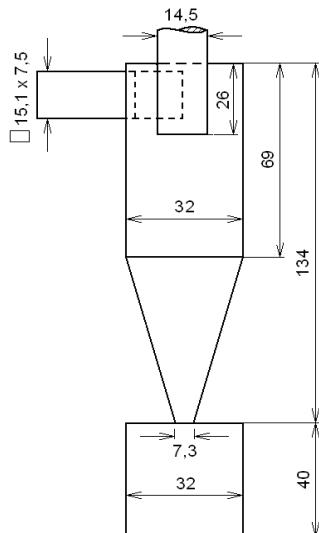
V oblasti emisí není frakce $PM_{2,5}$ definována ani v legislativě ani v normách. Z analogie s měřením imisí však požadavek na vývoj cyklónového třídiče $PM_{2,5}$ pro měření emisí představuje realizovat tříděný odběr vzorku emisí, kde za reprezentativním (izokinetickým) odběrem vzorku emisí je zařazen třídič (cyklón), který u hodnoty aerodynamické velikosti částice 2,5 μm třídí s účinností 50 % a vlastní třídící křivka má tvar „S“ křivky s dostatečnou ostrostí třídění. Protože se u měření emisí případ od případu mění podmínky v odběrovém místě (rychlost, složení nosného plynu, tlak a teplota), je nutno stanovit podmínky - objemový průtok odsátého vzorku - za jakých třídič při odběru vzorku třídí právě podle požadavků frakce $PM_{2,5}$.

VÝVOJ CYKLÓNOVÉHO TŘÍDIČE

V příspěvku [1] jsme informovali o vývoji třídiče PM_{10} , jehož geometrie vychází z cyklónů typu SRI, má průměr $D = 78$ mm s tečným kruhovým vstupem a v rozmezí teplot 0 až 200°C suchého vzduchu a spalín ze spalování uhlí třídí v rozmezí objemových průtoků 2 až 6 m^3/h podle požadavků frakce PM_{10} . Třídící schopnosti cyklónu při odběru vzorku vycházejí z experimentálně zjištěné kriteriální závislosti $Stk_m = f(Re)$, která popisuje změnu hodnoty meze odlučivosti $a_{1,m}$ v závislosti na průtoku a fyzikálních vlastnostech plynu.

V první fázi vývoje třídiče $PM_{2,5}$ jsme předpokládali, že zjištěná kriteriální závislost $Stk_m = f(Re)$ pro cyklón $\phi D = 78$ mm platí i pro jiné geometricky podobné cyklóny a proto byl podle požadavků na rozsah průtoků a teplot a hodnotu $a_{1,m} = 2,5$ μm stanoven průměr cyklónu $\phi D = 35$ mm. Ověřovací testy s vyrobeným cyklónem však ukázaly, že při průtoku vzduchu větším než 3 m^3/h dochází ke strhávání odloučeného prachu z výsypky a následnému poklesu celkové odlučivosti. K podobným závěrům jsme dospěli i u upraveného cyklónu $\phi D = 35$ mm, u kterého byla prodloužena válcová část, zmenšen průměr výmetného otvoru kuželové části a zvětšena výsypka.

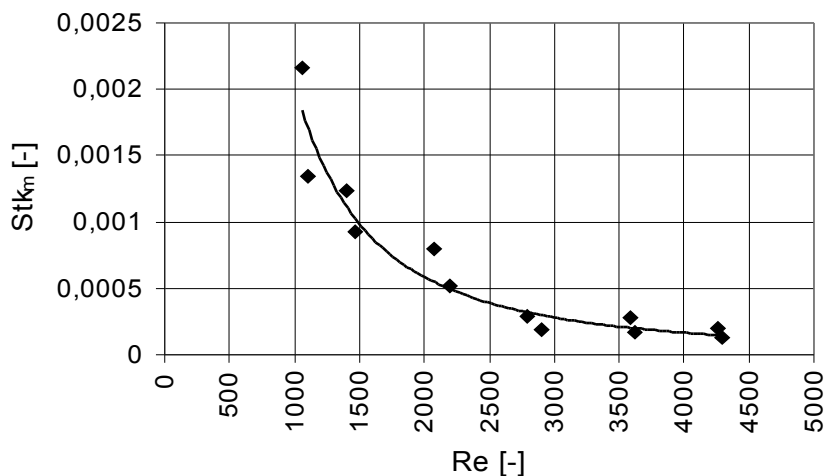
V dalším vývoji jsme se proto soustředili na jinou geometrii cyklónu – štíhlejší s obdélníkovým tangenciálním vstupem. Hlavní rozměry cyklónu byly stanoveny na základě geometrické podobnosti od cyklónů typu URG, používaných k třídění u imisní i emisní alternativy aparatury VAPS (Versatile Air Pollutant Sampler). Výsledkem vývoje je nový cyklón $\phi D = 32$ mm, jehož hlavní rozměry jsou uvedeny na následujícím Obr. 1.



Obr. 1 Hlavní rozměry cyklónu $\phi D = 32$ mm

OVĚŘOVACÍ ZKOUŠKY

Na prašné zkušební trati byla experimentálně stanovena závislost změny odlučovacích schopností cyklónu, vyjádřených závislostí frakční odlučivosti cyklónu na velikosti částice a hodnotou meze odlučivosti $a_{1,m}$ (aerodynamická velikost částice), na objemovém průtoku vzduchu V v rozmezí $5,556 \cdot 10^{-4}$ až $1,667 \cdot 10^{-3}$ m^3/s (2 až 6 m^3/h). Tato závislost byla zobecněna ve formě kritériální závislosti $Stk_m = f(Re)$ [2], zobrazené na Obr. 2 a lze ji nejlépe vyjádřit vztahem



Obr. 2 Obecná kritériální závislost $Stk_m = f(Re)$ pro cyklón $\phi D = 32$ mm

$$Stk_m = 0,000001 + 559 \cdot Re^{-1,81} \quad (1)$$

Vyjádříme-li u kritérií Stk_m a Re_d rychlosti v cyklónu pomocí objemového průtoku V (m^3/s) a Stk_m vyjádříme pomocí meze odlučivosti $a_{1,m}$, přejde kritériální závislost (1) do tvaru

$$\frac{4V}{\pi D^3} \frac{a_{1,m}^2 1000}{18\eta} = 0,000001 + 559 \left(\frac{4V\rho}{\pi D\eta} \right)^{-1,81} \quad (2)$$

Ve vztahu (2) značí V objemový průtok plynu cyklónem v (m^3/s), ρ (kg/m^3) hustotu plynu a η (Pa.s) dynamickou viskozitu plynu. Obě veličiny ρ a η jsou obecně závislé na složení plynu, hustota ρ je dále závislá na stavových veličinách (teplota a tlak) a dynamická viskozita η je funkcí teploty.

POUŽITÍ CYKLÓNU JAKO TŘÍDIČE $\text{PM}_{2,5}$ PRO SUCHÝ VZDUCH

Výsledky měření třídících schopností cyklónu, zobecněné ve formě kriteriální závislosti (2), umožňují odpovědět na otázku, jaký objemový průtok cyklónem je nutno nastavit, aby při dané teplotě cyklón třídil podle požadavků na třídič $\text{PM}_{2,5}$.

U zpracování výsledků předpokládáme, že plyn je suchý vzduch a použijeme běžných vztahů pro vyjádření závislosti $\rho = f(p,t)$ a $\eta = f(t)$ u suchého vzduchu. Výpočet provedeme pro standardní tlak 98 kPa tak, že za $a_{1,m}$ dosadíme hodnotu $2,5 \cdot 10^{-6} \text{m}$ a iterací získáme pro každou zvolenou teplotu t ($^{\circ}\text{C}$) příslušnou hodnotu objemového průtoku vzduchu V (m^3/s). Z dvojic hodnot (V,t) zjistíme závislost $V = f(t)$.

Zjištěnou závislost $V = f(t)$ pro suchý vzduch lze aproximovat polynomem 2. stupně ve tvaru

$$V = 8 \cdot 10^{-6} t^2 + 0,0133 t + 2,575 \quad (3)$$

kde V je z praktických důvodů opět vyjádřeno v (m^3/h).

Ze vztahu vyplývá, že pro suchý vzduch a vlhký vzduch s nižším objemovým podílem vodní páry, kdy se relevantní fyzikální vlastnosti vlhkého vzduchu prakticky neliší od vlastností suchého vzduchu, lze cyklón průměru $D = 32 \text{ mm}$ použít v rozmezí běžných teplot u emisních měření a běžných průtoků odsávaného vzorku jako třídič $\text{PM}_{2,5}$, neboť se požadovaný průtok vzduchu cyklónem V zvyšuje z hodnoty $2,6 \text{ m}^3/\text{h}$ při teplotě 0°C na $5,6 \text{ m}^3/\text{h}$ při 200°C .

POUŽITÍ CYKLÓNU JAKO TŘÍDIČE $\text{PM}_{2,5}$ V EMISÍCH ZE SPALOVÁNÍ UHLÍ

Pro jiný plyn než suchý vzduch se použitelnost cyklónu jako třídiče $\text{PM}_{2,5}$ liší od vztahu (3) a lze jej odvodit analogickým postupem jako u suchého vzduchu z kriteriálního vztahu (2) podle konkrétních závislostí hustoty ρ a dynamické viskozity η na složení a stavu plynu.

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

U spalovacích zdrojů se při výpočtu kotlů pracuje s kinematickou viskozitou ν (m^2/s), takže výchozí kriteriální vztah (2) lze s použitím závislosti $\eta = \nu \cdot \rho$ s výhodou přepsat do tvaru

$$\frac{4V}{\pi D^3} \frac{a_{1,m}^2}{18\nu \rho} = 0,000001 + 559 \left(\frac{4V}{\pi D \nu} \right)^{-1,81} \quad (4)$$

Stanovení hustoty spalin ρ (kg/m^3) vychází ze vztahu pro vyjádření hustoty vlhkých spalin při normálních podmínkách ρ_N (kg/m^3) a stavové rovnice

$$\rho_N = \rho_{s,N} \omega_s + \rho_{p,N} \omega_p \quad (5)$$

$$\rho = \rho_N \frac{p}{p_N} \frac{T_N}{T} \quad (6)$$

kde $\rho_{s,N}$ (kg/m^3) a $\rho_{p,N}$ (kg/m^3) značí hustotu suchých spalin a vodní páry za normálních podmínek a ω_s (1) a ω_p (1) objemový podíl suchých spalin a vodní páry ve spalinách. Hodnota $\rho_{s,N}$ (kg/m^3) závisí na složení paliva a lze ji přesně stanovit výpočtem dle rovnic spalování nebo výpočtem ze známého složení suchých spalin.

Zjednodušeně lze $\rho_{s,N}$ stanovit ze známého faktu, že hustota suchých spalin závisí zejména na přebytku spalovacího vzduchu α (1), které se zobrazí v hodnotě skutečného obsahu CO_2 ve spalinách a méně záleží na složení paliva. Podle [3] lze pro $\rho_{s,N}$ při spalování hnědého uhlí odvodit vztah

$$\rho_{s,N} = 1,293 + 0,004938 CO_{2,skut} \quad (7)$$

kde $CO_{2,skut}$ (1) značí skutečný objemový podíl CO_2 ve spalinách. Podobně pro černé uhlí lze odvodit vztah

$$\rho_{s,N} = 1,293 + 0,004929 CO_{2,skut} \quad (8)$$

Vlastní zjednodušený výpočet skutečné hustoty spalin ρ (kg/m^3) pak spočívá v následných krocích:

- volba použitého uhlí (Č.U. nebo H.U.) a tím stanovení maximální hodnoty CO_2 ve spalinách $CO_{2,max} = 0,1915$ u hnědého uhlí, resp. $CO_{2,max} = 0,188$ u černého uhlí [3],
- volba přebytku spalovacího vzduchu α (1) nebo objemového podílu O_2 ve spalinách,
- výpočet $CO_{2,skut}$ dle rovnice pro ideální spalování $CO_{2,skut} = CO_{2,max} / \alpha$,
- výpočet $\rho_{s,N}$ (kg/m^3) dle (7) nebo (8),
- volba objemového podílu vodní páry ve spalinách ω_p (1), volba tlaku p (Pa),
- výpočet ρ_N (kg/m^3) a ρ (kg/m^3) dle vztahů (5) a (6).

Kinematickou viskozitu spalin ν (m^2/s) lze dle [4] stanovit na základě vztahu

$$\nu = M_v \nu_{stř} \quad (9)$$

kde $\nu_{stř}$ (m^2/s) značí kinematickou viskozitu pro spaliny středního složení (objemový podíl vodní páry ve spalinách $\omega_p = 0,11$ a objemový podíl CO_2 ve spalinách 0,13) a M_v (1) korekční součinitel, který závisí na skutečné hodnotě ω_p a teplotě spalin.

Hodnota $\nu_{stř}$ (m^2/s) závisí na teplotě a závislost $\nu_{stř} = f(t)$ lze dle podkladů v [4] vyjádřit v rozmezí teplot 0 až 200 °C jako

$$\nu_{stř} = (1 \cdot 10^{-4} t^2 + 0,0795 \cdot t + 11,9) \cdot 10^{-6} \quad (10)$$

Korekční součinitel M_v (1), který závisí na skutečné hodnotě ω_p a teplotě spalin, nabývá v rozmezí teplot 0 až 200 °C hodnot v relativně úzkém rozmezí 0,95 – 1,0 [4].

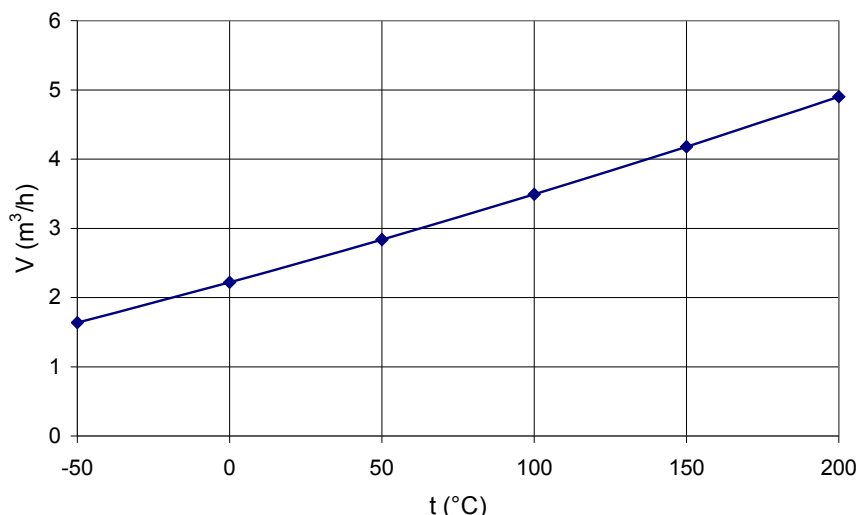
Stanovení závislosti objemového průtoku vzorku spalin V na teplotě spalin t , pro kterou je možné cyklón při zvoleném tlaku p (Pa) použít jako třídič $PM_{2,5}$, je provedeno ve formě autorizovaného software [5].

PŘÍKLAD VÝPOČTU

Jako příklad výpočtu je uveden výpočet spalin při spalování H.U. při tlaku, $p = 98$ kPa, $\omega_p = 0,12$, $\alpha = 1,4$. Výpočtem vycházejí hodnoty $\rho_{s,N} = 1,3606$ kg/m^3 a $\rho_N = 1,2938$ kg/m^3 a výsledná závislost $V = f(t)$, kde se při odběru vzorku dosahuje podmínky $a_{1,m} = 2,5 \cdot 10^{-6} m$, je ve formě polynomu 2. stupně dána následujícím vztahem

$$V = 7 \cdot 10^{-6} \cdot t^2 + 0,0120 \cdot t + 2,2212 \quad (11)$$

kde V je vyjádřeno v (m^3/h). Tato závislost je pro ilustraci graficky vynesena na obr. 3.



Obr. 3 Závislost objemového průtoku V (m^3/h) na teplotě spalin t ($^{\circ}\text{C}$) pro cyklón $D = 32$ mm jako třídíče $\text{PM}_{2,5}$ při tlaku 98 kPa. Platí pro spalování H.U. s parametry $\omega_p = 0,12$ a $\alpha = 1,4$

Z uvedené závislosti vyplývá, že pro běžné podmínky spalování a běžné teploty spalin v místě měření emisí se objemový průtok odsátého vzorku, při kterém cyklón třídí jako třídíče $\text{PM}_{2,5}$, nachází v požadovaném rozsahu objemových průtoků vzorku 2 až 6 m^3/h .

Použitelnost cyklónu jako třídíče $\text{PM}_{2,5}$ v požadovaném rozsahu objemových průtoků vzorku 2 až 6 m^3/h u spalin při spalování uhlí byla posouzena pomocí ASW v reálném rozmezí parametrů spalin:

- přebytek spalovacího vzduchu α (1) v rozmezí 1,2 až 2 (určuje rozsah objemového podílu CO_2 ve spalinách) ,
- objemový podíl vodní páry ve spalinách $\omega_p = 0,08$ až 0,15 u Č.U.,
- objemový podíl vodní páry ve spalinách $\omega_p = 0,10$ až 0,25 u H.U.,
- statický tlak byl zvolen konstantní, $p = 98$ kPa.

Výsledkem jsou závislosti $V = f(t)$ pro spaliny ze spalování Č.U. nebo H.U. a pro jednotlivé kombinace α a ω_p .

ZÁVĚR

Z uvedených závislostí $V = f(t)$ pro suchý vzduch a běžné podmínky při spalování H.U. a dalších závislostí $V = f(t)$, stanovených výpočtem pomocí ASW pro výše uvedené rozsahy parametrů spalin při spalování Č.U. a H.U. vyplývá, že :

- Závislost objemového průtoku odsátého vzorku V (m^3/h) na teplotě plynu t ($^{\circ}\text{C}$) je významná a v reálném rozmezí teplot plynu se V mění až několikanásobně.
- Konkrétní objemové průtoky spalin se výrazně liší od hodnot průtoků pro suchý vzduch a vlhký vzduch s nižšími obsahy vlhkosti. Rozdíly jsou na úrovni 12 až 13 %.
- U vlastních spalin se rozdíly průtoků při určité teplotě liší podle složení spalin v rozsahu 1 až 2 % u Č.U. a 4 až 6 % u H.U. Vyšší rozsah u H.U. odpovídá vyššímu rozsahu ω_p u spalování H.U. U daných teplot nejsou rozdíly mezi průtoky pro spaliny z H.U. a Č.U. příliš významné.
- Ve všech případech se v rozmezí teplot do 200 $^{\circ}\text{C}$ požadovaný objemový průtok V nachází v rozmezí 2 až 6 m^3/h , běžném pro odběry vzorků u emisních měření, takže u běžných případů spalování lze cyklón o průměru $D = 32$ mm použít u měření emisí jako třídíče frakce $\text{PM}_{2,5}$.

Konkrétní hodnotu objemového průtoku odsávaného vzorku pro daný případ je možno stanovit s využitím autorizovaného software [5], vytvořeného na našem pracovišti.

PODĚKOVÁNÍ

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

LITERATURA

- [1] Hemerka, J., Braniš, M., Vybíral, P., Hruška, A.: Použití cyklónu jako třídiče PM_{10} u měření emisí u suchého vzduchu a u spalování uhlí, Sborník konference ČAS 2008, str. 69-70, Praha, 2008
- [2] Vybíral, P., Braniš, M., Hemerka, J.: $PM_{2,5}$ Emission Classifier, *Chemical Engineering Transactions*, Vol. 17, pp. 355-360, 2009
- [3] Jelínek, V., Vanko, R.: Komínová technika, vydala firma KOMTEC a ROKA
- [4] Dlouhý, T.: Výpočty kotlů a spalovacích výměníků, Vydavatelství ČVUT, Praha, 1999
- [5] Hemerka, J., Braniš, M., Vybíral, P., Hruška, A.: Cyklón jako třídič $PM_{2,5}$ u měření emisí tuhých částic ze spalování uhlí – stanovení objemového průtoku odsátého vzorku, Autorizované software Ú12116 ASW – $PM_{2,5}$ 09, FS ČVUT v Praze, 2009

THE EFFECT OF AIR POLLUTION AND CLIMATIC FACTORS ON THE ELITE ATHLETES PERFORMANCE: PM₁₀, TEMPERATURE AND RELATIVE HUMIDITY DURING THE SUMMER OLYMPIC GAMES IN BEIJING, CHINA

M. BRANIŠ¹ and J. VĚTVIČKA²

¹Charles University in Prague, Faculty of Science, Institute for Environmental Studies, Albertov 6, 12843 Prague 2, Czech Republic, branis@natur.cuni.cz

²Czech Olympic Committee, Medical Commission, Benešovská 6, 101 00 Prague 10, Czech Republic

Keywords: Olympic Games; air pollution; particulate matter; exercise; sport; elite athletes

INTRODUCTION

Research into exercise and particulate air quality demonstrated that increased physical activity and the related increase in minute ventilation are decisive factors enhancing the effect of polluted air on the well-being and/or health of the examined individuals. It has been found that the amount of inhaled particulate matter increases with the intensity of exposure (Carlisle and Sharp, 2003; Daigle et al., 2003). Exercise at high ambient aerosol levels may increase the risk of lung and vascular damage, not only because total particle deposition increases in proportion to minute ventilation, but also because the deposition fraction nearly doubles from rest to intense exercise (Daigle et al., 2003; Chalupa et al., 2004). It has been repeatedly documented that increased concentrations of atmospheric pollutants, together with or independent of high ambient temperature and high relative humidity, may also significantly affect the performance of elite athletes and their health, especially those who suffer from asthma (Atkinson, 1996; Coris et al., 2004; McKenzie and Boulet, 2008; Seto et al., 2005).

METHODS

A fast-responding DustTrak (DT) laser photometer (TSI, Model 8520) was used to measure the PM₁₀ concentrations. Logging interval of the photometer was set at 15 minutes. The instrument was placed in the Olympic Village in Beijing in the 1st floor on a balcony on the North side of the B 3 Tower building. The ambient temperature and relative humidity were recorded together with the PM₁₀ data by a Commeter D3121 combined thermo-hygrometer. The logging interval of the temperature/relative humidity monitor was also set at 15 minutes. The measurements were begun in Beijing on August 3 and terminated on August 24, 2008. The whole monitoring period was divided into two parts: the “pre-game” time August 3 to 8 and the “during games” time August 9 to 24 2008.

Because only one-spot measurements from the Olympic village were performed, to overcome this problem we compared our light scattering data with the outcomes of four independent measurements (two of which were performed with the same instrument) taken in different places before and during the Olympic Games by other institutions (BBC, 2008; UNEP, 2009; Wang et al., 2008; Wang et al., 2009). Since we had no access to the original data, we manually reconstructed the numerical values from the graphs available from the three sources by overlapping their enlarged copies with a fine grid of 5µg.m⁻³ and transferring the values into a spreadsheet. The ratios between the same-day concentrations taken by the different monitoring instruments were also calculated.

RESULTS

The PM₁₀ concentrations were highly variable during the monitoring period (Fig. 1, Tab. 1). The average 15-min concentration of PM₁₀ over the whole 22-day long measurement period was 177.7µg.m⁻³. The pre-games period (between August 3 and 8, 2008) was characterized by higher PM concentrations (average 352.9 µg.m⁻³ for untreated data) than the period of the games (between August

9 and 24, 2008) when the average 15-minute PM₁₀ concentration was approximately three times lower, reaching 114.7µg.m⁻³ (Fig. 1).

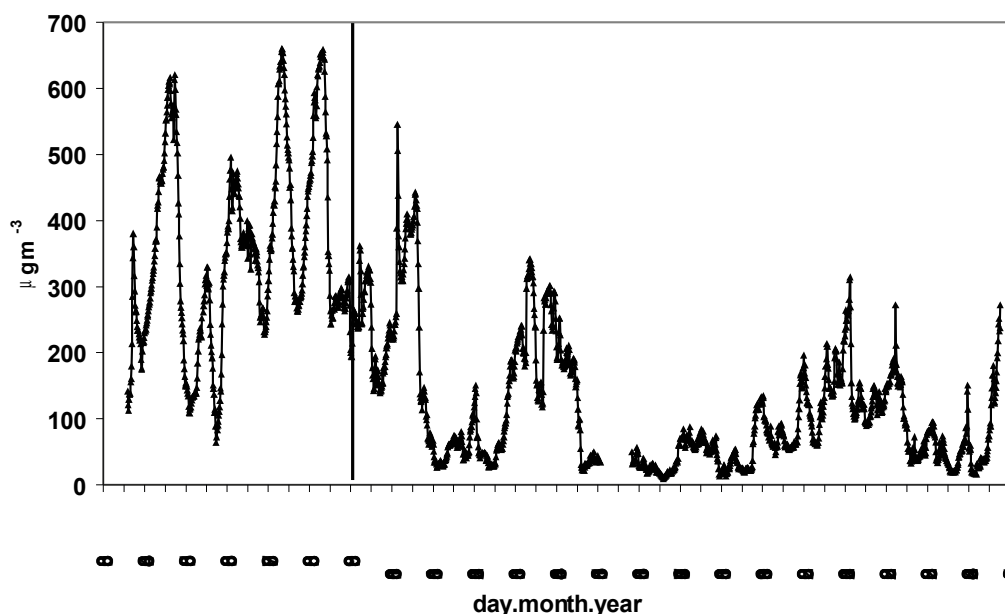


Figure 1: Time series of 15-min PM₁₀ concentrations before (3 - 8 August) and during (9 - 24 August) the XXIX Summer Olympic Games in Beijing, 2008. The solid vertical line divides the two periods.

Table 1: Descriptive statistics of 15-min concentrations of particulate matter (PM₁₀), temperature (t°C) and relative humidity (RH) during the Olympiad in Beijing (untreated DustTrak PM₁₀ data).

| | average | SD | median | maximum | minimum |
|--|---------|-------|--------|---------|---------|
| all data (3 – 24 August) | | | | | |
| PM ₁₀ (µg.m ⁻³) | 177.7 | 152.1 | 133.0 | 661.0 | 10.0 |
| t (°C) | 26.1 | 3.3 | 26.1 | 35.1 | 19.8 |
| RH (%) | 79.4 | 14.2 | 80.6 | 100.0 | 35.3 |
| pre-games period (3 – 8 August) | | | | | |
| PM ₁₀ (µg.m ⁻³) | 352.9 | 146.3 | 330.0 | 661.0 | 64.0 |
| t (°C) | 29.6 | 2.4 | 29.3 | 35.1 | 25.1 |
| RH (%) | 74.8 | 11.5 | 75.1 | 100.0 | 35.5 |
| during games period (9 – 24 August) | | | | | |
| PM ₁₀ (µg.m ⁻³) | 114.7 | 93.7 | 77.0 | 546.0 | 10.0 |
| t (°C) | 25.0 | 2.7 | 25.0 | 33.3 | 19.8 |
| RH (%) | 81.0 | 14.6 | 83.1 | 100.0 | 35.3 |

The difference between these two periods was highly statistically significant ($p < 0.001$; Man-Whitney test). The maximum concentrations were recorded before the beginning of the event around 2 A.M. on the 7th of August (661µg.m⁻³) and around 2 AM on the 8th of August (559µg.m⁻³); however, a high maximum was also recorded on the first day (August 9) of the games period (546µg.m⁻³). From then on, 15-minute concentrations over 250µg.m⁻³ were exceptional. Similarly to the PM₁₀ concentrations, the relative humidity and ambient temperature also varied during the period of measurements (Fig. 2, Table 1). The average pre-games humidity was lower (74.8%) than that recorded during the Olympic Games event (81.0%), presumably due to increased frequency of precipitation. According to the official reports, there were no rain episodes during the pre-games period (August 3 to 8, 2008) and 6 days with rain during the Olympic Games (August 9 to 24, 2008). The variability in the relative humidity during the latter period was much higher than during the pre-games period. The difference between the two values was highly statistically significant ($p < 0.001$) (Fig. 3). On the other hand, the ambient temperature was consistently lower (average 25.0°C) during the Olympic Games event than

during the period preceding the games (average 29.6°C). This difference was also highly statistically significant ($p < 0.001$).

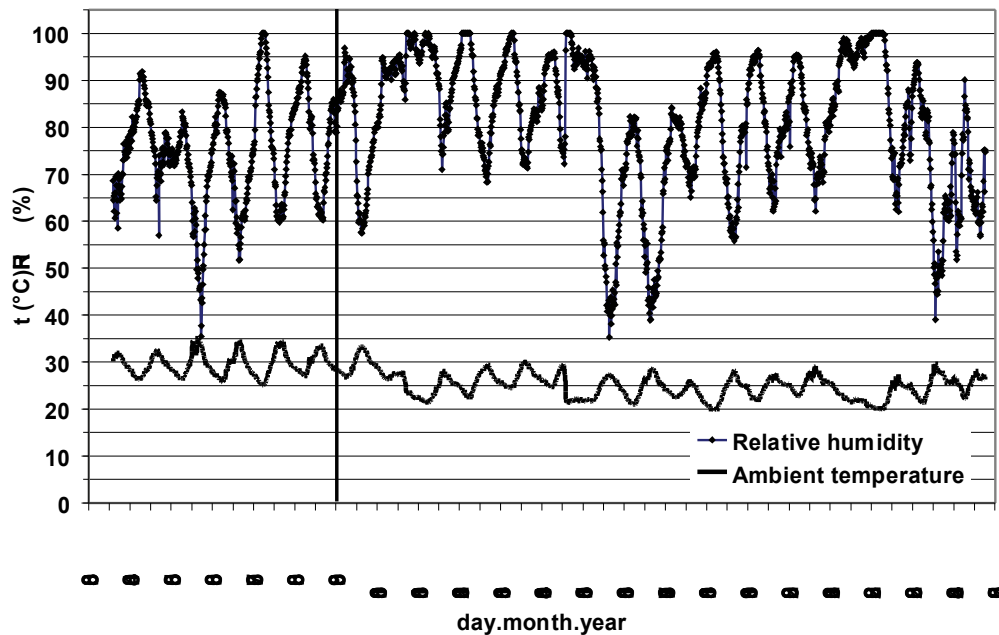


Figure 2: Time series of 15-minute temperature and relative humidity data before (August 3 - 7) and during (August 8 - 24) the XXIX Summer Olympic Games in Beijing, 2008. The solid vertical line divides the two periods.

DISCUSSION

There are two basic problems related to the above given results. One of the key factors affecting the data quality is the systematic bias of the instrument used for the PM_{10} measurements; the second one is that data from only a single site were available for the analysis.

As stated by Gorner et al. (1995) nephelometers can be fairly simple and compact instruments with excellent sensitivity and time resolution; however, scattering per unit mass is a strong function of the particle size and refractive index. Therefore, readings from light scattering devices should be calibrated separately for different types of indoor and outdoor microenvironments, as well as for different seasons. Researchers who used the same type of instrument suggest that the bias of DT is linearly proportional to the reference methods and that the readings of the instrument can be recalculated according to the ratio between the reference and the photometer readings (Jenkins et al., 2004) or according to a linear regression equation (Branis, 2006; Jenkins et al., 2004; Ramachandran et al., 2003; Chang et al., 2001; Morawska et al., 2003; Wu et al., 2002). A systematic overestimation between 2 – 3 fold against the reference values was mentioned in most of the studies using the same type of photometer (Chung et al., 2001; Jenkins et al., 2004; Ramachandran et al., 2003; Yanoski et al., 2002; Chang et al., 2001; Morawska et al., 2003; Wu et al., 2002; Lehoczy and Williams, 1996).

Accepting a correction factor of 2.5 for our data (dividing the raw 15-min data by a factor of 2.5) showed that calculated PM_{10} daily average concentrations before the games (August 3 to 8) were all above the WHO and EU recommended limits of $50\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ (between 88 and $172\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$), while the concentrations during the Olympic Games event (August 9 to 24) decreased dramatically to values between 10 and $165\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, with most of the daily concentrations being below the limit. Of the 16 days of the event, only 5 days exhibited levels higher than the recommended daily limit of $50\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$.

The second problem in the study was related to the fact that only one-spot measurements were available for the main Olympic Games area air-quality assessment. To overcome this problem, we

compared our data with the outcomes of three independent measurements taken by different institutions and at different places before and during the Olympic Games.

Comparison between our and the BBC 24-hour DT data (BBC, 2008) revealed that the regression equation was $y = 0.53x + 4.43$; $R^2 = 0.70$ (where x = our data and y = the BBC data). After discarding two outliers from the BBC set (9.1% of the data), the regression equation showed improved association between the two datasets ($y = 0.42x + 11.38$; $R^2 = 0.85$). The ratio between our and the BBC data for the whole period of measurement (22 days) was 2.4 ± 0.89 . Discarding of the two outliers did not substantially change this ratio (2.25 ± 0.85). The regression as well as the ratio between the two datasets revealed that the BBC data were presumably adjusted for the photometer bias, by a correction coefficient, of approximately two.

The comparison with the UNEP (in fact the Beijing municipal air quality network) results also exhibited a very high degree of correlation (UNEP, 2009). The regression analysis showed reasonable association between the two datasets: $y = 0.27x + 22.60$; $R^2 = 0.75$ (where x = our DT PM_{10} data and y = the PM_{10} data from the UNEP assessment). The ratio between the UNEP and our PM_{10} 24-hour data was 2.47 ± 1.22 . The association between the two PM_{10} datasets improved ($y = 0.30x + 17.90$; $R^2 = 0.89$) after eliminating two outliers from the dataset (9.1% of the data), while the ratio again remained almost the same (2.34 ± 0.61). Accepting the fact that the UNEP data were obtained from measurements performed by a standard method, both the slope of the regression line and the ratio between the two variables showed that the correction factor of about 3 is needed to adjust the DT overestimation. The positive increment in the equation corresponding to approximately $20 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ may be caused by the fact that our site was more likely a background site without strong influence of traffic (residential area of the Olympic Village), while some of the National monitoring stations (from which the UNEP total average was calculated) could record higher concentrations of aerosol due to their proximity to streets and other urban aerosol sources (the values presented in the UNEP document were the average of all 27 Beijing monitoring sites).

The third comparison with the Wang (2008) $PM_{2.5}$ daily averaged data measured by the same instrument (DT) revealed also an excellent overlap. The regression equation $y = 0.4x - 5.8$; $R^2 = 0.87$ (where x = our data and y = the Wang, 2008 DT data) improved significantly when two outliers were discarded to $y = 0.42x - 4.45$; $R^2 = 0.96$. The ratio between our and Wang's concentrations (3.25 ± 1.19 for full record and 3.0 ± 1.0 after eliminating two outliers) showed that similarly to the BBC data also Wang's data were corrected by a factor of about three. The negative increment in the regression equation may be related to a $PM_{2.5}$ and PM_{10} difference in the instrument readings.

Finally the fourth comparison between the 24-hour high volume cascade impactor PM_{10} (Wang et al., 2009) and our DT data showed a good correlation too: $y = 0.43x + 31.85$; $R^2 = 0.78$ (where x = our data and y = the Wang, 2009 cascade impactor data). Also this association improved by discarding two outlying numbers ($y = 0.46x + 28.56$; $R^2 = 0.90$). Ratio of our DT and Wang et al., 2009 cascade impactor (1.61 ± 0.89 for full record and 1.49 ± 0.52 after elimination of two outliers) showed that either lower correction factor is needed to adjust the DT data or that the concentrations measured by the cascade impactor were recorded at a location exposed to higher particulate matter concentrations. This assumption is also supported by the high positive increment corresponding to approximately $30 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$.

The fact that non-coordinated measurements (taken at different places and/or by different methods in different heights above ground and presumably integrating over different periods of time) performed in the vicinity of the Olympic village exhibited a very high level of accordance allowed us to consider our one-spot measurements from the balcony of the Olympic village as reasonable and representative for the whole area. At the same time also the single-spot measurements of other teams seem reliable.

The air quality in Beijing has been studied in the past by a number of researchers who concluded that the city is one of the most polluted urban areas in the world (Zhang et al., 2007). High particulate matter levels were also expected for the period of the Summer Olympic Games. Our data, limited to

one-spot photometer measurements, can confirm this fact but only for the pre-game period. Correcting out daily DT values by a factor of 2.5 revealed high PM₁₀ concentrations over 150µg.m⁻³ during the days prior to the games. However, particulate matter levels during the period of the games were significantly lower than expected. The PM₁₀ concentrations corrected by a factor of 2.5 exceeded the WHO and EU recommended limits only in 5 of the 16 days of the competitions.

The sudden drop in particulate air pollution at the beginning of the games can be logically attributed to previously announced drastic cuts in industrial production in the Beijing region and restrictions imposed on urban traffic, namely on the use of private cars (UNEP, 2009). However, we can document that changes in PM concentrations were not necessarily due solely to restrictions on emission sources. Our temperature and relative humidity data, together with on-site observations, support the concept that a significant part of the pollutants drop was caused by improved weather conditions (cooling of the air, increased frequency of precipitation, windy conditions). Because of this coincidence, it is not clear what proportion of the improvements can be attributed to the mitigation measures and what to favourable weather conditions. Similar uncertainties were mentioned by Cermak and Knutti (2009) in one of the first publications attempting to analyze the effect of emission reduction on improved ambient air quality during the XXIX Summer Olympic Games in Beijing.

As has been pointed out by many authors, sports activity in highly polluted environments and/or under extreme weather conditions can have a severe impact on exercising person's performance or even health (Atkinson, 1996; Carlisle and Sharp, 2001; Coris et al., 2004; McKenzie et al., 2008). Unfortunately, no scientific publication has so far provided systematic and long-term observations of air quality during previous Olympic Games suitable for risk estimation. Because of the lack of data, we compared our results only with the available information on environmental factors (temperature and relative humidity) accompanying the central Olympic discipline - the Olympic marathon - between the first and last modern Olympiad held in Athens (1896 to 2004) and tried to match the existing information with the Beijing event). The average temperature and relative humidity ($24.5 \pm 0.92^\circ\text{C}$; $72.8 \pm 6.3\%$) recorded by us during the event in Beijing (August 24, 2008 7:30 to 10:30 A.M.) corresponded to or were slightly higher than the averages (24.1°C , 58.7%) reported by Peiser and Reily (2004) in their historical review of all the 25 Summer Olympic Games. If we compare our data with the long term August temperature and relative humidity averages presented by Borresen (2008) for Beijing, they fell in the low end of the range given by this author.

According to the comparison given above and taking into account the PM₁₀ levels recorded by us and by others during the Olympic Games venue, neither the meteorological nor the air quality data revealed any extremes that could be considered hazardous for the participating competitors. We can also conclude that none of the papers aimed at modelling or pre-assessment of pollutant levels during the Beijing games succeeded in their predictions or expectations. Virtually all the predictions speculated that high concentrations of NO_x, O₃ or PM will be reached and concluded that these levels could have negative effects on the athletes' performances and health (McKenzie and Boulet, 2008; Borresen, 2008; Streets et al., 2007; Flouris, 2006). According to our results, we can conclude that the participants at the XXIX Summer Olympic Games in Beijing were not at risk from poor air quality in terms of health and/or performance.

REFERENCES

- Atkinson, G. (1996) Air pollution and exercise. *Sport Exercise and Injury*, 2, 1-7
- Bagenal, F. (2008) Smog in Beijing five times over safety limit as Olympics nears. *The Sunday Times*, July 6 2008.
- Borresen, J. (2008) Environmental considerations for athletic performance at the 2008 Beijing Olympic Games. *International SportMed Journal*, 9(2), 44-55.
- Branis, M. (2006) The contribution of ambient sources to particulate pollution in spaces and trains of the Prague underground transport system. *Atmospheric Environment*, 40(2), 348-356.
- BBC (British Broadcasting Corporation) (2008) Beijing pollution: Facts and figures. <http://news.bbc.co.uk/2/hi/asia-pacific/7498198.stm>; Last access June 2008.

- Carlisle, A.J., Sharp, N.C.C. (2001) Exercise and outdoor ambient air pollution. *British Journal of Sports Medicine*, 35, 214-222.
- Cermak, J., Knutti, R. (2009) Beijing Olympics as an aerosol field experiment. *Geophysical Research Letters*, 36:L10806.
- Chalupa, D. C., Morrow, P. E., Oberdorster, G., Utell, M. J., Frampton, M.W. (2004) Ultrafine particle deposition in subjects with asthma. *Environmental Health Perspectives*, 112(8), 879–882.
- Chang, L.T., Suh, H.H., Wolfson, J.M., Misra, K., Allen, G.A., Catalano, P.J., et al. (2001) Laboratory and field evaluation of measurement methods for one-hour exposures to O₃, PM_{2.5} and CO. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 51, 1414-1422.
- Chung, A., Chang, D.P.Y., Kleeman, M.J., Perry, K., Cahill, T.A., Dutcher, D., et al. (2001) Comparison of real-time instruments used to monitor airborne particulate matter. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 51, 109-120.
- Coris, E.E., Ramirez, A.M., Van Durme, D.J. (2004) Heat illness in athletes: The dangerous combination of heat, humidity and exercise. *Sports Medicine*, 34(1), 9-16.
- Daigle, C.C., Chalupa, D.C., Gibb, F.R., Morrow, P.E., Oberdorster, G., Utell, M. J., et al. (2003) Ultrafine particle deposition in humans during rest and exercise. *Inhalation Toxicology*, 15(6), 539–552.
- Flouris, A. D. (2006) Modelling atmospheric pollution during the games of the XXVIII Olympiad: Effects on elite competitors. *International Journal of Sports Medicine*, 27:137-142.
- Görner, P., Bemer, D., Fabriés, J.F. (1995) Photometer measurements of polydisperse aerosols. *Journal of Aerosol Science*, 8, 1281-1302.
- Jenkins, R.A., Ilgner, R.H., Tomkins, B.A. (2004) Development and application of protocols for the determination of response of real-time particle monitors to common indoor aerosols *Journal of the Air & Waste Management Association*, 54, 229-241.
- McKenzie, D.C., Boulet, L.-P. (2008) Asthma, outdoor air quality and the Olympic Games. *Canadian Medical Association Journal*, 179, 543–548.
- Mittleman, M.A. (2007) Air Pollution, Exercise, and Cardiovascular Risk. *New England Journal of Medicine*, 357(11), 1147-1149.
- Morawska, L., Congrong, H.E., Hitchins, J., Mengersen, K., Gilbert, D. (2003) Characteristics of particulate and mass concentrations in residential houses in Brisbane, Australia. *Atmospheric Environment*, 37, 4195-4203.
- Peiser, B., Reilly, T. (2004) Environmental factors in the summer Olympics in historical perspective. *Journal of Sports Sciences*, 22, 981-1002.
- Ramachandran, G., Adgate, J.L., Pratt, G.C., Sexton, K. (2003) Characterizing indoor and outdoor 15 minute average PM_{2.5} concentrations in urban neighbourhoods. *Aerosol Science and Technology*, 37:33-45.
- Seto, C.K., Way, D., O'Connor, N. (2005) Environmental Illness in Athletes. *Clinical Journal of Sport Medicine*, 24(3), 695-718.
- Streets, D.G., Fu, J.S., Jang, C.J., Haod, J., He, K., Tang, X., et al. (2007) Air quality during the 2008 Beijing Olympic Games. *Atmospheric Environment*, 41, 480–492.
- UNEP (United Nations Environment Programme) (2009) Independent environmental assessment, Beijing 2008 Olympic Games. No.: DCP/1017/NA. United Nations Environment Programme 136pp.
- Wang, X., Westerdahl, D., Zhang, K.M., Pan, X. (2008) Olympics and air pollution: A "Particulate " experience. 2008 AAAR Annual Conference Abstracts No.: 9A.25.
- Wang, W., Primbs, T., Tao, S., Zhu, T., Simonich, S.L.M. (2009) Atmospheric particulate matter pollution during the 2008 Beijing Olympics. *Environmental Science and Technology*. In print.
- Wu, Y., Hao, J., Fu, L., Wang, Z., Tang, U. (2002) Vertical and horizontal profiles of airborne particulate matter near major roads in Macao, China. *Atmospheric Environment*, 36, 4907-4918.
- Yanoski, J.D., Williams, P.L., MacIntosh, D.L.A (2002) comparison of two direct-reading aerosol monitors with the federal reference method for PM_{2.5} in indoor air. *Atmospheric Environment*, 36, 107-113.
- Zhang, M., Song, Y., Cai, X. (2007) A health-based assessment of particulate air pollution in urban areas of Beijing in 2000-2004. *Science of the Total Environment*, 376(1-3), 100-108.

TOWARD UNDERSTANDING HETEROGENEOUS ATMOSPHERIC CHEMISTRY OF ALKYL HALIDES: MOLECULAR SIMULATIONS OF ALKYL HALIDES AT THE AIR/WATER INTERFACE

MARTINA ROESELÓVÁ¹, BABAK MINOFAR², ANTHONY OBIESAN³

¹Institute of Organic Chemistry and Biochemistry AS CR, Prague

²Institute of Physical Biology, University of South Bohemia, Nové Hradý

³Department of Chemistry and Biochemistry, California State University, Los Angeles

Keywords: Haloalkanes, Aqueous solvation, Molecular dynamics simulations

INTRODUCTION

Halogenated organics of both biogenic and anthropogenic origin are ubiquitous in the atmosphere and have been recognized to play important roles in both tropospheric and stratospheric chemistry as a source of reactive halogens. Of the alkyl halides, methyl chloride (CH₃Cl) is of particular interest because it is the largest contributor of organic chlorine to the atmosphere with an average tropospheric mixing ratio of approximately 540 pptv. In the troposphere, the primary sink of alkyl halides is reaction with OH radical. However, their relatively long tropospheric lifetime (>1 year) results in a significant amount of alkyl halides being transported into the stratosphere, where they undergo photolysis to release ozone-destroying halogen atoms. Atmospheric impacts of individual compounds are often determined by their partitioning between the gas and aqueous phases. However, there is a growing body of evidence that single-phase reactions cannot adequately account for all of the chemistry in our atmosphere, and important heterogeneous reactions must also be taken into account. Considering that the known biogeochemical cycle of CH₃Cl involves partitioning between different phases, it is reasonable that alkyl halides might also participate in interfacial processes. Alkyl halide species have been observed in the Arctic, where the potential for interfacial chemistry on aerosols, the open ocean, the snowpack, and the quasi-liquid layer of ice is significant.

This study presents results of molecular dynamic (MD) simulations carried out to elucidate the interaction of short-chain mono-substituted alkyl halide molecules with aqueous surfaces. We report on the surface residence and orientation of the adsorbed alkyl halide molecules as a function of the chain length (1 to 5 carbon atoms) and the halide substituent (Cl, Br or I). The results are likely to have consequences for atmospheric chemistry, in particular for photodissociation of alkyl halides adsorbed on the surface of atmospheric aerosol particles.

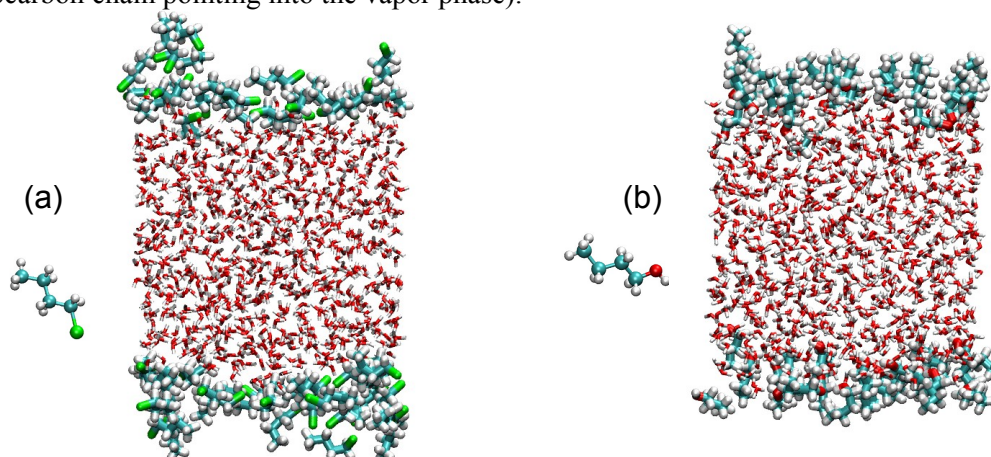
METHODS

Molecular dynamics simulations of the adsorption of alkyl halides to the aqueous surface were performed using a water slab with two independent liquid/vapor interfaces. The simulation box (30 x 30 x 100 Å, with the elongated box dimension normal to the slab surfaces) contained 864 water molecules. 3D-periodic boundary conditions were applied. Following 250 ps equilibration of the water slab at 298 K, alkyl halide molecules (C_nH_{2n+1}X, n=1-5, X=Cl, Br, I) were added into the simulation box for a 10 ns production run. Control simulations for selected alcohols (CH₃OH and C₄H₉OH) were also carried out. All molecular dynamics calculations were performed with Amber 8 program package using polarizable potentials. For water, we used the POL3 model.¹ For alkyl halides and methanol, the general Amber force field (GAFF) parameter set² was employed. Atomic partial charges for the alkyl halide molecules were evaluated using the standard RESP procedure. The force field for butanol was adopted from Krisch et al.³

RESULTS

MD simulations show that the alkyl halides adsorb at the air/aqueous interface, however, they readily undergo desorption back into the gas phase. Surface residence times are between tens of picoseconds and nanoseconds. For methyl halide species, partitioning between the aqueous bulk and

the air/water interface is observed, however, the interfacial solvation is strongly preferred. With increasing chain length, the preference for the partial solvation at the interface over the full solvation in the bulk increases and the tendency to desorb into the gas phase decreases. MD simulations reveal that the behavior of the short-chain alkyl halides is significantly different relative to that of corresponding alkyl alcohols. The alkyl halides are more disordered and have considerably shorter residence times than alcohols at the air/water interface. The most significant difference concerns the preferred orientation of these two classes of molecules when adsorbed at the aqueous surface. While alcohol molecules are known to orient along the surface normal, with the polar, hydrophilic OH group toward the aqueous phase and the apolar, hydrophobic CH₃ group toward the gas phase, the MD simulations show that, quite surprisingly, surface adsorbed methyl halides orient with the halogen atom, rather than the methyl group, exposed toward the vapor phase. As the chain length increases, the behavior of alkyl halides on the water surface is somewhere between that of simple alkanes and alcohols (alkyl halides predominantly align parallel to the surface, and, at larger coverage, a fraction of molecules has its hydrocarbon chain pointing into the vapor phase).



Snapshots from MD simulations of (a) 50 butyl bromide molecules, and (b) 50 butanol molecules on the surface of water showing different surface organization of alkyl halides compared to alcohols.

CONCLUSIONS

Interaction of gas-phase alkyl halides with aqueous surface was studied using molecular dynamic simulations. The behavior of the short-chain alkyl halides was found to be significantly different from that of the corresponding alcohols. Alkyl halides orient mostly parallel to the air/water interface, with the halide end of the molecule being often exposed to the vapor phase. These findings are likely to have consequences for atmospheric chemistry, in particular for photodissociation of alkyl halides when adsorbed on an aerosol surface.

ACKNOWLEDGEMENTS

Support from the Czech Ministry of Education (ME09064, LC512, LC06010, MSM6007665808 and Z40550506), the AS CR Institutional Research Concept (AVOZ60870520), and the Grant Agency of the Czech Republic (203/08/0114) is gratefully acknowledged. The research of A.O. in the Czech Republic was part of the summer school „Schola Ludus“ in Nové Hradky, supported from the European Social Fund and from government of the Czech Republic.

REFERENCES

- ¹Caldwell, J. W.; Kollman, P. A. *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 6208
- ²Wang, J. M.; Wolf, R. M.; Caldwell, J. M.; Kollman, P. A.; Case, D. A. *J. Comput. Chem.* **2004**, *25*, 1157
- ³Krisch, M. J.; D'Auria, R.; Brown, M., A.; Tobias, D. J.; Hemminger, J. C.; Ammann, M.; Starr, D. E.; Bluhm, H. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 13497-13509.
- ⁴Harper, K.; Minofar, B.; Sierra-Hernandez, M. R.; Casillas-Ituarte, N. N.; Roeselova, M.; Allen, H.C. *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 2015

DEPOZICE INHALANTŮ V DÝCHACÍM ÚSTROJÍ ČLOVĚKA

E. KOVÁŘOVÁ, V. ŽDÍMAL

Laboratoř chemie a fyziky aerosolů, Ústav chemických procesů AV ČR, v.v.i.,
Rozvojová 135, 165 02, Praha, Česká Republika

Klíčová slova: rozdělení velikosti částic, inhalant, ICRP,
depozice aerosolu v dýchacím ústrojí

ÚVOD

Aerosolové částice, tedy ve vzduchu suspendované tuhé a kapalné částice o rozměrech od jednotek nanometrů po desítky mikrometrů, mají prokazatelný vliv na zdraví lidí. Jak by také ne, když každý občan České republiky nadýchá denně minimálně deset ale spíše sto a více miliard aerosolových částic. Nezanedbatelný podíl těchto částic se v jeho dýchacím ústrojí také usadí a o tom, jaký budou mít tyto částice vliv na jeho zdraví, rozhodne kromě jejich koncentrace i několik dalších faktorů: velikost částic, jejich tvar a hustota a v neposlední řadě jejich chemické složení. Zatímco zde uvažujeme o spíše negativním vlivu částic na zdraví, existují také aerosolové částice, které působí na zdraví pozitivně. Tím se dostáváme k léčebným aerosolům, o kterých pojednává tato práce.

Cílem léčebného aerosolu je dopravit účinnou látku ve formě aerosolu do té části dýchacích cest, která vyžaduje léčebný zásah. K tomu musí být splněno několik podmínek. Když pomineme subjektivní faktory, jako je míra správnosti aplikace inhalátoru pacientem, zůstává klíčovým parametrem rozměr částic generovaných inhalátorem. Tento rozměr rozhoduje o pravděpodobnosti, se kterou se léčivo nesoucí částice usadí v cílové oblasti dýchacího ústrojí.

V této práci byly testovány tři vybrané kapesní inhalátory obsahující antiastmatika ve třech různých formách léčiva. Přehled v práci použitých inhalátorů je uveden v Tabulce 1. Tyto přípravky jsou účinné lokálně v bronchiální oblasti, tedy někde mezi 1. - 11. větvením dýchacích cest člověka. Cílem práce bylo změřit rozdělení velikosti aerosolových částic produkovaných danými inhalátory a na základě používaných modelů depozice částic v dýchacím ústrojí člověka provést kvalifikované odhady podílu inhalantu, který se při správné aplikaci usadí v cílové oblasti.

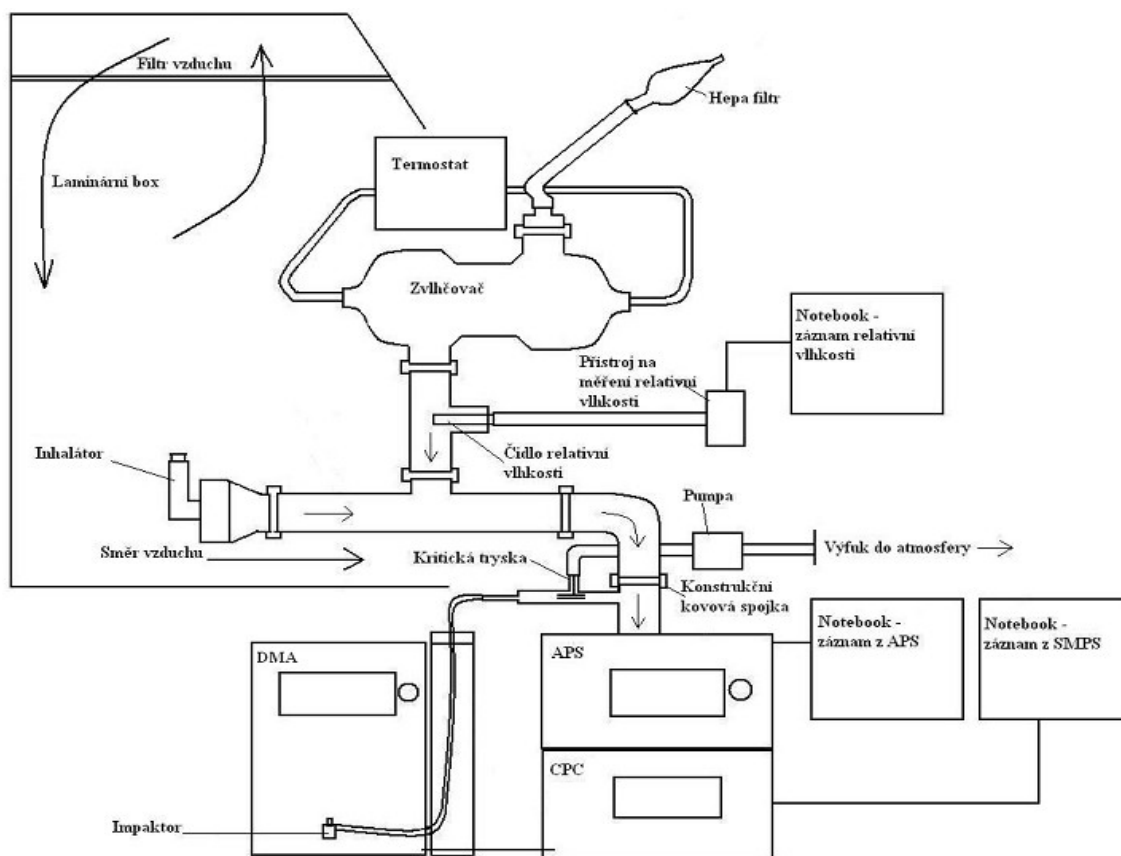
Tab. 1 Přehled testovaných inhalátorů

| Inhalační systém | Typ | Léková forma | Účinná látka |
|--|----------------------------|--------------|--------------|
| Aerosolový dávkovač se stlačeným hnacím plynem | MDI vícedávkový | suspenze | salbutamol |
| | | roztok | fenoterol |
| Inhalátor pro práškovou formu - Aerolizer | DPI jednodávkový - tobolky | prášek | budesonid |

METODA

Rozdělení velikosti částic inhalantu se měřilo současně Aerodynamickým tříděčem částic a Skenovacím tříděčem pohyblivosti částic, které dohromady pokryly rozmezí velikostí částic od 14 nanometrů do 10 mikrometrů. Oba tyto aerosolové spektrometry odebíraly vzorky izokineticky ze společného potrubí. Vzorky inhalantů byly přisávány do hlavního proudu, který měl regulovanou vlhkost; jak hlavní proud tak proud vzduchu procházející přes inhalátor byly odebírány z laminárního boxu (viz Obrázek 1). Záměrem měření bylo, aby odběr probíhal za podmínek co nejbližších podmínkám v dýchacím ústrojí člověka, zejména za vysoké relativní vlhkosti, a zároveň aby odebraný vzorek byl pokud možno reprezentativní.

Výsledkem vyhodnocení velikostních spekter inhalantu bylo určení polohy hlavních modů, jejich šířky a plochy pod nimi za předpokladu platnosti multi-lognormálního modelu. Dosazením těchto údajů do matematických modelů ICRP a ACGIH byly vypočteny relativní pravděpodobnosti a tedy odhady podílů částic inhalantu deponovaných v jednotlivých sekcích dýchacího ústrojí člověka.



Obr. 1 Náskres aparatury

VÝSLEDKY

Byla změřena velikostní spektra částic generovaných dvěma typy inhalačních systémů, pracujících s třemi lékovými formami, z nichž každá obsahovala jinou účinnou látku. Ukázalo se, že ačkoliv se do cílové oblasti dostane přes 90 % částic obsahujících inhalant, pouze 6 % z nich se zde zachytí. Při zadržení dechu po aplikaci dávky se tato hodnota může mírně zvýšit. Přes určité rozdíly mezi použitými lékovými formami se ani jedna z nich neukázala jako příliš výhodná z hlediska depozice částic v cílové oblasti. Měření za různých stavových podmínek prokázalo, že všechny studované inhalanty jsou hydrofobní; naměřená rozdělení velikostí se v podstatě neměnila ani při vysokých relativních vlhkostech simulujících reálné prostředí dýchacího traktu.

ZÁVĚRY

Tato práce přináší jiný pohled na měření velikosti částic léčebných aerosolů v problematice zkoušení léčivých přípravků dle českého lékopisu. Výsledky práce by mohly vést k několika otázkám: Potřebují současné inhalační systémy další vývoj? Pokud ano, jak je koncipovat, aby byla účinná látka v maximální možné míře deponována v cílové oblasti dýchacího ústrojí? Jak minimalizovat vedlejší účinky inhalantu způsobené jeho depozicí na jiné než cílové tkáni, kterou může spíše poškozovat?

PODĚKOVÁNÍ

Autoři této práce děkují za podporu grantu č. 101/09/1633 Grantové agentury České republiky.

ODKAZY

Hinds W.C.: *Aerosol Technology*, John Wiley&Sons, New York, 2.vydání, 1998.

Baron P.A., Willeke K.: *Aerosol Measurement – principles, techniques and applications*.kap. 36. John Wiley&Sons, New York 2001.

Internetové články: <http://www.tsi.com>

AEROSOL TRANSPORT IN REALISTIC HUMAN AIRWAY MODEL

J. JEDELSKÝ, F. LÍZAL, M. JÍCHA

Brno University of Technology, Brno, Czech Republic

Keywords: Human airways, Aerosol transport, Phase Doppler Anemometry

INTRODUCTION

Better understanding of the transport, penetration and dispersion of particles in the human lungs is needed to increase transport efficiency of therapeutical drugs. One of the approaches is an experimental investigation of flow in transparent airway model using optical methods.

In most computational fluid dynamic (CFD) and experimental analysis of the human lung, it has been assumed that the trachea and branches of the lung have smooth walls. Number of these studies used regular bifurcation models, such as Weibel (1963) human lung model. Lin *et al.* (2007) found that turbulence induced by the laryngeal jet could significantly affect airway flow patterns as well as tracheal wall shear stress. Russo *et al.* (2007) shown influence of cartilage rings on airflow and particle deposition in the lungs. Similar conclusion was given by Corcoran and Chigier (2002) and de Rochefort *et al.*, 2007. Results of several works show important difference between particle transport and deposition characteristics under steady flow conditions most frequently studied in the past and under oscillatory flow conditions (Lieber & Zhao (1998), Zhang & Kleinstreurer (2004), Ramuzat & Reithmuller (2002), Zhang *et al.* (2001)). Summarizing the above mentioned findings realistic human lung geometry extended from upper airways to tiny structures of the bronchial tree is the first prerequisite for proper study of air flow and aerosol transport and deposition. Usage of oscillating flow conditions is an additional requirement to fulfil this task.

The effort to understand how aerosols transport and deposit in lungs drove us to application of particle velocity measurement with P/DPA (Phase Doppler Particle Anemometry). We used optically transparent realistic human airway model and liquid aerosol for experiments under steady and cyclic breathing conditions. The aerosol diameter and breathing conditions were varied during experiments. Velocity and turbulence intensity of aerosol particles in several airway positions at the steady and cyclic breathing conditions are shown and analysed in the paper. This work is a follow-up of air flow distribution study performed in Jedelsky *et al.*, 2009a and aerosol flow study in Jedelsky *et al.*, 2009b.

EXPERIMENTAL SECTION

Arrangement of experimental technique for study of flow and particle transport at cyclic breathing conditions is shown in Fig. 1. As a generator of oscillating flow, a servo motor (6) (TGH3 from TG drives company) which drives piston through the pneumatic cylinder (Hoerbiger NZK 6100-0400 AG) (5) is used. The servo motor is computer controlled and it allows generating any shape of motion with appropriate frequency and amplitude. Monodisperse aerosol particles of DEHS ranging from 1 to 10 μm are generated by condensation generator (4) (model TSI 3475). Measurement of drop size and concentration is made by an aerosol monitor (model TSI 3375). One-half of the particles is mixed with the air in a chamber (3) using static mixer and flow into an airway model (1). The second half flows into bladder (2), that collects the air with particles for the second breathing cycle phase.

Velocity and size measurement of the particles during breathing cycle are made using Dantec P/DPA (7). This 1D system is equipped with Ar-Ion+ Laser ILT 5500A-00 (max. power 300 mW). Spectral line 514.5 nm of the CW laser beam with power up to 90 mW and horizontal polarization is split using transmitting optics 58N10 into 2 parallel beams 60 mm distant. Frequency of one of the beams is shifted by 40 MHz. Beam diameter is expanded to 2.5 mm to reduce a probe volume. The transmitting lens focal length is 310 mm. Light refracted by the 1st order is collected using receiving optics 57X10 equipped with three photo-detectors. Focal length of receiving lens is 310 mm and scattering angle 45° used. Signal processor Dantec 58N50 is set to measure velocity within a range of - 16 to 16 m/s at bandwidth 12 MHz. Droplet size range is 44.9 μm . The obtained data are evaluated using BSA Flow Software v2.1.

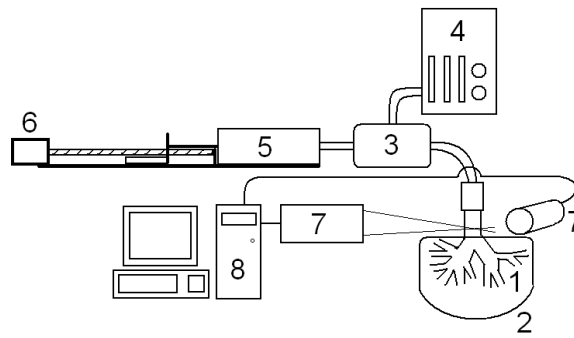


Figure 1: Diagram of a test rig with P/DPA.

Airway model: A digital reference model of the human lung published by Schmidt *et al.* (2003) was used for construction of tracheo-bronchial tree down to 3rd generation. This model is based on in-vitro preparation of the lung of an adult male combined with high resolution computed tomography. The model gives data up to the 17th Horsfield order with superior geometrical accuracy but it does not cover upper airways before trachea. The segment of airways beginning with throat and going to trachea was acquired as a 3D CT scan of an adult Caucasian male volunteer in St. Anna university hospital in Brno, CZ. This model gives realistic geometry of the airways with complex structures of glottis and epiglottis. Both models were carefully catenated in trachea region with overlapping of corresponding parts. Rapid Prototyping technology was used to manufacture a negative model from composite material with resolution 0.1 mm. Novel technique was developed for manufacturing of final positive thin-walled model. It is made of several layers of transparent silicon Sylgard 184 (Dow Corning), see Fig. 2 left. Thin model walls are required for optical access into the model without strong optical distortions if the air flow or particle transport with air as a carrier medium studied. This approach differs from common flow experimental methods in airways where liquids with the refraction index equal to the one of the model material are used. For more information on the geometrical model preparation and final model fabrication see Jedelsky *et al.*, 2008.

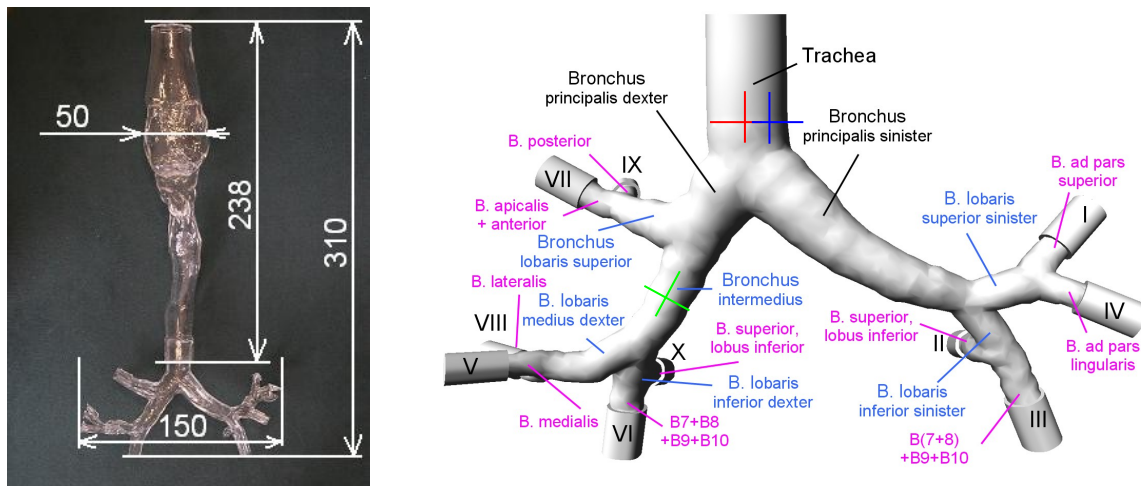


Figure 2: Airway model from throat to 3rd generation of bronchi (left), Description of the model parts and measurement positions: + Trachea 0 mm, + Trachea 0 mm, + Bronchus Intermedius 0 mm (right).

The realistic transparent airway model is non-symmetric, it has non-circular cross-sections, walls of varying thickness and varying curvature. Optical measurement in this model requires very precise setup and approach different to the one used for measurement with simple optical path. It is necessary to adjust beam crossing every time the measurement position changes. An accurate choice of the measurement position is needed to avoid strong distortion of the laser beam even when thin-wall model used. This matter is discussed in Švajlenková *et al.*, 2008.

Experiments were performed in both steady and cyclic flow conditions (Table 1). The steady regime measurements were performed with time duration 20 s where more than 20 000 particles were sampled during the measurement period. Experiments in the cyclic flow conditions were performed with time duration corresponding to 8-10 full breathing cycles. Every measurement regime was repeated several times. The P/DPA measured axial velocity, size and arrival time of the aerosol particles. Mean and fluctuating axial velocity and resulting turbulence intensity were evaluated. Simple averaging of the values was used for the steady flow data. Ensemble averaging was used for calculation of mean and fluctuating velocity in time during each cycle for the oscillatory flow data. Length of time window for averaging was set to a value significantly lower than mean velocity change during the time window of examined point (+/- 15 ms in this case). Minimum number of particles in each ensemble was set to 9. Turbulence intensity was calculated using the average value. Averaging of velocity and turbulence intensity data over the measured number of 10 cycles was performed afterwards. The calculation was made using MATLAB7 software.

Table 1: Breathing patterns and corresponding Reynolds (Re) and Womersley (α) numbers.

| Conditions | V_t (liter) | T (s) | $\bar{Q} \ S$ (liter/min) | Re^{***} (-) | | α (-) | |
|---------------------|------------------|---------|------------------------------|----------------|-----------|--------------|-----------|
| | | | | $T.^*$ | $B.^{**}$ | $T.^*$ | $B.^{**}$ |
| Resting (sedentary) | 0.5 | 4 | 15 | 1283 | 570 | 2.55 | 1.43 |
| Normal breathing | 1 | 4 | 30 | 2565 | 1140 | 2.55 | 1.43 |
| Light activity | 1.5 | 3 | 60 | 5130 | 2280 | 2.94 | 1.65 |

$T.^*$ trachea

$B.^{**}$ Bronchus Intermedius

Re^{***} mean value

The flow regimes were set as follows. Tidal volume V_t is for harmonic cycle:

$$V_t = \int_0^{T/2} Q dt = \int_0^{T/2} Q_{\max} \sin(\omega t) dt = \frac{Q_{\max} T}{\pi} \quad (1)$$

where Q is flow rate and t time. Cycle period, T , reads

$$T = 2\pi / \omega \quad (2)$$

Mean flow rate during cycle \bar{Q} corresponds to constant flow rate at steady ventilation conditions and is defined as:

$$\bar{Q} = 2Q_{\max} / \pi \quad (3)$$

RESULTS

Table 2 documents steady flow measurements in trachea centreline (position 0 mm) and in position 4 mm out of the centreline (see Fig. 2 right). Mean velocity and turbulence intensity of particles were evaluated. Particle velocity and turbulence intensity at both positions do not significantly depend on the particle size in the inspected range 2 - 7 μm . Expiration velocity in the centreline is greater than in the -4 mm and this difference increases with flow rate. Inspiration velocity is similar in both points.

Results in the centreline: expiration velocity is larger than inspiration velocity, the difference increases with flow rate. Turbulence intensity is always significantly larger at expiration and the turbulence intensity moderately decreases with flow rate.

Results in the radial distance -4 mm: Expiration and inspiration velocity differs much less than in the centreline position. Turbulence intensity is always significantly larger at expiration.

Results acquired under cyclic flow conditions exhibit more complex behaviour compared to the data at steady flows. Fig. 3 shows typical results of change of velocity and turbulence intensity with cycle phase at the oscillatory breathing regimes. Velocity of particles is dispersed along the expected sinusoidal breathing curve with only reasonable distortion in the profile.

The turbulence intensity level in trachea (Fig. 3a and 3b) is always smaller in the inspiration than in the expiration part of the cycle. The turbulence intensity holds relatively constant value throughout both half-cycles with exception in the time instants where the droplet velocity direction switches. This behaviour was observed for all the resting, normal breathing and light activity conditions and for all aerosol sizes (1, 3, 6 μm).

Table 2: Velocity and turbulence intensity in trachea at steady flow regimes.

| Pos. (mm) | Size (μm) | Velocity (m/s) | | | | | | Turbulence intensity (-) | | | | | |
|-----------|------------------------|-------------------------|------|------|------------------------|------|------|--------------------------|-------|-------|------------------------|-------|-------|
| | | Inspiration (liter/min) | | | Expiration (liter/min) | | | Inspiration (liter/min) | | | Expiration (liter/min) | | |
| | | 15 | 30 | 60 | 15 | 30 | 60 | 15 | 30 | 60 | 15 | 30 | 60 |
| 0 | 2 | 1.54 | 2.90 | 5.66 | 1.53 | 3.78 | 8.31 | 0.104 | 0.085 | 0.071 | 0.113 | 0.140 | 0.125 |
| 0 | 4 | 1.46 | 2.88 | 5.47 | 1.51 | 3.80 | 8.54 | 0.107 | 0.110 | 0.091 | 0.124 | 0.142 | 0.115 |
| 0 | 7 | 1.51 | 2.86 | 5.59 | 1.69 | 3.78 | 8.27 | 0.109 | 0.092 | 0.074 | 0.146 | 0.140 | 0.122 |
| -4 | 2 | 1.65 | 2.98 | 5.57 | 1.18 | 2.63 | 5.78 | 0.068 | 0.066 | 0.069 | 0.181 | 0.108 | 0.132 |
| -4 | 4 | 1.59 | 2.94 | 5.59 | 1.36 | 2.75 | 6.11 | 0.073 | 0.067 | 0.067 | 0.179 | 0.116 | 0.137 |
| -4 | 7 | 1.64 | 2.98 | 5.71 | 1.30 | NaN | NaN | 0.071 | 0.069 | 0.067 | 0.183 | NaN | NaN |

Table 3: Turbulence intensity in trachea at cyclic flow regimes

| Tidal Volume (liter) | Period (s) | place | Position (mm) | Size (μm) | Turbulence (-) | |
|----------------------|------------|-------------|---------------|------------------------|----------------|-------|
| | | | | | Insp. | Exp. |
| 1.0 | 4 | trachea | 0 | 3 | 0.097 | 0.191 |
| 0.5 | 4 | trachea | 0 | 3 | 0.095 | 0.199 |
| 1.5 | 3 | trachea | 0 | 3 | 0.084 | 0.155 |
| 1.0 | 4 | trachea | 0 | 1 | 0.092 | 0.157 |
| 1.0 | 4 | trachea | 0 | 6 | 0.095 | 0.169 |
| 0.5 | 4 | bro. inter. | 0 | 3 | 0.047 | 0.035 |
| 1.0 | 4 | bro. inter. | 0 | 6 | 0.043 | 0.135 |
| 1.5 | 3 | bro. inter. | 0 | 3 | 0.045 | 0.125 |
| 1.0 | 4 | bro. inter. | 0 | 1 | 0.049 | 0.042 |
| 0.5 | 4 | bro. inter. | 0 | 6 | 0.049 | 0.039 |

The turbulence intensity level in Bronchus Intermedius (B.I.) is very low in the case of resting conditions (Fig. 3c) and both inspiration and expiration parts show similar turbulence intensity levels. Increase in respiration activity (Fig. 3d) leads to significant increase in turbulence intensity in the expiration phase. More results can be seen in Table 3, where turbulence intensity was evaluated in phase window $(0.3\pi - 0.7\pi)$ for the inspiration and $(1.3\pi - 1.7\pi)$ for the expiration phase respectively.

Particles in trachea flow with higher turbulence intensity level during each cycle phase than particles in the B.I. Note also bigger dispersion of the turbulence intensity in trachea. Reynolds numbers in trachea are significantly larger than in the B.I. for corresponding breathing conditions; the trachea Re is close to transition laminar-turbulent flow for normal breathing and it is definitely in turbulent flow regime in the case of light activity breathing. The results indicate that laryngeal jet is present in the trachea measurement position for all the regimes inspected. Flow in the B.I. is virtually laminar at resting conditions and the change into turbulent flow at regimes with higher flow rates is probably due to increase in Re and mixing of flows in bifurcation.

Comparison of turbulence intensity in trachea for steady and cyclic flow regimes can be done using data in Table 2 and Table 3. Turbulence intensity in the inspiration phase of the cyclic flow regimes is very similar to the turbulence intensity in steady flow regimes. Turbulence intensity in the expiration phase of the cyclic flow regimes is systematically higher than the turbulence intensity in

steady flow regimes. This difference is probably related to the contact and mixing of the streams from daughter branches.

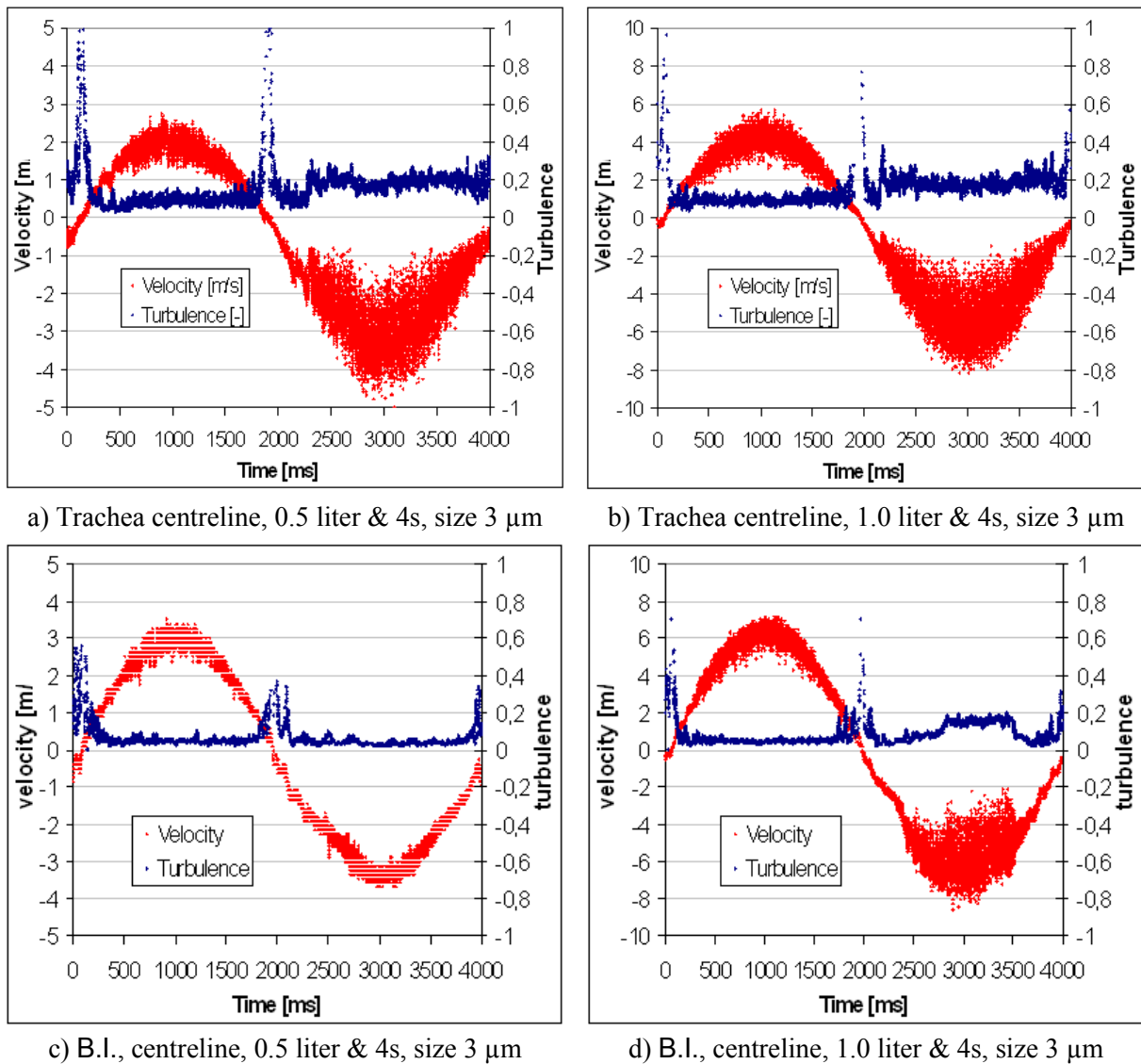


Figure 3: Axial velocity and turbulence intensity during average cycle at cyclic breathing conditions

CONCLUSIONS

Our optical measurement of aerosol flow shows a suitability of P/DPA technique combined with optically transparent realistic thin-wall model of human airways for study of the complex transport phenomena. The experiments were performed at steady and cyclic flows for different breathing conditions and several aerosol sizes in several positions inside the human airways. Resulting data give extensive information on the aerosol flow.

Results acquired in trachea for steady flow conditions lead to these conclusions:

- Velocity and turbulence intensity do not significantly depend on particle size in range 2 - 7 μm .
- Expiration velocity in the centreline is greater than in the position -4 mm and this difference increases with flow rate. Inspiration velocity is similar in both points.
- Turbulence intensity is always significantly larger at expiration than in inspiration and the turbulence intensity moderately decrease with flow rate.

Results for cyclic flow conditions show:

- The turbulence intensity level in trachea is for all breathing conditions studied smaller in the inspiration than in the expiration part of the cycle. The turbulence intensity holds relatively constant value throughout both half-cycles with exception in the time instants where the droplet velocity direction switches.
- The turbulence intensity level in B.I. is very low at resting conditions in both inspiration and expiration parts. Increase in respiration activity leads to significant increase in turbulence intensity in the expiration phase.
- Bigger turbulence intensity is seen in trachea during both cycle phases compared to turbulence intensity in B.I. It correlates with Reynolds numbers and it is also related to the laryngeal jet present in the trachea.

Turbulence intensity in the inspiration phase of the cyclic flow regimes is very similar to the turbulence intensity in the steady flow regimes. Turbulence intensity in the expiration phase of the cyclic flow regimes is systematically higher than the turbulence intensity in the steady flow regimes.

ACKNOWLEDGEMENTS

The authors gratefully acknowledge a financial support from the project GA101/07/0862 funded by the Czech Science Foundation and Program KONTAKT - ME 09030 funded by the Ministry of Education, Youth and Sports CR.

REFERENCES

- Corcoran, T.F. and Chigier, N. (2002): "Inertial deposition effects: A study of aerosol mechanics in the trachea using laser Doppler velocimetry and fluorescent dye". *Journal of biomechanical engineering*, Vol. 124, No. 6, pp. 629-637.
- de Rochefort, L., Vial, L., Fodil, R., Maître, X., Louis, B., Isabey, D., Caillibotte, G., Thiriet, M., Bittoun, J., Durand, E. and Sbirlea-Apiou, G. (2007): „In vitro validation of computational fluid dynamic simulation in human proximal airways with hyperpolarized 3He magnetic resonance phase-contrast velocimetry“. *J Appl Physiol*, Vol. 102: pp. 2012-2023.
- Jedelsky, J., Lizal, F., Jicha, M., Krsek, P., Stetina, J. and Kosner, J. (2008): "Experimental model of human airways for flow, particle transport and deposition study". In EAC. Thessaloniki, Greece.
- Jedelsky, J., Lizal, F., Jicha, M. (2009a): "Realistic transparent human airway model: flow distribution and aerosol transport under steady and unsteady flows". *20th International Symposium on Transport Phenomena*, ISBN: 978-1-55058-404-2, 7 pages.
- Jedelsky, J., Lizal, F., Jicha, M., Stetina, J. and Kosner, J. (2009b): Study of Aerosol Transport and Air Flow in Transparent Human Airways Model, European Aerosol Conference, Karlsruhe.
- Lieber, B.B. and Zhao, Y. (1998): "Oscillatory flow in a symmetric bifurcation airway model". *Annals of Biomedical Engineering*, Vol. 26, No. 5, pp. 821–830, Springer, New York.
- Lin, C.L., Tawhai, M.H., McLennan, G. and Hoffman, E.A. (2007): "Characteristics of the turbulent laryngeal jet and its effect on airflow in the human intra-thoracic airways". *Respiratory physiology & neurobiology*, Vol. 157, No. 2-3, pp. 295-309.
- Ramuzat, A. and Riethmuller, M.L., (2002): "PIV investigations of oscillating flows within a 3D lung Multiple Bifurcation model". 11th Int. Symp. On Appl. of Laser Tech. to Fluid Flows, Lisbon, 19-1.
- Russo, J., Robinson, R., Oldham, M.J. (2008): "Effects of cartilage rings on airflow and particle deposition in the trachea and main bronchi". *Med Eng Phys.*, pp. 581-9.
- Schmidt, A., Zidowitz, S., Kriete, A., Denhard, T., Krass, S. and Peitgen, H. O. (2004): „A digital reference model of the human bronchial tree“. *J. Computerized Medical Imaging and Graphics*, Vol. 28, pp. 203-211.
- Švajlenková, D., Lízal, F., Jedelský, J., Jícha, M. (2008): "Optická korekcia pre merania PDA systémom v modeli ľudských pľúc". In *Aplikácia experimentálnych a numerických metód v mechanike tekutín, 1. časť*. Žilinská univerzita v Žiline, EDIS. p. 49 - 53. ISBN 978-80-8070-825-2.
- Weibel, E. R. (1963): "Morphometry of the Human Lungs". New York: Academic Press.
- Zhang, Z. and Kleinstreuer, C. (2004): "Airflow structures and nano-particle deposition in a human upper airway model". *Journal of comp. physics, Elsevier*, Amsterdam, Vol. 198, No. 1, pp. 178-210.
- Zhang, Z., Kleinstreuer, C. and Kim, C.S. (2001): "Flow structure and particle transport in a triple bifurcation airway model". *Journal of Fluids Engineering, Trans ASME*, Vol. 123, pp. 320-330.

CRITICAL SUPERSATURATIONS IN SMALL VOLUMES

Z. KOŽIŠEK, P. DEMO, A. SVESHNIKOV

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

Keywords: critical supersaturation, nucleation, phase transition

INTRODUCTION

Nucleation is process leading to formation of stable nuclei from supersaturated, or supercooled, mother phase (vapor, liquid). During nucleation it is necessary to form new interface, which is energetically disadvantageous process. That is why one needs to overcome some energy barrier called nucleation barrier. As a consequence it is necessary to have sufficiently high supersaturation (supercooling) to occur phase transition process. Critical supersaturation, at which formation of nuclei starts, depends on the volume of the system (Pruppacher, 1995). Critical supersaturation is usually determined from the condition that stationary nucleation rate (i. e. the number of nuclei formed in unit volume per unit time) is equal to 1 in cm^{-3} per second. The aim of this work is to determine the critical supersaturation from the condition that the first nucleus will be formed within system, i. e. the critical supersaturation follows from the size distribution of nuclei.

MODEL

For the sake of simplicity we consider homogeneous melt crystallization. The work of formation of clusters within capillarity approximation is given by:

$$W = -i\Delta\mu + \gamma\sigma i^{2/3}, \quad (1)$$

where i is number of molecules in cluster, σ is the interfacial energy,

$$\Delta\mu = \frac{\Delta h_E}{T_E} \Delta T \quad (2)$$

is the difference in the chemical potentials of both phases, Δh_E is the heat of fusion, T_E denotes the equilibrium temperature of melting, $\Delta T = T_E - T$ is the supercooling, T denotes absolute temperature, $\gamma i^{2/3}$ is the surface area of the cluster, and γ denotes shape factor. We have solved numerically kinetic equations describing nucleation kinetics based on Becker-Doring model (Becker and Doring, 1935). The initial and boundary conditions were modified (Kožíšek and Demo, 2005) for the case of constant number of molecules (closed system). Attachment frequency of molecules, k_i^+ for melt crystallization can be expressed by:

$$k_i^+ = \varrho_S \gamma i^{2/3} \exp\left(-\frac{E}{k_B T}\right) \exp\left(-q \frac{\Delta g_i}{k_B T}\right), \quad (3)$$

where $\Delta g_i = W_{i+1} - W_i$ and $q = 0.5[1 + \text{sign}(\Delta g_i)]$. Above, ϱ_S is the surface density of atoms on nucleus surface, k_B is Boltzmann constant, and h is Planck constant. The size distribution of nuclei increases with time to some stationary value, F_i^S . We have selected supercooling by such a way to get $F_i^S = 1$ for some cluster size i . In small initial volumes of the melt, V_0 , one needs higher supersaturation and the stationary size distribution is not reached (Kožíšek and Demo, 2009). In that case we set supercooling to be maximum of the size distribution equal to 1, i. e. $\max[F_i(t)] = 1$.

RESULTS AND DISCUSSIONS

In our computations we have selected three different types of the work of formation of clusters – see Fig. 1. It is seen that various Δh_E and σ parameters leads to various work of formation of clusters. Critical size of nuclei is depicted by thin full line. One can reach the same critical size of nuclei with different nucleation barriers – compare full and dashed lines. On the other hand, for the same nucleation barrier we can obtain various critical

sizes from the condition $F_{1000}^S = 1$ – compare full and dot-and-dashed lines. We have selected these three cases to determine the difference in chemical potentials as a function of cluster size from condition $F_{1000}^S = 1$ – see Fig. 2. Squares in Fig. 2 correspond to the volumes under which the numerical computation has been performed. It is clear that difference in chemical potentials and also supercooling [see Eq. (2)] increases with decreasing volume of the system.

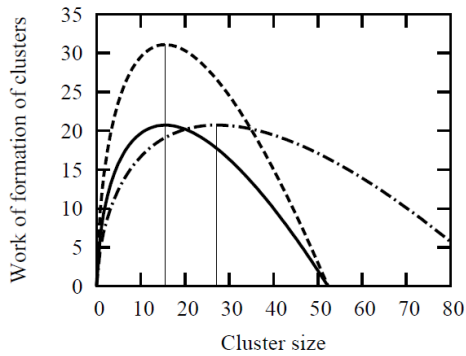


Figure 1: Work of formation of clusters as a function of their size. Full line corresponds to $\Delta h_E = 60000 \text{ Jmol}^{-1}$, $\sigma = 0.080 \text{ Jm}^{-2}$, dashed line to $\Delta h_E = 90000 \text{ Jmol}^{-1}$, $\sigma = 0.120 \text{ Jm}^{-2}$, and dot-and-dashed line to $\Delta h_E = 34200 \text{ Jmol}^{-1}$, $\sigma = 0.055 \text{ Jm}^{-2}$. Thin full lines denote critical sizes.

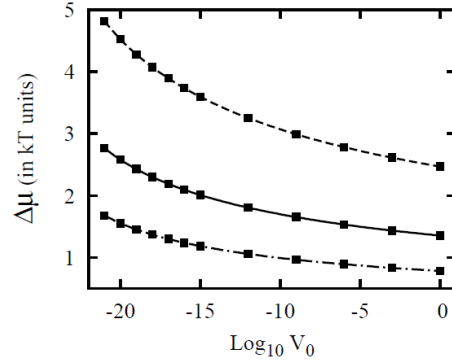


Figure 2: Difference in chemical potentials, $\Delta\mu$, determined from condition $F_{1000}^S = 1$ as a function of initial volume, V_0 . Full, dashed, and dot-and-dashed lines corresponds to the same parameters as in Fig. 1 for the same type of curves. Squares correspond to volumes at which numerical computation was done.

Let us note that stationary size distribution depends only on thermodynamic parameters (Δh_E and σ). Nucleation rate depends moreover on the kinetic barrier of nucleation, E , and thus does not say how many nuclei is formed. It seems to be reasonable to determine critical supersaturation directly from the size distribution of nuclei. This selection better corresponds to experimental situation, when crystallization temperature is determined by cooling of the system under consideration.

CONCLUSIONS

We have determined the critical difference in chemical potentials (resp. critical supercooling) from the size distribution of nuclei. Critical supercooling corresponds to the conditions, when the first nucleus will be formed. It is shown that critical difference in chemical potentials increases with decreasing initial volume of the system.

ACKNOWLEDGMENTS

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

REFERENCES

- Pruppacher H.R. (1995), A New Look at Homogeneous Ice Nucleation in Supercooled Water Drops, *J. Atmospheric Sci.*, **52**, 1924-1933.
- Becker R. and Doring W. (1935), Kinetische Behandlung der Keimbildung in übersättigten Dämpfen, *Annalen der Physik*, **24**, 719-752.
- Kožíšek Z. and Demo P. (2005), Influence of initial conditions on homogeneous nucleation kinetics in a closed system. *J. Chem. Phys.*, **123**, 144502.
- Kožíšek Z. and Demo P. (2009), Size distribution of nuclei formed by homogeneous nucleation in closed systems, *J. Aerosol. Sci.*, **40**, 44 - 54.

SROVNÁVACÍ STUDIE MĚŘENÍ RYCHLOSTÍ HOMOGENNÍ NUKLEACE VODY VE STATICKÝCH DIFÚZNÍCH KOMORÁCH

V. ŽDÍMAL¹, H. UCHTMANN², D. BRUS¹

¹ Ústav chemických procesů AV ČR, v.v.i., Rozvojová 135, 16502, Praha, ČR

² FB Chemie, Institute of Physical Chemistry, Philipps-University Marburg, D-35032 Marburg, Germany

ABSTRAKT

V práci je zkoumána homogenní nukleace vody z přesycené vodní páry ve dvou statických difúzních komorách. V každé z komor je rychlost nukleace stanovena jinou metodou. Byl nalezen způsob úpravy vnitřních povrchů komor, při kterém voda tyto povrchy smáčí. Byl proměřen rozsah rychlostí nukleace od 5×10^{-3} do 5×10^2 #/cm³/s na několika izotermách počínaje 290 K a konče 320 K. Výsledky vykazují shodu obou metod na třech nejvyšších izotermách a systematický posun u izotermy nejnižší.

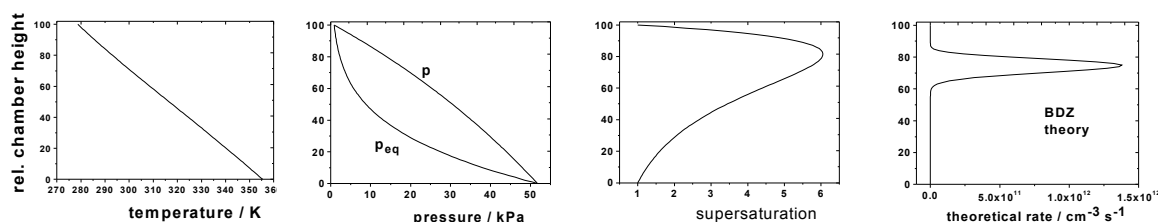
ÚVOD

Nukleace vody je jedním ze základních procesů umožňujících život na Zemi. Přesto tento proces stále není dostatečně dobře popsán, a to ani teoreticky, ani experimentálně. Rozpory v dosud získaných experimentálních datech jsou jednou z příčin bránících dosáhnout pokroku v teorii.

Z tohoto důvodu se naše dvě instituce společně rozhodly znovu přeměřit kinetiku nukleace vody ve dvou statických difúzních komorách. I když obě komory pracují na stejném fyzikálním principu, experimenty se lišily ve způsobu, kterým byla určena rychlost nukleace. Obě komory mají také podobnou geometrii, vnitřní objem komory je vymezen dvěma paralelními kovovými deskami oddělenými skleněným prstencem. Rozměry a některé charakteristické prvky obou komor jsou uvedeny v následující tabulce.

| komora | průměr mm | výška mm | Efektivní poměr | Regulace teploty desek: spodní / horní | topení stěny | Materiál desek |
|--------|--------------|-------------|--------------------|---|-----------------|----------------|
| I | 175 | 43 | 4.6 | termostat/termostat | 4 dráty | nerez ocel |
| II | 160 | 25 | 6.7 | el. topení/termostat | 6 drátů | dural |

Matematický model jednorozměrného současného přenosu tepla a hmoty v komoře již byl popsán jinde (Katz, 1970), později byl upraven pro konkrétní parametry našich komor (Ždímal a kol., 1994). Vložíme-li do modelu známé teploty desek komory a celkový tlak, získáme jako výsledek intenzity toku tepla a hmoty mezi deskami a také vertikální profily teploty, parciálního tlaku a přesycení kondenzující složky. Pro zpracování výsledků z obou komor byl použit stejný kód pouze s přihlédnutím k malým rozdílům v geometriích komor a dalších provozních parametrech. V jiné práci (Stratmann a kol., 2001) již bylo ukázáno, že použitý model dostatečně přesně popisuje transportní procesy v komoře, za předpokladu že provozní parametry jsou vhodně zvoleny.



Obrázek 1: Závislosti sledovaných veličin na relativní výšce komory (zleva doprava): teplota, parciální tlak a tlak sytých par kondenzující složky, přesycení, a rychlost homogenní nukleace.

Váženým problémem dosavadních prací zabývajících se nukleací vody v difúzních komorách bylo jak dosáhnout, aby voda smáčela vnitřní vodorovné povrchy komory. Pro provoz statické difúzní komory v ustáleném stavu je totiž třeba, aby pára kondenzující složky kondenzovala na horní mírně kónické desce ve formě filmu, který pomalu stéká ke krajům komory a poté ve formě pramínků po skleněné stěně zpět do filmu na desce spodní. V případě vody je velmi obtížné tuto podmínku splnit kvůli jejímu vysokému povrchovému napětí vedoucímu ke kondenzaci kapkové. Vzniklé velké vodní kapky pak padají ze stropu přímo na spodní film, tím narušují jinak klidně probíhající transportní procesy a omezují platnost použitého transportního modelu.

V duralové komoře bylo filmové kondenzace dosaženo pečlivým vyčištěním povrchů a jejich mechanickou úpravou, po které se porch samovolně pokryl vrstvou oxidu. V komoře z nerezové oceli byla horní deska pokryta vrstvou z vodivé keramiky o tloušťce menší než 0.1 mm (Schrage, GmbH). I v tomto případě byla keramická vrstva, tvořená hlavně Al_2O_3 , velmi dobře odolná proti vodě a přitom dobře smáčela.

V každé z komor byla rychlost homogenní nukleace určena jinou metodou.

POPIS METOD

Metoda I Integrovní



V integrovní metodě (viz obr. 2) je komora osvětlena laserovým svazkem ve tvaru tenké pásky (o tloušťce asi 0.4 mm a šířce 2 cm) procházející komorou ze strany těsně podél jejího dna. Při průchodu kapek laserovým svazkem dochází na kapkách k rozptylu světla, které je zaznamenáno fotonásobičem. Výsledkem je po úpravě integrovní hodnota intenzity toku kapek, vzniklých v komoře nukleací, měřená počtem kapek za jednotku času na jednotkovou plochu.

Obrázek 2: Schema integrovní metody

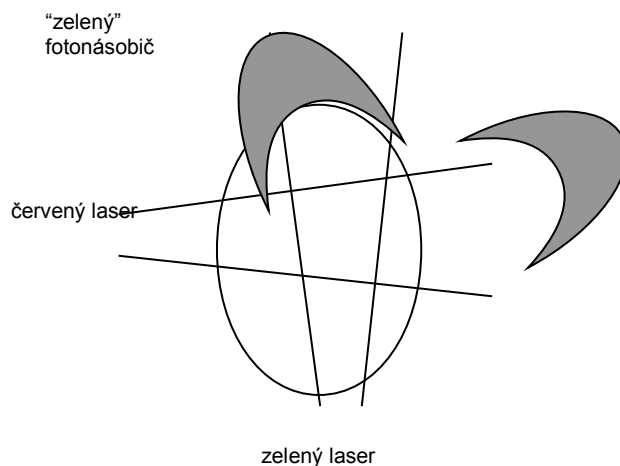
Pro porovnání s teoretickou předpovědí je ale třeba určit hodnotu rychlosti nukleace jako počet kapek vzniklých v jednotce objemu za jednotku času. Pokud jsou splněny předpoklady uvedené v práci Hunga a kol. (1989), je možné vypočítat hodnotu experimentální rychlosti nukleace J_{exp} ve výšce, kde je teoreticky předpovězená rychlost nukleace J_{th} maximální podle vzorce:

$$J_{exp}(\max) = \frac{\int J_{exp}(z) dz}{\int J_{th}(z) dz} J_{th}(\max)$$

Vzorec uvádí lokální hodnotu rychlosti nukleace J_{exp} ($\#/cm^3/s$), kterou lze vztáhnout k lokálním hodnotám teploty T a poměru nasycení S , vypočteným pro stejnou vertikální polohu v komoře. Získaná hodnota $J(T,S)$ se pak dá přímo porovnat s teoretickou předpovědí.

“červený”
fotonásobič

V této metodě je třeba co nejpřesněji určit plochu laseru na které jsou kapky detekovány. V této práci jsme použili metodu koincidence signálu (viz obr. 3): K počítání byly použity dva He-Ne lasery, červený a zelený, s vlnovými délkami 632 nm a 542 nm. Světlo rozptýlené kapkami bylo detekováno souběžně dvěma fotonásobiči opatřenými interferenčními filtry, jedním pro červenou a druhým pro zelenou oblast vlnových délek. Byl vyvinut software, který umožňoval započítávat pouze kapky, které daly souběžný signál na obou fotonásobičích, a tedy které procházely oblastí půdorysného průniku obou laserových svazků.



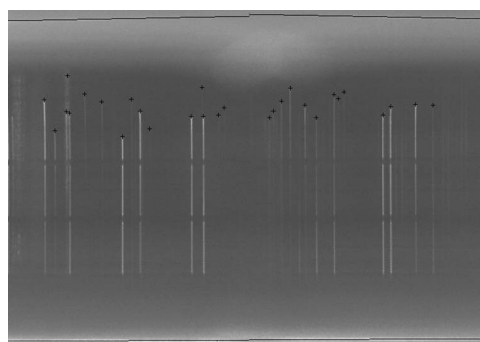
Obrázek 3: Metoda koincidence signálu

Elektronika diskriminátoru byla stejná jako v případě “jednobarevného” počítání. V tomto případě byla detekovaná plocha přesně určena ze znalosti polohy a šířky dvou laserových svazků. Intenzity toku kapek určené metodou koincidence signálu lze porovnat s hodnotami intenzit určenými při použití pouze jednoho laseru a jednoho fotonásobiče. Poměr těchto dvou hodnot udává poměr ploch, na kterých jsou kapky detekovány. Pokud tedy v dalších experimentech zachováme geometrii, je možné po kalibraci ploch metodou koincidence provádět rutinní měření v obvyklé “jednobarevné” konfiguraci. Metoda koincidence také umožnila potvrdit homogenitu podmínek uvnitř komory vzájemným posuvem laserových svazků a určováním intenzit toků kapek v různých oblastech komory. Ukázalo se, že kapky vznikají v komoře rovnoměrně kromě oblastí těsně u stěn komory. Experiment potvrdil použitelnost obvyklého “jednobarevného” zapojení, tedy počítání kapek s jedním laserem a jedním fotonásobičem.

Metoda II Fotografická



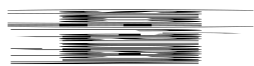
Obrázek 4: Schéma fotografické metody



Obrázek 5: Typický snímek trajektorií

V tomto případě se optický systém skládal z He-Ne laseru opatřeného sadou válcových čoček a CCD kamery (obr. 4). Zploštělý svazek laseru osvětloval komoru opět ze strany, ale tentokrát nastojato. Trajektorie kapek vzniklých uvnitř svazku byly zaznamenávány CCD kamerou umístěnou ke svazku kolmo (obr. 5). K určení lokálních hodnot rychlosti nukleace byly použity metody analýzy obrazu. Kamera byla softwarově řízena, což umožnilo provádět dlouhé série snímků v ustáleném stavu při možnosti průběžně měnit parametry expozice. Pracovní teplota čipu kamery byla $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$, takže šum elektronických obvodů kamery byl zcela zanedbatelný ve srovnání se šumem optickým (odrazy).

VÝSLEDKY



Obrázek 6: Izotermní závislosti rychlosti nukleace J na přesycení S určené metodami I a II.

Měření rychlostí nukleace v obou komorách jsou shrnuty v obr. 6. Při určování izotermních závislostí rychlosti nukleace na přesycení byly teploty desek komory upravovány tak, aby teplota v místě maximální rychlosti nukleace zůstávala stále konstantní (viz obr. 1).

Vyšší rychlosti nukleace ($0.5 - 5 \times 10^2 \text{ \#/cm}^3/\text{s}$) byly měřeny fotografickou metodou (komora II, prázdné symboly), zatímco rychlosti nižší ($5 \times 10^{-3} - 5 \times 10^0 \text{ \#/cm}^3/\text{s}$) byly získány metodou integrální (komora I, plné symboly). Provedené experimenty pokryly rozsah izoterem od 290 K do 320 K.

Na třech nejvyšších izotermách bylo dosaženo rozumné shody, přičemž integrální metoda udává zhruba o řád vyšší hodnoty rychlostí než metoda fotografická, a to na každé z těchto izoterem. Nejnižší izoterma 290 K určená integrální metodou je naopak o 2-3 řády níže než stejná izoterma získaná fotograficky, také směrnice obou jsou velmi odlišné. Příčinou tohoto rozporu je skutečnost, že při integrální metodě použité v komoře I byla horní deska komory při experimentech na izotermě 290 K u bodu tuhnutí vody, a tedy pokrytá filmem ledu, takže hodnota teplotní okrajové podmínky na horní desce nebyla určena správně.

ZÁVĚRY

Statická difúzní komora se v posledních desetiletích stala standardním nástrojem nukleačního výzkumu. K tomu, aby bylo možné kvantitativně měřit izotermní závislosti rychlosti nukleace na přesycení v přesycené vodní páře však bylo nutné metodu značně vylepšit. Za prvé byla potřeba uspokojivě vyřešit otázku smáčivosti kovových desek komory, a za druhé podstatně zlepšit techniky určující vlastní nukleační rychlost.

V této srovnávací studii uvádíme výsledky měření kinetiky homogenní nukleace vody provedené nezávisle ve dvou laboratořích, a tedy dvou různých statických difúzních komorách. V každé z komor byly počty částic vzniklých nukleací určeny kvalitativně odlišnou metodou.

Potvrdilo se, že fotografická metoda je časově náročnější, a to nejen kvůli menší viditelné oblasti dané optickými omezeními, ale také kvůli nutnosti provést následnou analýzu obrazu. Rozhodující výhodou metody je její nezávislost na nukleační teorii a také možnost kontrolovat kvalitu ustáleného stavu detailní analýzou trajektorií kapek, jejich tvaru a rozdělení.

Integrální metoda umožňuje experimentátorovi získat výsledky rychleji, a poskytuje mu proto rychlejší zpětnou vazbu. Metoda koincidence signálu použitá v této práci dává možnost zkontrolovat homogenitu rozdělení kapek v komoře. Hlavní nevýhodou integrální metody je skutečnost, že vyhodnocení nukleační rychlosti do určité míry závisí na použité nukleační teorii. V této práci je ukázáno, že když se správně určí plocha viditelná fotonásobičem, výsledky získané integrální metodou jsou v podstatě shodné s výsledky určenými metodou fotografickou.

Detailní přehled dosud naměřených dat o homogenní nukleaci vody získaných jinými autory s použitím všech dnes dostupných experimentálních technik udává Brus a kol. (2008) zároveň s analýzou těchto dat a srovnáním s předpověďmi vybraných nukleačních teorií.

PODEĚKOVÁNÍ

Autoři této práce děkují za podporu grantu č. IAA200760905 Grantové agentury Akademie věd České republiky.

LITERATURA

- Brus D., Ždímal V., Smolík J.: Homogeneous Nucleation Rate Measurements in Supersaturated Water Vapor. *J. Chem. Phys.* **129**(17), 174501-8 (2008).
- Hung, C.-H., Krasnopoler, M.J., Katz, J.L.: *J. Chem. Phys.* **90**, 1856 (1989).
- Katz J.L.: Condensation of a supersaturated vapor. I. The homogeneous nucleation of the n-alkanes. *J. Chem. Phys.*, **52**, 4733-4748 (1970).
- Stratmann F., Wilck M., Ždímal V., Smolík J.: 2-D Model for the Description of Thermal Diffusion Cloud Chambers: Description and First Results. *J. Phys. Chem. B* **105**(47), 11641-11648 (2001).
- Ždímal V., Smolík J., Meijer I. G. N.: Homogeneous nucleation in supersaturated vapors of n-nonane. *Coll. Czech. Chem. Commun.* **59**(2), 253-261 (1994).

SIZE EFFECT IN PHASE TRANSITIONS IN AEROSOL SYSTEMS WITH NANOSCALE PARTICLES (CLUSTERS)

V. V. LEVDANSKY^{1,2}, J. SMOLÍK², P. MORAVEC²

¹Heat and Mass Transfer Institute NASB, Minsk, Belarus

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

Keywords: Condensation coefficient, Critical size, Nucleation

INTRODUCTION

The mechanism of nanoparticle formation by deposition from a gas phase is of interest for different kinds of atmospheric processes and processes of modern technology (e.g. manufacture of nanoparticles). Condensational growth of the particle is defined by condensation of vapor molecules on the particle surface and evaporation of molecules from the particle. The influence of the particle size on phase transitions in aerosol systems with nanoscale particles is usually related to the Kelvin effect that refers to molecule evaporation. However, the condensation coefficient in the general case also can depend on the size of the nanoscale aerosol particles (Levdansky, 2002; Okuyama and Zung, 1967) that affects phase transitions in aerosol systems. The paper deals with a theoretical study of the influence of the size effects on phase transitions in aerosol systems with nanoparticles.

RESULTS AND DISCUSSION

Let us consider the influence of the size effect on the trapping of vapor molecules by small aerosol particles. We assume for simplicity that the condensation coefficient for the plane surface $\alpha_{c\infty}$ is equal to the evaporation coefficient α_e and the gas-particle system is isothermal. Taking into account the size dependence of the condensation coefficient α_c according to (Okuyama and Zung, 1967), the trapping coefficient of vapor molecules by the particle β , which is defined as the ratio of the density of the resulting flux of vapor molecules into the particle to the density of the flux of vapor molecules incident on the particle surface, in the free molecule region is given by

$$\beta = \alpha_{c\infty} \exp\left(-\frac{6\sigma V_m}{dkT}\right) \left[1 - \frac{1}{S} \exp\left(\frac{10\sigma V_m}{dkT}\right)\right], \quad (1)$$

where d is the particle diameter, σ is the surface tension, V_m is the volume per molecule in the particle, k is the Boltzmann constant, T is the temperature, S is the saturation ratio.

The condition $\beta = 0$ corresponds to the critical diameter of the particle d_{cr} . The equation (1) gives the following value for d_{cr} :

$$d_{cr} = \frac{10\sigma V_m}{kT \ln S} \quad (2)$$

that is two and a half times greater than the value of the critical diameter corresponding to the classical Kelvin equation. The increase in the critical cluster size due to the size dependence of the condensation coefficient leads to the increase in the free energy of the cluster formation and accordingly to the decrease of the rate of homogeneous nucleation.

It is known that in the general case surface tension depends on the particle size and Tolman length δ . Here we use the dependence σ on d and δ proposed in (Rekhviashvili and Kishtikova, 2006). Figure 1 shows the dependence of β on the diameter of the water drop.

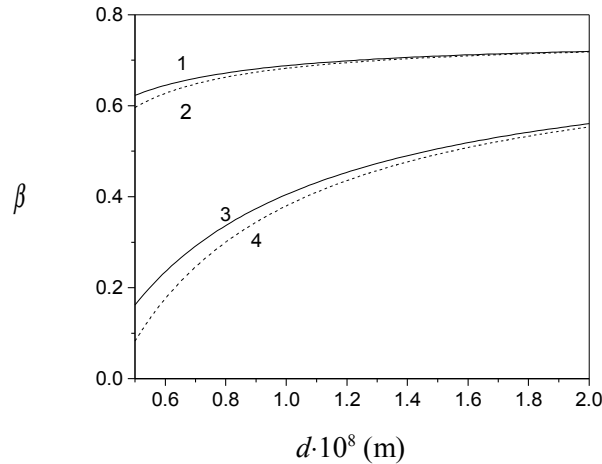


Fig. 1. Dependence of the trapping coefficient of vapor molecules by the water drop on the drop diameter at $\alpha_{\infty} = \alpha_c = 1$, $T = 273$ K, $S = 4$ and $\delta = 0.2$ nm; solid lines: $\sigma = \sigma(d)$; dash lines: $\sigma = \sigma_{d \rightarrow \infty}$; 1, 2: $\alpha_c = \alpha_{\infty} = 1$; 3, 4: $\alpha_c = \alpha_c(d)$.

It is seen that the value of β (and accordingly the particle growth rate) decreases with the reduction of the particle size. The size dependence of the condensation coefficient leads to the lower trapping coefficient of vapor molecules in comparison with the case when the condensation coefficient is assumed to be independent of the particle size. The size dependence of the surface tension leads to the increase of the trapping coefficient for both above-mentioned cases.

It is worth noting that the pre-exponential term in the equation for the rate of homogeneous nucleation is assumed commonly to be proportional to the frequency factor for impingement (Hirth and Pound, 1963) which in turn is proportional to the condensation coefficient and does not include evaporation of molecules from clusters. It is possible to consider the influence of molecule evaporation on the frequency factor if to use the trapping coefficient instead the condensation coefficient in the definition of the frequency factor.

CONCLUSIONS

It is shown that the dependence of the condensation coefficient on the particle size influences the trapping coefficient of vapor molecules by growing particles (clusters), critical size of aerosol particles and the rate of homogeneous nucleation.

ACKNOWLEDGEMENTS

This work was supported by GA AV CR projects IAA400720804, IAA200760905 and GA CR project 101/09/1633.

REFERENCES

- Hirth J. P. and Pound G. M. (1963), Condensation and Evaporation. Nucleation and Growth Kinetics, Progress in Material Science, Vol. 11, Pergamon Press, Oxford.
- Levdansky V. V. (2002), Dependence of the condensation (sticking) coefficient on the radius of small aerosol particles, *J. Eng. Phys. Thermophys.* **75**, 792–797.
- Okuyama, M. and Zung J. T. (1967), Evaporation-condensation coefficient for small droplets, *J. Chem. Phys.* **46**, 1580–1585.
- Rekhviashvili S. Sh. and Kishtikova E. V. (2006), On the temperature of melting of nanoparticles and nanocrystalline substances, *Tech. Phys. Lett.* **32**, 439–441.

SIZE EFFECTS IN COALESCENCE OF NANOSCALE AEROSOL PARTICLES

V. V. LEVDANSKY^{1,2}, J. SMOLÍK², P. MORAVEC²

¹Heat and Mass Transfer Institute NASB, Minsk, Belarus

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

Keywords: Size effects, Aerosol particles, Coalescence

INTRODUCTION

It is known that many physicochemical processes taking place in aerosol systems and in aerosol particles themselves depend on the particle size (e.g. formation of nanoparticles by condensation from gas phase, their coagulation and coalescence, trapping of vapor and impurity molecules by particles, chemical reactions in nanoparticles, etc.). Some questions related to size effects in condensation of vapor on small aerosol particles were considered in (Levdansky et al., 2006). Below we discuss the possible influence of size effects on the coalescence of nanoscale particles.

RESULTS AND DISCUSSION

The coalescence of nanoparticles in the general case depends on the activation energy for atom diffusion in particles. This activation energy is related to the vacancy concentration in particles. The last value can be higher in nanoparticles in comparison with the bulk matter due to a decrease of the vacancy formation energy in small particles (Qi and Wang, 2004). In turn, the vacancy formation energy in small particles is related to their melting temperature. We use further the following relation between activation energy for diffusion of atoms and the melting temperature (Jiang et al., 2004):

$$\frac{E_d}{E_\infty} = \frac{T_{md}}{T_{m\infty}}, \quad (1)$$

where E_d and T_{md} are accordingly the size-dependent activation energy for atom diffusion and the melting temperature, E_∞ and $T_{m\infty}$ are the same values for the bulk matter.

Taking into account (Hawa and Zachariah, 2006; Rekhviashvili and Kishtikova, 2006) and equation (1) we can write for the solid-state diffusion model following equation for the characteristic coalescence time τ allowing for the size dependence of the surface tension and activation energy for atom diffusion:

$$\tau = \frac{3kTN}{64\pi D_\infty \sigma_\infty \exp\left\{\frac{E_\infty}{kT} \left[1 - \exp\left(-\frac{4}{1+d'}\right)\right]\right\} \exp\left(-\frac{4}{1+d'}\right)}, \quad (2)$$

where k is the Boltzmann constant, T is the temperature, N is the number of atoms in the particle, D_∞ and σ_∞ are accordingly the diffusion coefficient of atoms and surface tension for the bulk matter, $d' = d/\delta$, d is the particle diameter, δ is the Tolman length.

Figure 1 shows the dependence of the dimensionless value of the characteristic coalescence time $\tau' = 64\pi D_\infty \sigma_\infty \tau / (3kTN)$ on d' for silicon nanoparticles. The value 447 kJ/mol was used for the activation energy for diffusion of silicon atoms in bulk silicon (Cherniak, 2003).

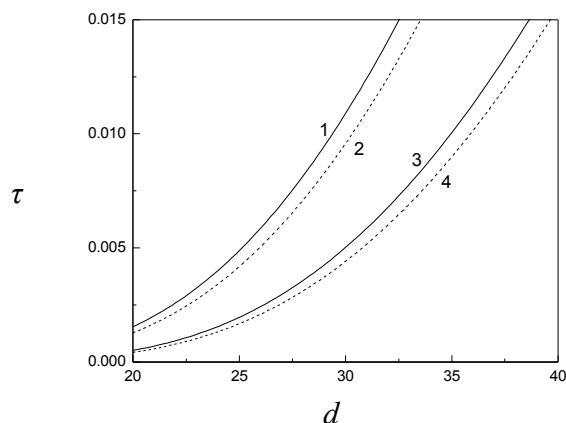


Fig. 1. Dependence of the dimensionless coalescence time τ' for Si nanoparticles on their dimensionless diameter d' . 1, 2: $T=1400$ K; 3, 4: $T=1200$ K; solid lines: $\sigma = \sigma(d)$, dash lines: $\sigma = \sigma_{d \rightarrow \infty}$.

As shown in Fig. 1, the size-dependent diffusivity of atoms in the particles leads to the decrease of τ' with the reduction of the particle size. The size-dependent surface tension increases the value of τ' in comparison with the case of the size-independent surface tension. It is pertinent to note that the coalescence process can be realized in the case when the sticking of particles in their collision takes place (i.e. coagulation of particles is realized). In turn, the sticking probability in collision of small particles can decrease with the reduction of the particle size (Yu and Turco, 1998). Thus, size effects in coalescence of small aerosol particles can both promote and prevent the coalescence process.

CONCLUSIONS

Size effects in coalescence of nanoparticles related to the size-dependent surface tension, the activation energy for atom diffusion in particles and the sticking probability of particles was considered. It is shown that above-mentioned factors can affect the coalescence in opposite directions.

ACKNOWLEDGEMENTS

This work was supported by GA AV CR project IAA400720804 and GA CR projects 104/07/1093 and 101/09/1633.

REFERENCES

- Cherniak D. J. (2003), Silicon self-diffusion in single-crystal natural quartz and feldspar. *Earth Planet. Sci. Lett.* **214**, 655–668.
- Hawa T. and Zachariah M. R. (2006), Coalescence kinetics of unequal sized nanoparticles, *J. Aerosol Sci.* **37**, 1–15.
- Jiang Q., Zhang S. H. and Li J. C. (2004), Grain size-dependent diffusion activation energy in nanomaterials, *Solid State Commun.* **130**, 581–584.
- Levdansky V. V., Smolík J. and Moravec P. (2006), Influence of size effect and foreign gases on formation of nanoparticles, *Int. Commun. Heat Mass Transfer* **33**, 56–60.
- Qi W. H. and Wang, M. P. (2004), Vacancy formation energy of small particles, *J. Mater. Sci.* **39**, 2529–2530.
- Rekhviashvili S. Sh. and Kishtikova E. V. (2006), On the temperature of melting of nanoparticles and nanocrystalline substances, *Tech. Phys. Lett.* **32**, 439–441.
- Yu F. and Turco R. P. (1998), The formation and evolution of aerosols in stratospheric aircraft plums: Numerical simulations and comparisons with observations, *J. Geophys. Res.* **103**, 25915–25934.

