

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

2. – 3. listopadu 2017, Třešť

**PROCEEDINGS OF 18TH ANNUAL CONFERENCE
OF THE CZECH AEROSOL SOCIETY**

2nd – 3rd November 2017, Třešť



Vydala Česká aerosolová společnost
Published by the Czech Aerosol Society
Editor: Jan Bendl
ISBN: 978-80-270-2862-7

OBSAH – CONTENT

OBSAH – CONTENT	2
PROGRAM	5
SPONZOŘI – SPONSORS	8
ÚVOD – INTRODUCTION	9
TRANSFORMATION OF AEROSOL PARTICLES DURING TRANSPORT FROM OUTDOOR TO INDOOR ENVIRONMENT	10
Jakub ONDRÁČEK, Nicholas TALBOT, Lucie KUBELOVÁ, Otakar MAKEŠ, Michael CUSACK, Jaroslav SCHWARZ, Petr VODIČKA, Naděžda ZÍKOVÁ, Vladimír ŽDÍMAL	
A KITCHEN DEGREASER CONTAINING MONOETHANOLAMINE CAN ALTER INDOOR AEROSOL COMPOSITION FOR DAYS	14
Jaroslav SCHWARZ, Otakar MAKEŠ, Jakub ONDRÁČEK, Michael CUSACK, Nicholas TALBOT, Petr VODIČKA, Lucie KUBELOVÁ, Vladimír ŽDÍMAL	
HYGIENICKÉ MERANIA NANOČASTÍČ A MIKROČASTÍČ V PRACOVNOM OVZDUŠÍ	16
Martin FRÍČ	
DETEKCE ČÁSTIC UVOLŇOVANÝCH PŘI BROUŠENÍ KOMPOZITNÍCH MATERIÁLŮ POUŽÍVANÝCH V ZUBNÍM LÉKAŘSTVÍ	22
Lucie ONDRÁČKOVÁ, Pavel BRADNA, Jakub ONDRÁČEK, Vladimír ŽDÍMAL, Daniela PELCLOVÁ	
SCREENINGOVÉ MĚŘENÍ A HODNOCENÍ PRACOVNÍ EXPOZICE PRACHŮ PŘI FORMULACI KOMPOZITNÍHO MATERIÁLU	24
Lucie MASLÁKOVÁ, Šarka BERNATÍKOVÁ, Radka PŘICHYSTALOVÁ, Lucie KOCŮRKOVÁ, Táňa BRZICOVÁ, Dana DIVIAKOVÁ	
KVALITATIVNÍ ANALÝZA PYLU VE VELIKOSTNĚ ROZLIŠENÉM AEROSOLU	28
Anna KOLPAKOVA, Jan HOVORKA, Miroslav KLÁN	
EXPOZICE DĚTÍ AEROSOLOVÝMI ČÁSTICEMI V PŘÍVĚSNÉM VOZÍKU ZA JÍZDNÍM KOLEM BĚHEM OBVYKLÉ MĚSTSKÉ VYJÍŽDKY	32
Jan BENDL, Jan HOVORKA	
„BEZKONTAKTNÍ“ MĚŘENÍ EMISÍ ČÁSTIC SPALOVACÍCH MOTORŮ: PRVOTNÍ ZKUŠENOSTI S DETEKČÍ NADMĚRNÝCH EMISÍ	36
Michal VOJTÍŠEK, Martin PECHOUT, Jan SKÁCEL, Vít BERÁNEK, Jakub ONDRÁČEK	
PRODUKCE PM₁ A PM_{0,1} PŘI SPALOVÁNÍ TUHÝCH PALIV V KOTLÍCH MALÝCH VÝKONŮ	40
Vendula LACIOK, Kamil KRPEC, Jiří HORÁK	
CHARAKTERIZACE ORGANICKÝCH SLOUČENIN V PM₁ AEROSOLU V KOŠETICÍCH A V BRNĚ V ZIMNÍM OBDOBÍ 2017	44
Kamil KRŮMAL, Pavel MIKUŠKA, Zbyněk VEČEŘA	
URBAN-RURAL PM_{2.5}/PM₁₀ RATIO COMPARISON	48
Tomasz OLSZOWSKI	
STANOVENÍ ANORGANICKÝCH ANIONTŮ V OVZDUŠÍ POMOCÍ MODERNIZOVANÉHO AEROSOLOVÉHO VZORKOVAČE	54
Lukáš ČAPKA, Pavel MIKUŠKA, Zbyněk VEČEŘA	

STANOVENÍ LEVOGLUKOSANU A DEHYDROABIETOVÉ KYSELINY V MĚSTSKÉM AEROSOLU	56
Pavel COUFALÍK, Richard ČMELÍK, Kamil KRŮMAL, Lukáš ČAPKA, Pavel MIKUŠKA	
POROVNÁNÍ CHEMICKÉHO SLOŽENÍ A ZDROJŮ PM_{2.5} NA VENKOVSKÉ POZAĎOVÉ STANICI	58
Petra POKORNÁ, Jaroslav SCHWARZ, Radovan KREJČÍ, Erik SWIETLICKI, Vladimír HAVRÁNEK, Vladimír ŽDÍMAL	
SEASONAL, WEEKLY AND DIURNAL VARIABILITY OF ELEMENTAL AND ORGANIC CARBON AT A RURAL BACKGROUND SITE IN CENTRAL EUROPE, A FOUR YEARS OF MEASUREMENT	62
Saliou MBENGUE, Michal FUSEK, Jaroslav SCHWARZ, Petr VODIČKA, Adéla HOLUBOVÁ ŠMEJKALOVÁ, Ivan HOLOUBEK	
VÝSLEDKY MĚŘENÍ Z LETU C016 V RÁMCI KURZU STANCO, PROJECT EUFAR	66
Adéla HOLUBOVÁ ŠMEJKALOVÁ	
SEZÓNŇÍ POROVNÁNÍ TĚKAVOSTI ATMOSFÉRICKÉHO AEROSOLU NA POZAĎOVÉ STANICI KOŠETICE	70
Lucie KUBELOVÁ, Petr VODIČKA, Otakar MAKEŠ, Naděžda ZÍKOVÁ, Jakub ONDRÁČEK, Jaroslav SCHWARZ, Vladimír ŽDÍMAL	
REGIONAL AIR POLLUTION TRANSPORT AND ITS INFLUENCE TO POLLUTION HOTSPOT IN THE CZECH REPUBLIC	72
Jana KOZÁKOVÁ, Petr VODIČKA, Petra POKORNÁ, Lucie ONDRÁČKOVÁ, Jakub ONDRÁČEK, Jan HOVORKA, Kamil KRŮMAL, Pavel MIKUŠKA, Pavel MORAVEC, Jaroslav SCHWARZ	
NÍZKONÁKLADOVÁ DETEKCE NANOČÁSTIC POMOCÍ KOUŘOVÉHO HLÁSIČE IONIZAČNÍHO TYPU... 74	
Michal VOJTÍŠEK, Martin PECHOUT, Jitka SIKOROVÁ, Jan TOPINKA	
MECHANICKÉ ODDELOVANIE TUHÝCH ČÁSTÍ Z ASFALTOVÝCH ZMESÍ	78
Daša KOVALOVÁ, Daniela ĎURČANSKÁ, Dušan JANDAČKA, Jitka HEGROVÁ	
NANOPARTICLE GENERATION FOR FOLLOW-UP EXPOSURE STUDIES BY OXIDATION OF COPPER ACETYLACETONATE	82
Pavel MORAVEC, Jaroslav SCHWARZ, Petr VODIČKA, Jaroslav ŠVEHLA, Jaroslav KUPCÍK	
AIR PURIFICATION PERFORMANCE OF POLYPROPYLENE HOLLOW-FIBRE MEMBRANES IN SUBMICRON PARTICLE REMOVAL	88
Pavel BULEJKO, Mirko DOHNAL, Jiří POSPÍŠIL, Tomáš SVĚRÁK	
CHARACTERIZATION OF AEROSOL GENERATED BY LASER ABLATION FOR INDUCTIVELY COUPLED PLASMA MASS SPECTROMETRY.....	92
Markéta HOLÁ, Jakub ONDRÁČEK, Hana NOVÁKOVÁ, Michal VOJTÍŠEK, Jiří ŠPERKA, Marek HAVLÍČEK, Viktor KANICKÝ	
VELIKOSTNÍ DISTRIBUCE ČÁSTIC Z INHALÁTORŮ MDI A DPI	96
Lucie ONDRÁČKOVÁ, Ludmila MAŠKOVÁ, Jana KOZÁKOVÁ, Vladimír ŽDÍMAL	
3D PRINTING AND PARTICLE EMISSIONS IN WORKPLACE	98
Jonna KANNOSTO, Henna ISHERWOOD	
PRVNÍ VYHODNOCENÍ MĚŘENÍ UJČ V PROJEKTU „ODCOM“ NA STANICÍCH V ÚSTÍ NAD LABEM A V LOMU	100
Helena PLACHÁ, Adéla HOLUBOVÁ ŠMEJKALOVÁ, Miroslav BITTER, Petr GOLL, Jan KUFEL	
AEROSOL MEASUREMENTS AND MODELLING AT CZECH METROLOGY INSTITUTE,INTRODUCTION OF AEROMET PROJECT	102
Jiří ŠPERKA, Marek HAVLÍČEK, Radek ŠLESINGER, Václav HORTVÍK, Miroslav VALTR, Jan MARTINEK, Petr KLAPETEK	

PROGRAM

ČTVRTEK – THURSDAY 2.11.2017	
DOPOLEDNE – MORNING	
8:30 – 9:00 Registrace – Registration	
9:00 Zahájení konference – Opening of the conference	
9:15	TRANSFORMATION OF AEROSOL PARTICLES DURING TRANSPORT FROM OUTDOOR TO INDOOR ENVIRONMENT Jakub ONDRÁČEK, Nicholas TALBOT, Lucie KUBELOVÁ, Otakar MAKEŠ, Michael CUSACK, Jaroslav SCHWARZ, Petr VODIČKA, Naděžda ZÍKOVÁ, Vladimír ŽDÍMAL
9:30	A KITCHEN DEGREASER CONTAINING MONOETHANOLAMINE CAN ALTER INDOOR AEROSOL COMPOSITION FOR DAYS Jaroslav SCHWARZ, Otakar MAKEŠ, Jakub ONDRÁČEK, Michael CUSACK, Nicholas TALBOT, Petr VODIČKA, Lucie KUBELOVÁ, Vladimír ŽDÍMAL
9:45	HYGIENICKÉ MERANIA NANOČASTÍČ A MIKROČASTÍČ V PRACOVNOM OVZDUŠÍ Martin FRIČ
10:00	DETEKCE ČÁSTIC UVOLŇOVANÝCH PŘI BROUŠENÍ KOMPOZITNÍCH MATERIÁLŮ POUŽÍVANÝCH V ZUBNÍM LÉKAŘSTVÍ Lucie ONDRÁČKOVÁ, Pavel BRADNA, Jakub ONDRÁČEK, Vladimír ŽDÍMAL, Daniela PELCLOVÁ
10:15	SCREENINGOVÉ MĚŘENÍ A HODNOCENÍ PRACOVNÍ EXPOZICE PRACHŮ PŘI FORMULACI KOMPOZITNÍHO MATERIÁLU Lucie MASLÁKOVÁ, Šárka BERNATÍKOVÁ, Radka PŘICHYSTALOVÁ, Lucie KOCŮRKOVÁ, Táňa BRZICOVÁ, Dana DIVIAKOVÁ
10:30 Přestávka – Break	
11:00	KVALITATIVNÍ ANALÝZA PYLU VE VELIKOSTNĚ ROZLIŠENÉM AEROSOLU Anna KOLPAKOVA, Jan HOVORKA, Miroslav KLÁN
11:15	EXPOZICE DĚTÍ AEROSOLOVÝMI ČÁSTICEMI V PŘÍVĚSNÉM VOZÍKU ZA JÍZDNÍM KOLEM Jan BENDL, Jan HOVORKA
11:30	„BEZKONTAKTNÍ“ MĚŘENÍ EMISÍ ČÁSTIC SPALOVACÍCH MOTORŮ: PRVOTNÍ ZKUŠENOSTI S DETEKČÍ NADMĚRNÝCH EMISÍ Michal VOJTÍŠEK, Martin PECHOUT, Jan SKÁCEL, Vít BERÁNEK, Jakub ONDRÁČEK
11:45	PRODUKCE PM₁ A PM_{0,1} PŘI SPALOVÁNÍ TUHÝCH PALIV V KOTLÍCH MALÝCH VÝKONŮ Vendula LACIOK, Kamil KRPEC, Jiří HORÁK
12:00 Oběd – Lunch	

ČTVRTEK – THURSDAY 2.11.2017 ODPOLEDNE – AFTERNOON	
13:30	CHARAKTERIZACE ORGANICKÝCH SLOUČENIN V PM₁ AEROSOLU V KOŠETICÍCH A V BRNĚ V ZIMNÍM OBDOBÍ 2017 Kamil KŘŮMAL, Pavel MIKUŠKA, Zbyněk VEČEŘA
13:45	URBAN-RURAL PM_{2.5}/PM₁₀ RATIO COMPARISON Tomasz OLSZOWSKI
14:00	STANOVENÍ ANORGANICKÝCH ANIONTŮ V OVZDUŠÍ POMOCÍ MODERNIZOVANÉHO AEROSOLOVÉHO VZORKOVAČE Lukáš ČAPKA, Pavel MIKUŠKA, Zbyněk VEČEŘA
14:15	STANOVENÍ LEVOGLUKOSANU A DEHYDROABIETOVÉ KYSELINY V MĚSTSKÉM AEROSOLU Pavel COUFALÍK, Richard ČMELÍK, Kamil KŘŮMAL, Lukáš ČAPKA, Pavel MIKUŠKA
14:30	POROVNÁNÍ CHEMICKÉHO SLOŽENÍ A ZDROJŮ PM_{2.5} NA VENKOVSKÉ POZAŽOVÉ STANICI Petra POKORNÁ, Jaroslav SCHWARZ, Radovan KREJČÍ, Erik SWIETLICKI, Vladimír HAVRÁNEK, Vladimír ŽDÍMAL
14:45	SEASONAL, WEEKLY AND DIURNAL VARIABILITY OF ELEMENTAL AND ORGANIC CARBON AT A RURAL BACKGROUND SITE IN CENTRAL EUROPE, A FOUR YEARS OF MEASUREMENT Saliou MBENGUE, Michal FUSEK, Jaroslav SCHWARZ, Petr VODIČKA, Adéla HOLUBOVÁ ŠMEJKALOVÁ, Ivan HOLOUBEK
15:00 Přestávka – Break	
15:30	VÝSLEDKY MĚŘENÍ Z LETU C016 V RÁMCI KURZU STANCO, PROJECT EUFAR Adéla HOLUBOVÁ ŠMEJKALOVÁ
15:45	SEZÓNŇNÍ POROVNÁNÍ TĚKAVOSTI ATMOSFÉRIKÉHO AEROSOLU NA POZAŽOVÉ STANICI KOŠETICE Lucie KUBELOVÁ, Petr VODIČKA, Otakar MAKEŠ, Naděžda ZÍKOVÁ, Jakub ONDRÁČEK, Jaroslav SCHWARZ, Vladimír ŽDÍMAL
16:00	REGIONAL AIR POLLUTION TRANSPORT AND ITS INFLUENCE TO POLLUTION HOTSPOT IN THE CZECH REPUBLIC Jana KOZÁKOVÁ, Petr VODIČKA, Petra POKORNÁ, Lucie ONDRÁČKOVÁ, Jakub ONDRÁČEK, Jan HOVORKA, Kamil KŘŮMAL, Pavel MIKUŠKA, Pavel MORAVEC, Jaroslav SCHWARZ
16:15	NÍZKONÁKLADOVÁ DETEKCE NANOČÁSTIC POMOCÍ KOUŘOVÉHO HLÁSIČE IONIZAČNÍHO TYPU Michal VOJTÍŠEK, Martin PECHOUT, Jitka SIKOROVÁ, Jan TOPINKA
16:30	MECHANICKÉ ODDELOVANIE TUHÝCH ČASTÍC Z ASFALTOVÝCH ZMESÍ Daša KOVALOVÁ, Daniela ĎURČANSKÁ, Dušan JANDAČKA, Jitka HEGROVÁ
16:45	SCHŮZE VÝBORU ČAS
18:00 Společenský večer – Conference dinner	

PÁTEK – FRIDAY 3.11.2017	
9:00	NANOPARTICLE GENERATION FOR FOLLOW-UP EXPOSURE STUDIES BY OXIDATION OF COPPER ACETYLACETONATE Pavel MORAVEC, Jaroslav SCHWARZ, Petr VODIČKA, Jaroslav ŠVEHLA, Jaroslav KUPCÍK
9:15	AIR PURIFICATION PERFORMANCE OF POLYPROPYLENE HOLLOW-FIBRE MEMBRANES IN SUBMICRON PARTICLE REMOVAL Pavel BULEJKO, Mirko DOHNAL, Jiří POSPÍŠIL, Tomáš SVĚRÁK
9:30	CHARACTERIZATION OF AEROSOL GENERATED BY LASER ABLATION FOR INDUCTIVELY COUPLED PLASMA MASS SPECTROMETRY Markéta HOLÁ, Jakub ONDRÁČEK, Hana NOVÁKOVÁ, Michal VOJTÍŠEK, Jiří ŠPERKA, Marek HAVLÍČEK, Viktor KANICKÝ
9:45	VELIKOSTNÍ DISTRIBUCE ČÁSTIC Z INHALÁTORŮ MDI A DPI Lucie ONDRÁČKOVÁ, Ludmila MAŠKOVÁ, Jana KOZÁKOVÁ, Vladimír ŽDÍMAL
10:00	3D PRINTING AND PARTICLE EMISSIONS IN WORKPLACE Jonna KANNOSTO, Henna ISHERWOOD
10:15 Přestávka - Break	
10:45	PRVNÍ VYHODNOCENÍ MĚŘENÍ UJČ V PROJEKTU „ODCOM“ NA STANICÍCH V ÚSTÍ NAD LABEM A V LOMU Helena PLACHÁ, Adéla HOLUBOVÁ ŠMEJKALOVÁ, Miroslav BITTER, Petr GOLL, Jan KUFEL
11:00	AEROSOL MEASUREMENTS AND MODELLING AT CZECH METROLOGY INSTITUTE, INTRODUCTION OF AEROMET PROJECT Jiří ŠPERKA, Marek HAVLÍČEK, Radek ŠLESINGER, Václav HORTVÍK, Miroslav VALTR, Jan MARTINEK, Petr Klapetek
11:15	VYHLÁŠENÍ VÝSLEDKŮ SOUTĚŽE O NEJLEPŠÍ PŘEDNÁŠKU MLADÉHO VĚDCE
11:30	ČLENSKÁ SCHŮZE ČAS
12:10 Zakončení konference – End of the conference	
12:15 Oběd - Lunch	

SPONZOŘI – SPONSORS

 **ECM ECO Monitoring**



Excellence in Particle Measurements

www.dekati.com

www.biowell.sk

ÚVOD – INTRODUCTION

Milí kolegové, členové České aerosolové společnosti,

Letošní výroční konference se bude konat v zámeckém hotelu Třešť na Vysočině. Lokality jsme vybírali tak, aby byla rozumně dostupná pro kolegy z obou konců republiky. Doufám že se vám toto konferenční centrum AV ČR bude líbit.

V letošním roce jsme dostali nečekanou záplavu příspěvků, děkuji vám za ně. Přestože konferenčním jazykem je čeština, rád bych vás požádal, abyste zvážili možnost prezentovat vaše práce anglicky, protože očekáváme několik zahraničních kolegů.

Podobně jako v loňském roce bude i letos zařazena soutěž o nejlepší prezentaci mladého vědce, která bude oceněna firmou Dekati. Vyzývám naše mladší kolegy, aby si dali s přípravou prezentace práci, a nepropásli příležitost umístit se v první trojici oceněných.

Zároveň je mojí milou povinností oznámit, že výbor společnosti podobně jako loni udělil finanční příspěvek několika kolegům, kteří v letošním roce přednesli anglicky přednášku na významné mezinárodní konferenci.

Na závěr bych vám chtěl popřát úspěšné konferenční jednání a příjemný pobyt na zámku v Třešti.

Váš

Vlád'a Ždímal

Předseda ČAS

V Praze dne 5.10.2016

TRANSFORMATION OF AEROSOL PARTICLES DURING TRANSPORT FROM OUTDOOR TO INDOOR ENVIRONMENT

Jakub ONDRÁČEK¹, Nicholas TALBOT¹, Lucie Kubelová¹, Otakar MAKEŠ^{1,2}, Michael CUSACK¹, Jaroslav SCHWARZ¹, Petr VODIČKA¹, Naděžda ZÍKOVÁ¹, Vladimír ŽDÍMAL¹

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

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

Keywords: O/I, Aerosol Transformation, Size distribution, Chemical composition

INTRODUCTION

According to many studies, people spend over 80% of their day in the indoor environment (Leung and Drakaki, 2015). It means that also adverse health effects are following the exposure of people to aerosol in indoor environment (Hussein et al., 2005). The indoor aerosol is produced mainly from common indoor sources such as cooking, cleaning, smoking, candle burning, wood burning, etc. On the other hand, when no indoor source is present, the indoor aerosol physical and chemical properties follow those in the outdoor environment (Diapouli et al, 2013). The originally outdoor aerosol undergoes several physical and chemical changes.

One summer (2014) and one winter (2015) campaign (both lasting three weeks) were conducted to assess the indoor/outdoor physical and chemical properties of aerosol in an unoccupied apartment. The main purpose of these campaigns was to observe the changes in aerosol particles before and after their transport from outdoors to indoors. The most important parameter – the I/O ratio was obtained from indoor/outdoor measurements of aerosol number size distribution as well as chemical composition. The I/O ratios can reveal the changes in particle size and physicochemical characteristics indoors in relation to the size distribution and chemical composition outdoors, and physical parameters such as wind speed, temperature, and RH.

EXPERIMENTAL SETUP

Both measurement campaigns were conducted in a guesthouse of the Institute of Chemical Process Fundamentals. The apartment was unoccupied during the whole measurement campaign. The study included two seasons of the year - summer 2014 (from 16th August to 8th September) and during winter 2015 (from 5th to 24th February). The kitchen was selected as an indoor sampling room, while the instruments were placed in one of the bedrooms (Fig. 1). The tubing for indoor and outdoor sampling had the same length in order to avoid different particle losses between indoor and outdoor sampling point. Switching between indoor and outdoor was accomplished using automated electromagnetic 3-way valve.

The extensive set of aerosol instruments was used during both campaign. For this study, only several instruments were selected to assess the aerosol particle

transformation. The online instruments used within this study include SMPS (3936, TSI), c-TOF AMS (Aerodyne Research) and field EC/OC analyser (Sunset Laboratory).

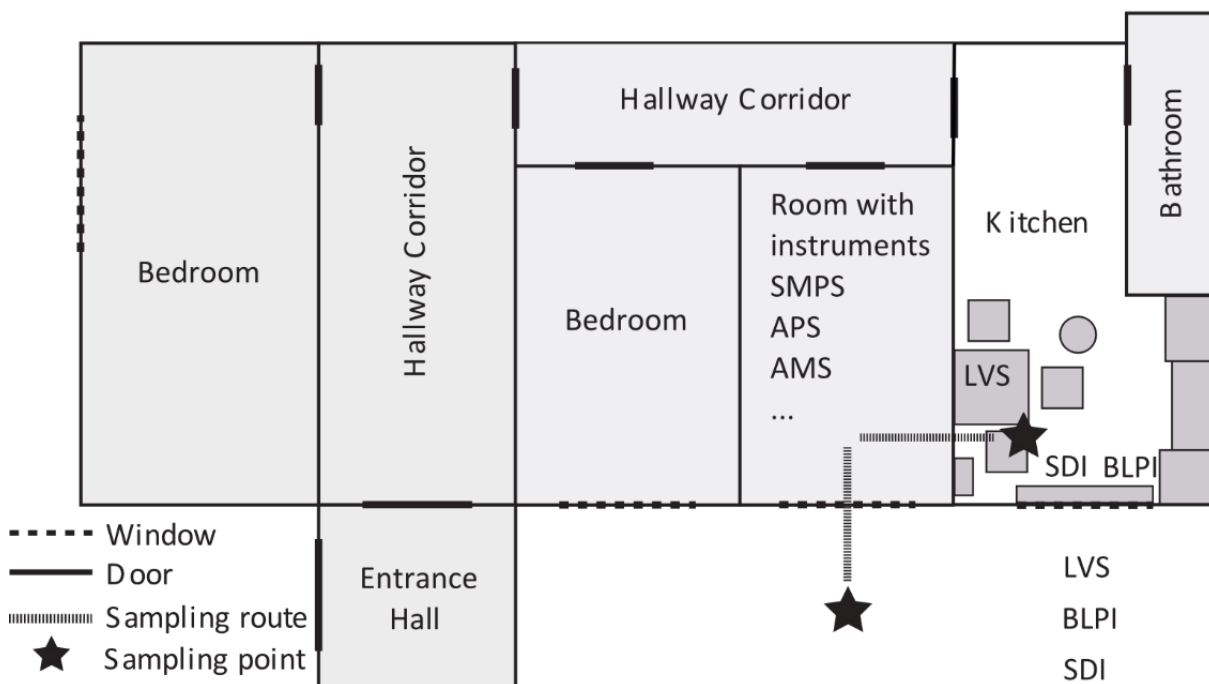


Fig. 1: Schematics of measurement set-up

The offline instrumentation is represented by Berner Low Pressure Impactor (Hauke) and Low Volume Samplers. Such combination of aerosol instruments enables the analysis of size distribution and chemical composition with relatively high time resolution – sampling of the online instruments was set to 5 minutes, and at the same time detailed chemical analysis using the integral samples from BLPI and LVS. The meteorological data from monitoring station of Czech Hydrometeorological Institute located inside the campus of ICPF complemented the whole data set. The data analysis included only periods when no indoor sources were present. In addition, different ventilation scenarios were included in this study (windows and door closed, microventilation, windows and door closed with running offline instruments in the sampling room).

RESULTS AND CONCLUSIONS

The daily patterns of overall particle number concentration (PNC) measured by SMPS for summer and winter season were similar despite seasonal differences in sources and sinks acting to increase and reduce PNC during specific periods of the day (Fig. 2). Particle number size distribution showed these differences, exhibiting afternoon increases during summer (secondary organic aerosol and new particle formation events) and early evening increases (domestic heating and low boundary layer) during winter.

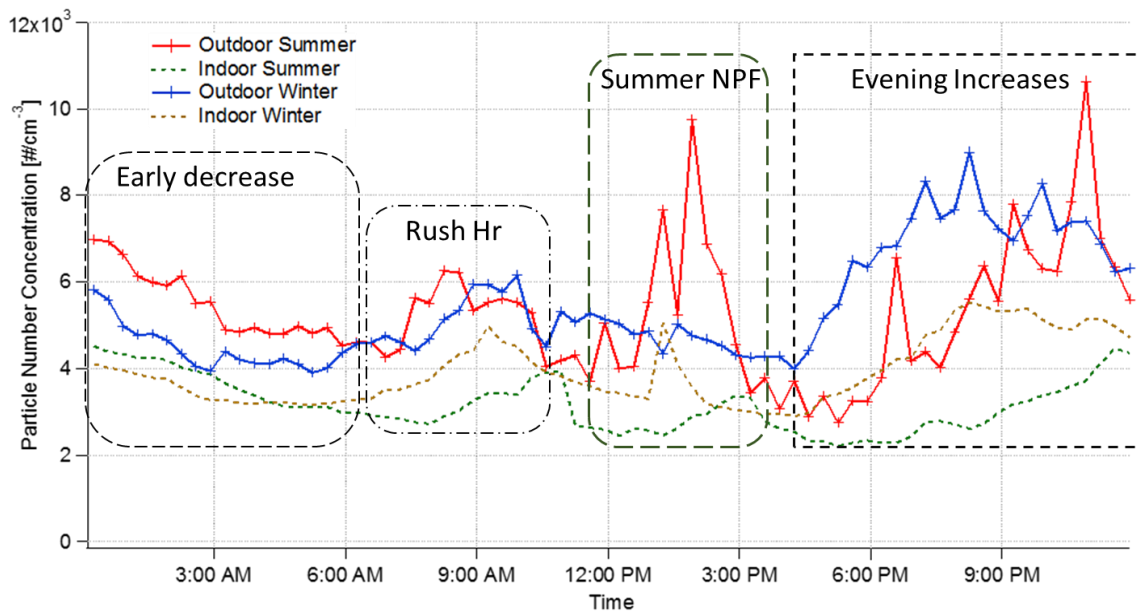


Fig. 2: Total particle number concentration in daily pattern (SMPS).

A substantial reduction in indoor mass concentration was observed for all aerosol chemical species during the winter phase of the study, which could not be fully accounted for particle drying (Fig. 3).

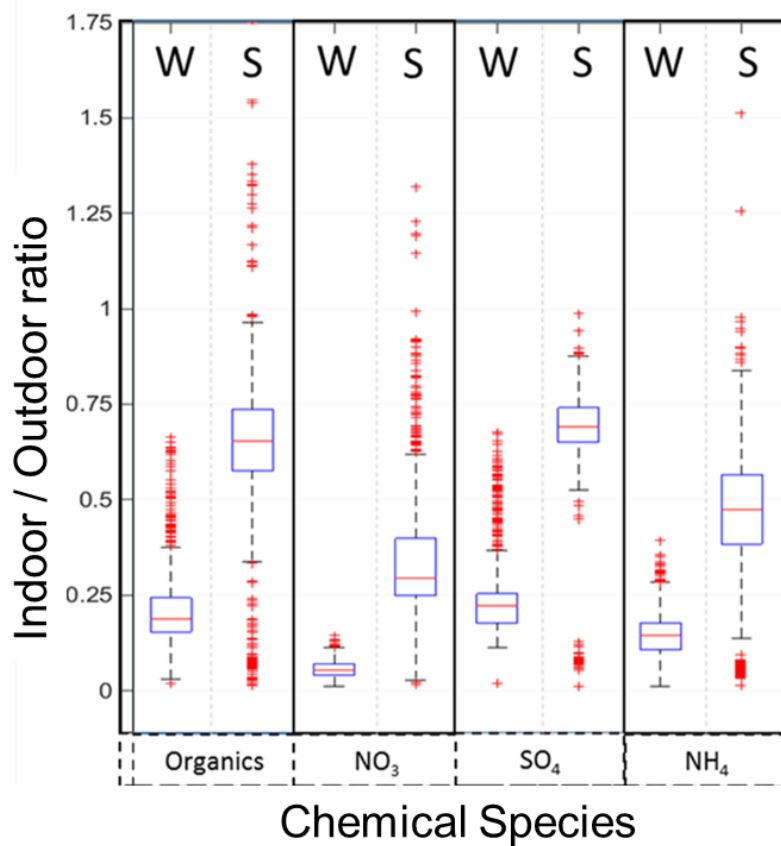


Fig. 3: Seasonal differences in I/O ratio chemical species (AMS); red line= Median value; edge of the boxes = 25/75 percentiles; whiskers = 95 percentiles.

Tab. 1: Seasonal changes in I/O ratio chemical composition.

	I/O ratios		%
	Winter	Summer	Difference
Organics	0.48	0.72	67
SO ₄ ²⁻	0.50	0.76	66
NH ₄ ⁺	0.32	0.48	67
NO ₃ ⁻	0.20	0.32	63

A decrease in I/O ratios between 34–38% for all of the species during the winter was attributed to physical factors affecting all species rather than chemical processes acting upon each chemical species individually (Tab. 1) The analysis of the data using Spearman rank statistical tests identified negative correlation of wind speed with indoor concentrations for all the species.

Generally, the aerosol particles were dehydrating during outdoor (lower temperature, higher humidity) to indoor (higher temperature, lower humidity) transport especially during winter season. This effect was not that much pronounced during summer season due to lower difference in temperatures and RH between indoors and outdoors. Moreover, lower indoor mass was observed during winter season measurement, which can be attributed to rather physical than chemical processes (deposition and shrinking). The combination of online (almost real-time transformations and showed a NO₃⁻ presence indoors) and offline (particle shrinking and identification of coarse mode NO₃⁻) instrumentation proved to be suitable for investigation of ammonium nitrate dissociation and I/O relationships in general.

ACKNOWLEDGEMENT

This work was supported by the European Union Seventh Framework Programme (FP7/2007–2013) under grant agreement No 315760 HEXACOMM, by European Union's Horizon 2020 research and innovation programme under grant agreement No 654109 and by Ministry of Education, Youth and Sports of the Czech Republic under grant agreement No LM2015037.

REFERENCES

- Diapouli, E., Chaloulakou, A., & Koutrakis, P. Estimating the concentration of indoor particles of outdoor origin: A review. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 63(10), 1113–1129, (2013).
- Hussein, T., Hämeri, K., Heikkinen, M. S. A., & Kulmala, M. Indoor and outdoor particle size characterization at a family house in Espoo–Finland. *Atmospheric Environment*, 39(20), 3697–3709, (2005).
- Leung, D. Y. C., & Drakaki, E. Outdoor-indoor air pollution in urban environment: challenges and opportunity. *Frontiers in Environmental Science*, 2 (January), 1–7, (2015).

A KITCHEN DEGREASER CONTAINING MONOETHANOLAMINE CAN ALTER INDOOR AEROSOL COMPOSITION FOR DAYS

Jaroslav SCHWARZ, Otakar MAKEŠ, Jakub ONDRÁČEK, Michael CUSACK, Nicholas TALBOT, Petr VODIČKA, Lucie KUBELOVÁ, Vladimír ŽDÍMAL

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

Keywords: Indoor aerosols, Chemical transformation, Aminium salts

INTRODUCTION

Indoor aerosol is very important because people spend approximately 80% of their lives indoors, and it can have negative health effects (Pope, C. A. & Dockery, 2006).

The chemical transformation of particles originating outside and transported to the indoor environment is already well known and often seen in case of ammonium nitrates (Smolik et al., 2008). Nevertheless, very little is published about transformations of indoor aerosols under the effect of number of chemicals being used in our households. One group of substances being present in the domestic environment is aminium salts, used as surface active detergents. Moreover, free amines like monoethanolamine (MEA) are used in the water solution of degreasing solutes.

Using of such degreaser and consequences related to indoor aerosol are described in this study. Monoethanolamine, a part of a commercial degreaser being used in kitchens, was able to replace ammonium in its sulfate and nitrate salts in the indoor environment, while those salts usually form up to half of PM_{2.5} aerosol mass indoors.

EXPERIMENTAL SETUP

The offline sampling used quartz fiber filter downstream PM₁ and PM₁₀ sampling heads with Leckel pumps and BLPI cascade impactors loaded with greased PET foils to collect aerosol samples from both indoors and outdoors in parallel. Samples were collected for 23 h. The filters and BLPI samples were analyzed using gravimetry and ion chromatography. More details can be found in Talbot et al. (2016).

Online chemical composition was obtained by an aerosol mass spectrometer (AMS) sampling in a cycle alternating 10 min indoor and 10 min outdoor sampling using automated switching valve.

In addition to other sources, the influence of a W5 degreaser (Lidl Stiftung & Co. KG, Neckarsulm, Germany) sprayed on kitchen furniture surfaces was studied. The IC chromatography analysis showed more than 5% (w/w) of MEA in the solution.

RESULTS AND CONCLUSIONS

The results shown in Figure 1 demonstrate an abrupt change in PM₁ aerosol composition after the degreaser application. Actually, during the first day the transformation proceeded not only in aerosol but also on particles already collected on

the filter as the degreaser was used 8.5 hours after sampling started. Some influence of MEA is seen also on two consecutive days despite ventilation of the room between 9:45 and 10:00 by opening windows and cleaning the surfaces. As paper towels were used for cleaning surfaces, they were left in a basket and served probably as source for continuation of the transformation. Evaporation from other surfaces is also possible.

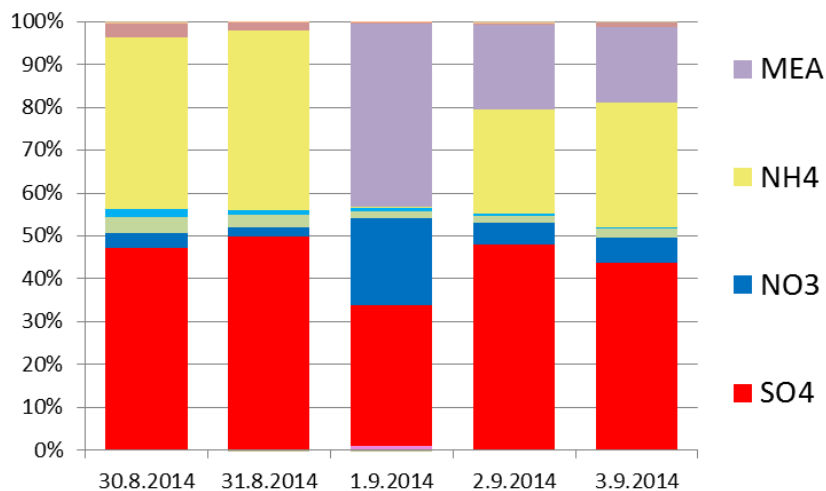


Fig. 1. Major ionic composition (in equivalent percentage) of indoor PM1 sampled before (30.-31.8.) and after (1.-3.9.) using the degreaser.

Beside this effect, the transformation of ammonium nitrate to MEA nitrate increased stability of nitrate aerosol in indoor environment and therefore exposure by nitrates increased substantially as the result of ammonium to aminium nitrate transformation. More can be found in Schwarz et al. (2017).

ACKNOWLEDGEMENT

This work was supported by the European Union Seventh Framework Programme (FP7/2007e2013) under grant agreement No. 315760 HEXACOMM.

REFERENCES

- Pope, C. A. & Dockery, D. W. Health effects of fine particulate air pollution: lines that connect. *J. Air Waste Manag. Assoc.* 56, 709–42 (2006).
- Smolík, J., Dohányosová, P., Schwarz, J., Ždímal, V. & Lazaridis, M. Characterization of Indoor and Outdoor Aerosols in a Suburban Area of Prague. *Water, Air, Soil Pollut. Focus* 8, 35–47 (2008).
- Talbot, N., Kubelová L., Makeš O., Cusack M., Ondráček J., Vodička P., Schwarz J., Ždímal V. Outdoor and indoor aerosol size, number, mass and compositional dynamics at an urban background site during warm season. *Atmos. Environ.* 131, 171–184 (2016).
- Schwarz J., Makeš O., Ondráček J., Cusack M., Talbot N., Vodička P., Kubelová L., Ždímal V.: A Single Usage of a Kitchen Degreaser Can Alter Indoor Aerosol Composition for Days. (Eng) *Environ. Sci. Technol.* 51(11), 5907-5912 (2017).

HYGIENICKÉ MERANIA NANOČASTÍČ A MIKROČASTÍČ V PRACOVNOM OVZDUŠÍ

Martin FRÍČ

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

Kľúčové slová: aerosóly v pracovnom prostredí, nanočastice, ultrajemné častice, častice v mikrorozmeroch, pracovné ovzdušie

SUMMARY

Our article deals with analysis of particles in nanometres and micrometres in an iron and steel processing organization. The aim of the hygienic measurements is to analyze various size fractions of low-dimensional solid aerosols (particle analysis).

Measurements were made in four places. In particular, a gas burning machine that cuts the steel by means of an oxy - acetylene welder, a laser cutting machine and a welding machine. One place was selected outside the employee exposures (background). Fractions were collected in a sample of air as: PM_{0,1}, PM_{0,5}, PM_{1,0}, PM_{2,5}, PM_{4,0}, and PM₁₀. The measurements showed a significant increase in the particle weight concentration relative to the background. Highest concentrations of nanoparticles and PM particles have been demonstrated for oxy - acetylene welder, lower concentrations were analysed for a laser cutting machine and lowest at welding.

At all sites, high concentrations of PM particles were measured, especially in highly respirable and respirable fractions.

ÚVOD

Cieľom príspevku je analýza PM častíc (z angl. prekladu particulate matter) v pracovnom ovzduší pri vykonávaní rôznych pracovných úloh. Naše merania analyzovali častice vo frakciách PM_{0,1}, PM_{0,5}, PM_{1,0}, PM_{2,5}, PM_{4,0} a PM₁₀ na pracovných miestach, kde sa spracovávali kovy na páliacich strojoch a pri zváraní.

Pracovné ovzdušie sme vyhodnocovali na troch miestach merania: pri páliacom stroji 1, páliacom stroji 2 a pri zváraní.

Zamestnanci pracujúci na pracoviskách s expozíciou aerosólom sú dlhodobo exponovaní napríklad aj PM časticami, čo môže spôsobiť zhoršenie ich zdravotného stavu. Spôsobujú ochorenia srdca, ciev, chronický kašeľ, sťaženie dýchania, napríklad pri astme (Kotlík at al., 2009; Krajčová et al., 2014; Mikuška, 2013; Nohavica, 2016; Skřehot, Rupová, 2011).

METÓDY MERANIA

Na meranie sa používali časticové analyzátory Nanoscan SMPS 3910 (Scanning mobility particle sizer) a OPS (Optical particle sizer 3330), ktoré umožňujú skenovať častice v rozsahu od 10 nm do 10 µm. Odčítanie nameraných hodnôt bolo v minútových

intervaloch. Počas merania sa monitorovali okolité mikroklimatické podmienky prostredia a charakter práce a výroby.

Meracie prístroje boli umiestnené na pracovnom mieste zamestnanca tak, aby čo najpresnejšie kvantifikovali expozíciu zamestnancov PM časticiam.

Výsledky boli spracované v programe Matlab v aplikácii Multi-Instrument Manager 2.0.

V nasledujúcej tabuľke sú uvedené technické charakteristiky meracích prístrojov. Na výpočet hmotnostnej koncentrácie sa použila denzita kovových častíc (metal dust) 1,922 (The Engeneering Tool Box, 2017; TSI manual, 2000; TSI manual, 2014).

Tabuľka 1: Použité meracie prístroje

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

Na meranie mikroklimatických podmienok (teplota vzduchu, relatívna vlhkosť, rýchlosť prúdenia vzduchu) sa použili okalibrované nasledovné meracie prístroje:

- teplota teplomerom Testo 610,
- relatívna vlhkosť vlhkomerom Testo 610,
- atmosférický tlak v deň merania tlakomerom Testo 611.

Na základe hygienického prieskumu sa vykonalo meranie vo výrobnnej hale závodu, kde sa spracováva železo, ocel' (typ 11 523) na výrobu rôznej ťažkej techniky.

Merania sa uskutočnili pri obsluhu páliacich strojov a pri zváraní. Na prvom objektivizovanom pracovnom mieste (**páliaci stroj 1**) zamestnanci profesie palič vykonávali obsluhu plynového páliaceho stroja typu Cortina DS. Na vyrezávanie útvarov pálením do ocel'ovej platne sa používalo zvaracie médium – acetylén kyslík. Počas merania sa spracovávali ocel'ové platne.

Ďalšia analýza sa uskutočnila pri laserovom páliacom stroji typu Trulaser 3060 (**páliaci stroj 2**). Stroj umožňuje obrábanie ocel'ových platní laserovým lúčom TrueDisk.

Zamestnanci pracujú v profesii palič v osemhodinovom pracovnom čase od 6.00 do 14.30 hod. s prestávkou na obed – 30 minút. Počas pracovného času vykonávajú pracovné úlohy: ako nastavenie páliaceho stroja, nakladanie a vykladanie výpalkov a podobne.

Na poslednom mieste merania sme analyzovali mikročastice a nanočastice pri obsluhu zvaracieho agregátu Trueflow 4000, teda pri **zváraní**. Na mieste merania pracujú zamestnanci profesie zvarač. Pracujú v pracovnom čase od 6.00 do 15.30 hod. s prestávkou na jedlo – 30 minút. Zamestnanci vykonávajú pracovné úlohy: ako zváranie, presun materiálu a opracovávanie zwarencov.

VÝSLEDKY A DISKUSIA

V Tabuľke 2 uvádzame mikroklimatické faktory počas merania.

Tabuľka 2: Mikroklimatické faktory prostredia

Činnosť na pracovisku	Teplota (°C)	Relatívna vlhkosť (%)	Atmosférický Tlak (kPa)
Pri páliacom stroji 1	21,1	41,3	101,2
Pri páliacom stroji 2	21,5	48,3	101,2
Pri zváraní	22,2	53,7	101,2

V nasledujúcich tabuľkách sú uvedené výsledky meraní PM častíc (Tabuľka 3, Tabuľka 4, Tabuľka 5).

Tabuľka 3: Výsledky analýzy PM častíc pri obsluhu páliaceho stroja 1

Obsluha páliaceho stroja 1		Koncentrácia $\mu\text{g}/\text{m}^3$	Celkový počet častíc
Veľkostné rozloženie častíc			
Miesto merania pri páliacom stroji 1	PM _{0,1}	4,9	¹⁾ 1092426
	PM _{0,5}	6,2	²⁾ 782467
	PM _{1,0}	9,2	(72 % častíc v nanorozmeroch z celkového počtu v odobranej vzorke vzduchu)
	PM _{2,5}	96,1	
	PM _{4,0}	229,4	
	PM ₁₀	724,9	

¹⁾ Celkový počet častíc počas merania v pracovnom ovzduší.

²⁾ Celkový počet častíc počas merania v ovzduší pre frakciu PM_{0,1} (častice do 100 nm).

Tabuľka 4: Výsledky analýzy PM častíc pri obsluhu páliaceho stroja 2

Obsluha páliaceho stroja 2		Koncentrácia $\mu\text{g}/\text{m}^3$	Celkový počet častíc
Veľkostné rozloženie častíc			
Miesto merania pri páliacom stroji 2	PM _{0,1}	1,9	¹⁾ 1011498
	PM _{0,5}	3,0	²⁾ 595844
	PM _{1,0}	9,7	(59 % častíc v nanorozmeroch z celkového počtu v odobranej vzorke vzduchu)
	PM _{2,5}	85,7	
	PM _{4,0}	208,1	
	PM ₁₀	674,3	

¹⁾ Celkový počet častíc počas merania v pracovnom ovzduší.

²⁾ Celkový počet častíc počas merania v ovzduší pre frakciu PM_{0,1} (častice do 100 nm).

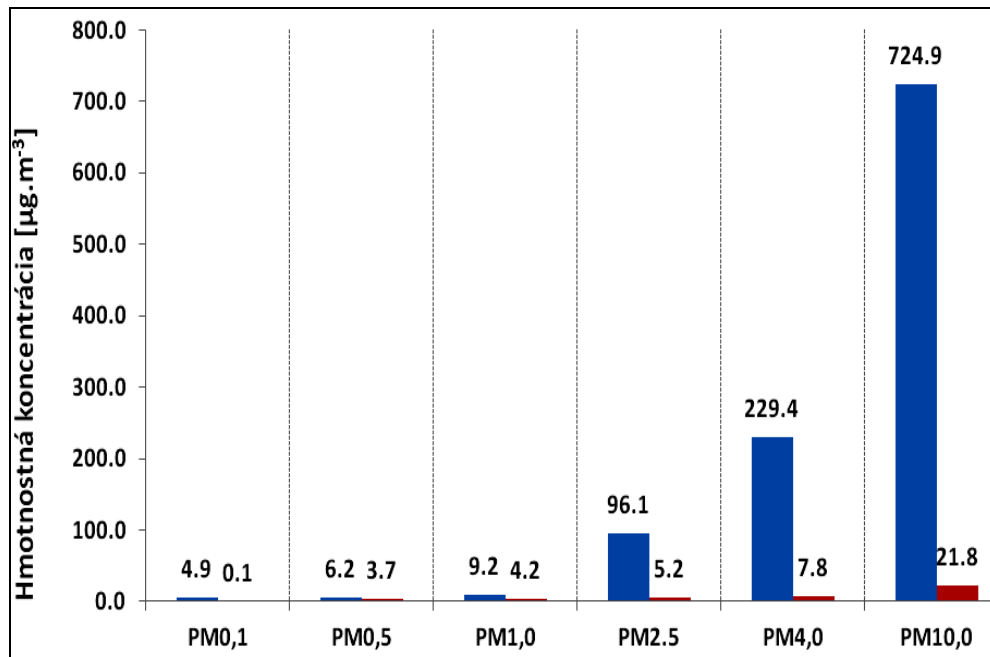
Tabuľka 5: Výsledky analýzy PM častíc pri zváraní

Obsluha zváracieho agregátu		Koncentrácia $\mu\text{g}/\text{m}^3$	Celkový počet častíc
Veľkostné rozloženie častíc			
Miesto merania pri zváraní	PM _{0.1}	0,6	¹⁾ 539278
	PM _{0.5}	1,2	²⁾ 183567
	PM _{1.0}	5,8	(34 % častíc v nanorozmeroch z celkového počtu v odobranej vzorke vzduchu)
	PM _{2.5}	53,0	
	PM _{4.0}	130,6	
	PM ₁₀	432,4	

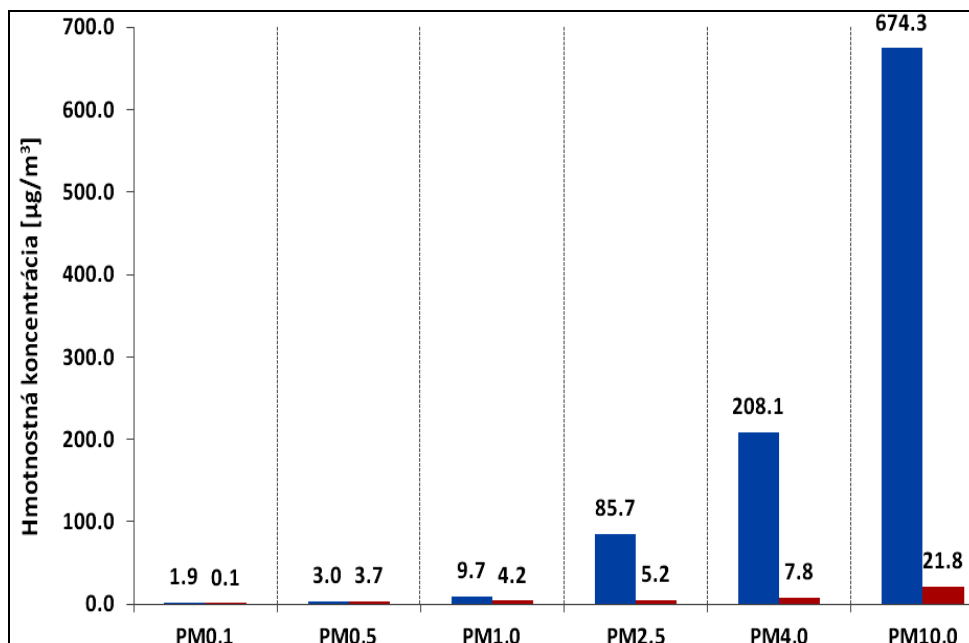
¹⁾ Celkový počet častíc počas merania v pracovnom ovzduší.

²⁾ Celkový počet častíc počas merania v ovzduší pre frakciu PM_{0,1} (častice do 100 nm).

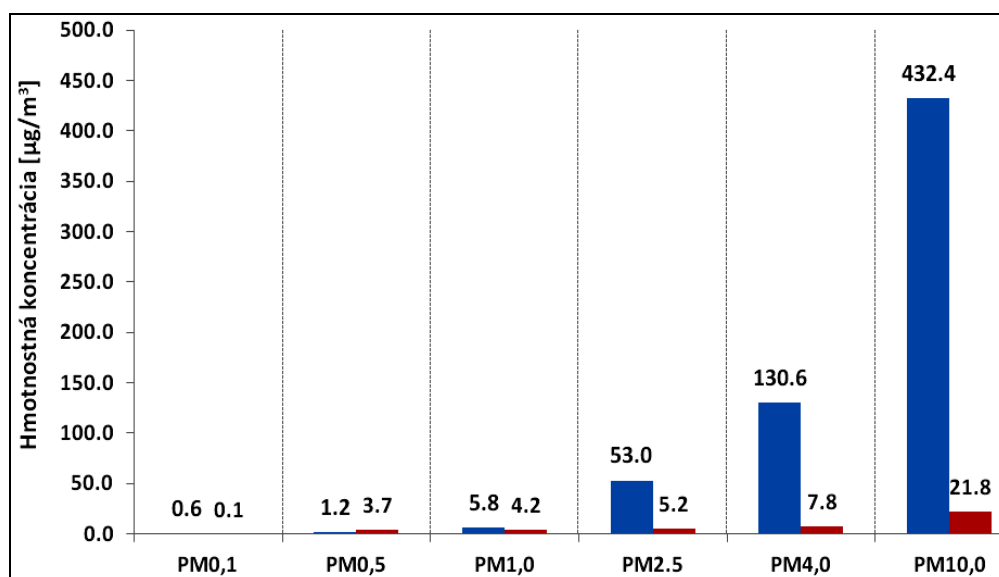
Na Obrázkoch 1, 2, 3 sú výsledky znázornené graficky. Modrá farba grafov znázorňuje analýzu častíc počas výroby a červená reprezentuje dáta mimo výrobného procesu (pozadie).



Obrázok 1: Veľkostné frakcie PM častíc na mieste merania pri páliacom stroji 1



Obrázok 2: Veľkostné frakcie PM častíc na mieste merania pri páliacom stroji 2



Obrázok 3: Veľkostné frakcie PM častíc na mieste merania pri zváraní

VÝSLEDKY, DISKUSIA, ZÁVERY

Z výsledkov analýzy je zrejmé, že pri páliacom stroji 1 – pálenie plynovým plameňom sa zaznamenala najvyššia koncentrácia PM_{0,1} (4,9 µg/m³) častíc menších ako 100 nm. Z celkového počtu častíc je to 72 %. Zaznamenali sa vysoké koncentrácie submikrometrických častíc – PM_{2,5} (96,1 µg/m³), respirabilných častíc – PM_{4,0} (229,4 µg/m³) a inhalovateľných častíc – PM₁₀ (729,4 µg/m³).

Na druhom mieste merania pri laserovom páliacom stroji (páliaci stroj 2) sa zaznamenalo z celkového počtu častíc 59 % v nanorozmeroch. Vysoké koncentrácie sa zanalyzovali pri PM_{2,5} (85,7 µg/m³), PM_{4,0} (208,9 µg/m³) a PM₁₀ (674,3 µg/m³).

Pri zváraní sa namerali najmenšie hmotnostné koncentrácie častíc. Z celkového odobraného objemu vzduchu sa nameralo 34 % nanočastíc. Najvyššie koncentrácie boli pri frakciách PM_{2,5} (53,0 µg/m³), PM_{4,0} (130,6 µg/m³) a PM₁₀ (432,4 µg/m³).

Na všetkých miestach merania vo výrobe sa analyzoval signifikantný nárast voči nameraným koncentráciám na pozadí.

Na základe hygienických meraní sa preukázali koncentrácie PM častíc v nízkorozmerových frakciách, vysokorespirabilných a respirabilných frakciách.

O výsledkoch bol zamestnávateľ informovaný a bol poučený v súlade s platnou legislatívou, aby vykonal opatrenia na zníženie nameraných koncentrácií na najnižšiu možnú úroveň.

LITERATÚRA

- Kotlík B., Kazmarová H., Puklová V. Expozice obyvatel suspendovaným částicím (online). 2009, (cit. 2. 10. 2017). Dostupné na internete:
<http://www.szu.cz/tema/zivotni-prostredi/expozice-obyvatel-suspendovanym-casticim-ve-venkovnim-1>
- Krajčová, D., Vondrová, D., Hirošová, K., Ševčíková, L. Vnútorne ovzdušie (indoor air) v školskom prostredí a vplyv na zdravie detí (online). In: . s. 160-162 (cit. 2. 09. 2017). Ročník 15. vydanie č. 4., ISSN 1339-4231, (2014).
- Mikuška, P. Atmosferické aerosóly. (online) (cit. 2. 10. 2017). Dostupné na internete:
<http://is.muni.cz/el/1431/podzim2013/C5150/um/6_Mikuska_Aerosoly_2013.pdf>
- Nohavica, D. Riziká nanomateriálů a nanotechnológií pro lidské zdraví a životní prostředí. Dostupné dňa: 23. 5. 2016 na:
<<http://www.ufe.cz/sites/default/files/Media/NOHAVICA-RIZIKA-NANOMATERIALU-2011.PDF>> (2011).
- Skřehot, P.A., Rupová, M. Nanobezpečnost. Praha : Vyzkumný ústav bezpečnosti práce, (2011).
- The Engineering Tool Box. Densities of Common Materials (online) (cit. 2017 5. 22.)
Dostupné na: http://www.engineeringtoolbox.com/density-materials-d_1652.html.
- TSI corporation, User's manual. Aerosol Instrument Manager® software for Optical Particle Sizer (OPS) Spectrometers, (2000).
- TSI corporation . Operation and service manual nanoscan Nanoparticle sizer 3910, 2012.
- TSI corporation. TSI. Multi-instrument manager (MIMMT) SOFTWARE FOR SMPSMT Specrofotometers and OPS sizer, User's guide, Version 2.0, (2014).

DETEKCE ČÁSTIC UVOLŇOVANÝCH PŘI BROUŠENÍ KOMPOZITNÍCH MATERIÁLŮ POUŽÍVANÝCH V ZUBNÍM LÉKAŘSTVÍ

Lucie ONDRÁČKOVÁ¹, Pavel BRADNA², Jakub ONDRÁČEK¹, Vladimír ŽDÍMAL¹, Daniela PELCLOVÁ³

¹ Ústav chemických procesů AV ČR, v.v.i., Praha, Česká Republika,
ondrackova@icpf.cas.cz

² Stomatologická klinika, 1. LF UK a VFN, Praha, Česká Republika,
Pavel.Bradna@vfn.cz

³ Klinika pracovního lékařství, 1. LF UK a VFN, Praha, Česká Republika

Klíčová slova: Částice aerosolu, Broušení, Kompozitní materiály, Zubní lékařství

SUMMARY

The aim of this study was to map dimensions and size distributions of particles released during grinding of three typical dental composites (Filtek Ultimate, Estelite Sigma Quick and Charisma) and unfilled resin using three rotational instruments under conditions simulating grinding procedures in the dental office. We have found nanoparticles in the aerosol released during grinding of all four materials with medium diamond and tungsten carbide finishing burs at high speeds over 100 000 rpm. Insignificant effect of ground material suggests that aerosol nanoparticles may originate from thermal decomposition of composite polymeric matrix due to friction heat rather than from filler nanoparticles.

ÚVOD

Moderní kompozitní materiály používané pro opravy zubů sestávají z polymeru plněného anorganickými částicemi, které mimo jiné zajišťují mechanickou odolnost, ale i leštitelnost těchto kompozitů. U kompozitů plněných nanočásticemi tak vzniká otázka možného zdravotního rizika způsobeného nanočásticemi plnidel, uvolněnými při dokončování a leštění nanokompozitových výplní v zubních ordinacích. Protože údaje v současné literatuře (Bogdan *et al.*, 2014 a Van Landuyt *et al.*, 2014) jsou protichůdné, byla naše studie zaměřena na detailní charakterizaci aerosolových částic uvolňovaných při broušení nanokompozitů Filtek Ultimate a Estelite Sigma Quick diamantovanými a wolfram-karbidovými rotačními nástroji. Výsledky byly porovnány s distribucemi aerosolových částic získanými při broušení kompozitu Charisma zpevněného částicemi plniva velikosti mikrometru a neplněné pryskyřice.

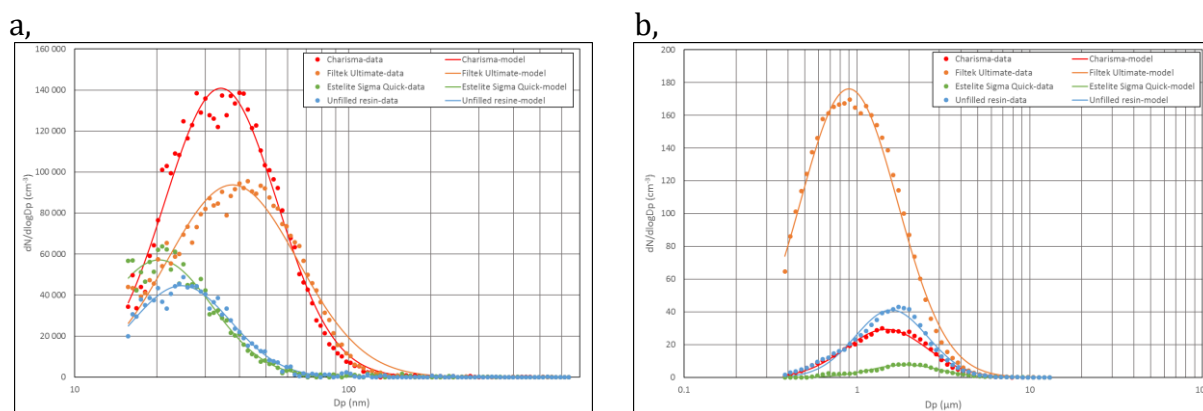
METODA MĚŘENÍ

Experimenty byly prováděny v malé uzavřené místnosti (2x1,3x2,5 m), kde byl umístěn mikromotor pro pohon nástrojů, řídicí jednotka a dva spektrometry pro měření velikostních distribucí částic (SMPS 3936 a APS 3321). Pro každý experiment byl použit nový nástroj a broušení bylo prováděno bez chlazení vodou. Broušení každého kompozitu trvalo 90 s, časové rozlišení obou spektrometrů bylo 120 s. Po broušení zůstal operátor v místnosti další 3-5 skenů, v závislosti na vývoji velikostní distribuce

částic. Po každém experimentu bylo zapnuto odvětrávání, aby se koncentrace částic v experimentální místnosti dostala na pozad'ovou hodnotu.

VÝSLEDKY, DISKUSE, ZÁVĚRY

Velikostní distribuce početní koncentrace částic měřené pomocí SMPS a APS po broušení tří kompozitů a neplněné pryskyřice pomocí diamantovaného brousku tvrdokovového vrtáčku jsou znázorněny na obrázku 1. V případě nanočástic měřených pomocí SMPS se mód velikostní distribuce pohyboval v rozmezí 20-40 nm (Obr. 1 a), v případě mikrometrových částic měřených APS byl v rozmezí 0,9-2,1 μm (Obr. 1 b). Celkové koncentrace nanočástic a mikročástic byly zhruba 2-9,5 krát vyšší než pozad'ová koncentrace v experimentální místnosti (5×10^3 až 8×10^3). K nejvyššímu nárůstu koncentrací nanočástic docházelo při broušení materiálů Filtek Ultimate a Charisma. K uvolňování nanočástic však docházelo i při broušení neplněné pryskyřice, což potvrzuje výsledky studie Bogdana *et al.* (2014), která uvádí, že nanočástice nepocházejí z plniva, ale jsou spíše produkty tepelného rozkladu polymerní matrice způsobeného teplem vznikajícím třením při intenzivním broušení při vysokých rychlostech nástroje bez chlazení vodou.



Obr. 1: Velikostní distribuce početní koncentrace částic měřená a) SMPS a b) APS po broušení kompozitů Filtek Ultimate, Estelite Sigma Quick, Charisma a neplněné pryskyřice pomocí diamantovaného brousku.

PODĚKOVÁNÍ

Autoři práce děkují za podporu grantu Karlovy univerzity P 25/1LF/2, P28/1LF/6 a projektu EU „Material-Technical Research Base for the Diagnostics and Treatment of Environmentally-caused and Oncological Disorders and their Risks, in the General University Hospital in Prague” (reg. č. CZ.2.16/3.1.00/24.12).

LITERATURA

- Bogdan, A., Buckett, M.I., Japuntich, D.A., Nano-sized aerosol classification, collection and analysis-method development using dental composite materials, *J. Occup. Environ. Hyg.* 11 (7), 415-426, (2014).
- Van Landuyt, K.L., Hellack, B., Van Meerbeek, B., Peumans, M., Hoet, P., Wiemann, M., Kuhlbusch, T.A., Asbach, C., Nanoparticle release from dental composites, *Acta Biomater.* 10 (1), 365-374, (2014).

SCREENINGOVÉ MĚŘENÍ A HODNOCENÍ PRACOVNÍ EXPOZICE PRACHŮ PŘI FORMULACI KOMPOZITNÍHO MATERIÁLU

Lucie MASLÁKOVÁ, Šárka BERNATÍKOVÁ, Radka PŘICHYSTALOVÁ, Lucie KOCŮRKOVÁ,
Táňa BRZICOVÁ, Dana DIVIAKOVÁ

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

Klíčová slova: Nanomateriály, Nano SiO₂, Pracovní expozice, Transport, Formulace směsi

SUMMARY

The aim of this project was to estimate the relative level of working exposure to aerosols with the possible content of using nanofibre added to the composite mixture. The measurement has been carried out at the selected workplace of composite materials production. DustTrak DRX 8533 for mass concentration determination, Concentration Particle Counter 3007 (CPC) for the determination of numerical concentration, and NanoScan SMPS 3910 are used to monitor the working atmosphere, determining the particle size distribution in the range of 10-350 nm with addition of particle distribution results in the range 300 - 10,000 nm from Optical Particulate Cleaner 3330 (OPS). From the analyzed and evaluated results, preventive measures were proposed under the precautionary principle.

ÚVOD

Kompozity jsou složené materiály, skládající se ze dvou či více složek, z nichž každá plní jinou specifickou funkci a má materiálové vlastnosti, které jsou většinou značně rozdílné. (Vrbka et. al., 2008). V dnešní době patří využití kompozitních materiálů mezi nejpoužívanější materiály napříč průmyslovými odvětvími, např. ve sportovním odvětví, v automobilovém průmyslu atd. Hojně využívanou složkou pro výrobu kompozitů jsou v současnosti používané nanomateriály. S tím souvisí i zvýšené množství pracovníků, které mohou být těmto specifickým materiálům exponováni.

Cílem projektu bylo zjistit skutečnou pracovní expozici prachů při formulaci kompozitní směsi, do které se přidává materiál s obsahem mikročástic. Základním screeningovým měřením byla zjištěna pracovní expozice ovzduší s možným obsahem rizikového materiálu, který se používá jako výztuž při výrobě kompozitního materiálu.

Sledovaný materiál byl Expancel Microspheres: 461 DET 40 d25, který je složený z isobutanu, kopolymeru a reakčního produktu s oxidem křemičitým. Nachází se ve formě jemného bílého prášku bez zápachu. Sledovány byly tyto parametry: hmotnostní a početní koncentrace (viz tab. 1).

Ze zjištěných informací (o používaných látkách, pracovním prostředí, o výrobě kompozitního materiálu atd.) byl vytvořen scénář expozice zahrnující dvě pracovní operace: *nasypávání* jednotlivých složek a následně jejich *míchání*. Celý výrobní proces probíhal v jedné místnosti s nuceným větráním (klimatizace, která se zapíná v intervalech podle podmínek v místnosti). Tato místnost je v případě nutnosti doplněna i o přirozené větrání (otevírání vrat).

Tab. 1: Specifické vlastnosti EXPANCEL Microspheres: 461 DET 40 d25

Veličina	Hodnota
Rozměr částice (průměr)	35 – 55 μm
Forma	Duté kuličky
Hustota:	0,025 ± 0,003 g/cm ³
Amorfní SiO ₂ – prach s možným fibrogenním účinkem	4,0 mg/m ³ (PELc) (NV 361/2007 Sb.)
SiO ₂ - Přípustný expoziční limit pro početní koncentraci	40 000 částic/ cm ³ (Broekhuizen et. al (2012))

METODY MĚŘENÍ

Vzorky ovzduší byly odebírány z hlediska prostorového uspořádání standardním způsobem v blízkosti dýchací zóny pracovníka. Monitoring ovzduší byl prováděn pomocí zařízení DustTrak DRX 8533 pro stanovení hmotnostní koncentrace, Condensation Particle Counter 3007 (CPC) pro stanovení početní koncentrace a NanoScan SMPS 3910, kterým lze určit velikostní distribuci částic v rozmezí 10 - 350 nm s doplněním výsledků o distribuci částic v rozmezí 300 – 10 000 nm z přístroje Optical Particle Sizer 3330 (OPS). Jejich naměřená data se poté spojila v softwaru Multi-instrument Manager™ (MIM)

Před zahájením pracovních operací byla změřena pozad'ová charakteristika pracovního ovzduší – tzv. pozadí. Následně bylo provedeno měření koncentrace aerosolu v pracovním ovzduší v průběhu obou pracovních operací - a to nasypávání i míchání. V době měření byla vyrobena kompozitní směs o dvou různých výsledných hmotnostech, přičemž složení obou směsí bylo shodné. Nejprve byly připraveny 3 x 30 kg barely – označeno směs A. Druhá zakázka byla na 2 x 10 kg (označeno jako směs B). Označení jednotlivých měřících vzorků a jejich názvy se nachází v Tab. 2. Odběry vzorků, jak při měření pozadí, tak při pracovních operacích, probíhaly v intervalu 15 minut, což dostatečně pokrývalo dobu jednotlivých pracovních operací.

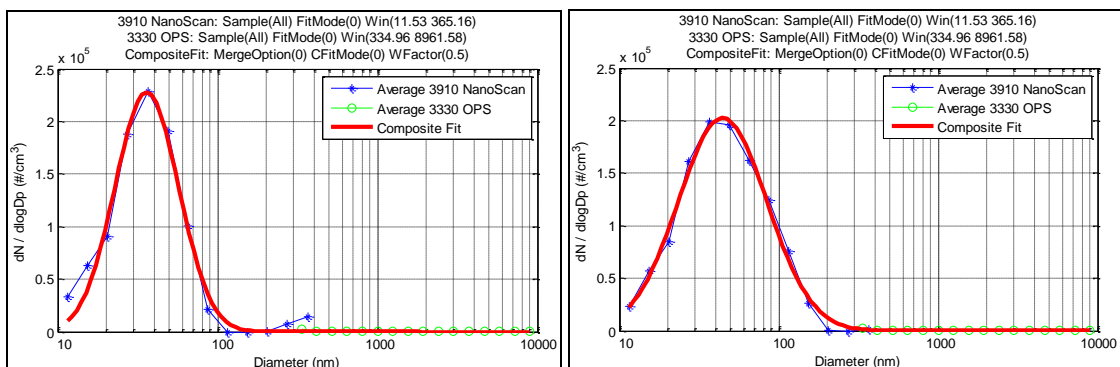
Tab. 2: Popis jednotlivých odebraných vzorků

Označení vzorku	Měřené (odběrové) místo
1	Pozadí - uzavřená vrata
2	Pozadí - otevřená vrata
3	Nasypávání kompozitní směsi A
4	Míchání kompozitní směsi A elektrickým ručním míchadlem
5	Míchání kompozitní směsi A a nasypávání kompozitní směsi B
6	Míchání kompozitní směsi A a B
7	Venkovní prostředí před skladem

VÝSLEDKY A DISKUSE

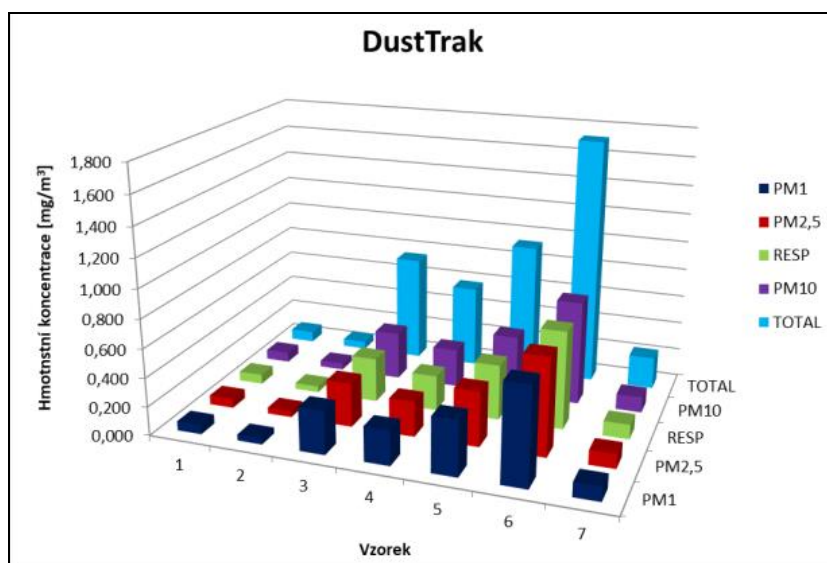
Měřením distribuce velikosti částic bylo zjištěno, že nejvyšší počet částic je zastoupeno v pátém kanálu ($D_p = 36,5$ nm), a velikostní rozložení je obdobné jak u

pozad'ových vzorků, tak u vzorků odebraných během pracovní operace, jak je parné z grafů na Obr. 1.

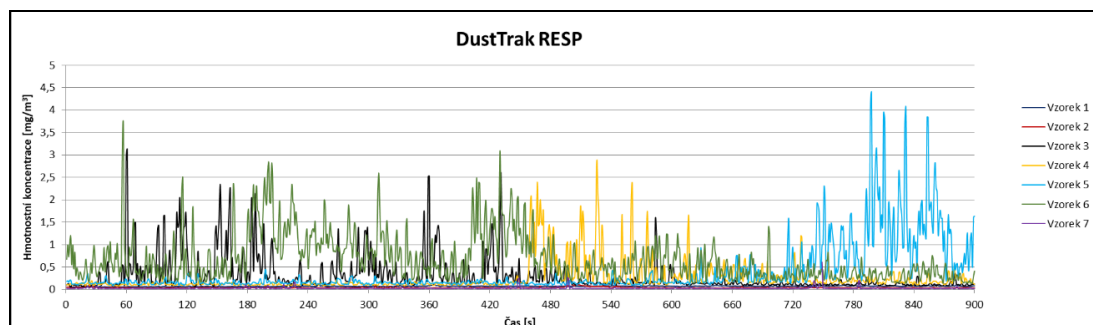


Obr. 1: Distribuce velikostí částic – nalevo pozadí, napravo Nasypávání kompozitní směsi A

Monitoringem hmotnostní koncentrace aerosolu v reálném čase byl zjištěn rozdíl mezi koncentracemi pozadí a koncentracemi během pracovních operací nasypávání a míchání kompozitní směsi. V grafu na Obr. 2 je přehled naměřených koncentrací všech velikostních frakcí pro jednotlivá odběrová místa. Výsledky hmotnostních koncentrací respirabilní frakce všech vzorků v čase je uveden v grafu na Obr. 3.

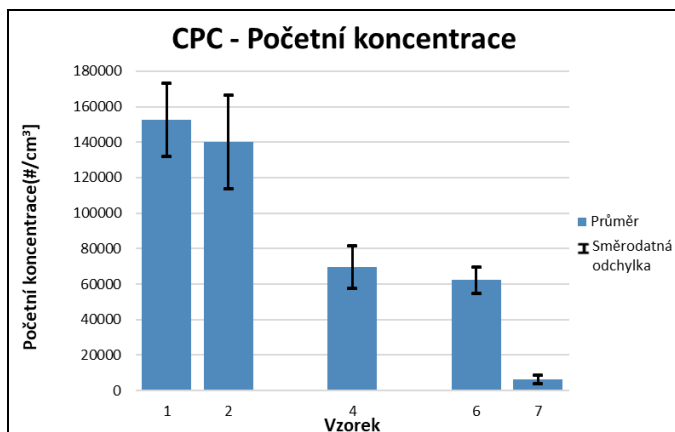


Obr. 2: Průměrné hodnoty hmotnostních koncentrací z přístroje DustTrak DRX 8533



Obr. 3: Hmotnostní koncentrace RESP v čase.

Výsledky početní koncentrace ve srovnání jednotlivých vzorků jsou odlišné od hmotnostní koncentrace, jelikož pozadí má vyšší hodnoty než obě pracovní operace. Jedním z důvodů může být zapnutá klimatizace při pracovní operaci. Výsledky průměrných hodnot vč. směrodatných odchylek jsou zobrazené v grafu na Obr. 4.



Obr. 2: Početní koncentrace měřených vzorků

ZÁVĚR

Z naměřených výsledků početní koncentrace bylo zjištěno, že zaměstnanci jsou při pracovních operacích vystaveni vysokým dávkám rozvířeného materiálu s obsahem mikročástic. Přesto hodnoty hmotnostní koncentrace nepřekročily přístupný expoziční limit. Výsledkem komplexního posouzení (kvantitativního i kvalitativního) bylo přijetí postoje předběžné opatrnosti a navržení speciálního opatření pro snížení pracovní expozice.

PODĚKOVÁNÍ

Tento příspěvek vzniknul díky podpoře grantu VŠB – TUO č. SP2017/124 Zařízení pro snížení koncentrace ultrajemných částic v dýchací zóně pracovníka při formulaci směsi.

LITERATURA

- Vogel, U. Savolainen, K. Wu, Q. Tongeren, M. Brouwer, D. Berges M. Handbook of Nanosafety 1st Edition. *Academic Press*, ISBN13: 9780124166042, (2014).
- Ding Y, Kuhlbusch TA, Van Tongeren M, Jiménez AS, Tuinman I, Chen R, Alvarez IL, Mikolajczyk U, Nickel C, Meyer J, Kaminski H, Wohlleben W, Stahlmecke B, Clavaguera S, Riediker M. Airborne engineered nanomaterials in the workplace—a review of release and worker exposure during nanomaterial production and handling processes. *Journal of Hazardous Materials.*, 322. 17-28, (2017).
- Vrbka, J. Mechanika kompozitů. *Fakulta strojního inženýrství VUT v Brně*, (2008).
- Van Broekhuizen, P. Van Veelen, W. Streekstra, W.-H. Schulte, P. Reijnders, L. Exposure Limits for Nanoparticles: Report of an International Workshop on Nano Reference Values. *The Annals of Occupational Hygiene.* 56. 515–524, (2012).

KVALITATIVNÍ ANALÝZA PYLU VE VELIKOSTNĚ ROZLIŠENÉM AEROSOLU

Anna KOLPAKOVA, Jan HOVORKA, Miroslav KLÁN

Ústav pro životní prostředí, PŘF UK, Benátská 2, 1280 01 Praha 2,
kolpakovaanna9@gmail.com

Klíčová slova: Pyl, Pylová zrna, Bioaerosol, Kaskádní impaktor, SEM

SUMMARY

The first stage of a High Volumetric Cascade Impactor - HiVol (BGI-900), used for sampling of aerosol particles larger than 10 micrometers in aerodynamic diameter, was tested for bioaerosol sampling. Low air flow-rate and low pressure-drop at the jets of the first stage and high air volume are advantageous parameters, which would favor the use of the first stage for bioaerosol sampling. The sampling went in urban, rural and background localities, Prague, Brezno and Laz respectively, in the Czech Republic in summer and autumn. Method of pollen separation from the impaction substrate, polyurethane foam, into homogeneous deposit on Nylon filter was optimized. Representative portion of the deposit was analyzed by a scanning electron microscopy - SEM. There were taken 485 SEM images from 12 samples in 3 localities in the Czech Republic. Pollen grains were identified in 295 SEM images and determined into 9 genus and 4 families. The grain deformities were quantified to be 24, 18, 50% for Prague, Brezno and Laz localities. The pollen grains of the *Poaceae* family were found with the highest frequency. Number of pollen increased with total aerosol mass in Prague locality only. There were also identified rather unique insect secretion products brochosomes in the samples.

ÚVOD

Pyl je nedílnou součástí atmosférického aerosolu a bioaerosolu. Vliv bioaerosolu na atmosférické procesy je v poslední době studován s rostoucí intenzitou (Després et al., 2012; Fröhlich-Nowoisky, 2016). Bioaerosol hraje zásadní roli v interakcích mezi atmosférou, biosférou a klimatem. Pylová zrna jsou nezbytná pro reprodukci a šíření organismů v různých ekosystémech a mohou způsobit choroby lidí, zvířat a rostlin. Navíc bioaerosol slouží jako kondenzační jádra dešťových kapek a ledových krystalů a ovlivňuje tak hydrologický cyklus. Nicméně účinky pylu nejsou dosud dobře charakterizovány a představují velké mezery ve vědeckém poznání interakcí v systému Země. Podrobná analýza pylu je proto v dnešní době nepostradatelnou součástí komplexních výzkumů atmosférického aerosolu.

METODY MĚŘENÍ

Vzorky aerosolu z ovzduší byly odebrány pomocí vysokoobjemového kaskádního impaktoru - HiVol (BGI-900, USA) s průtokem 900 l min^{-1} v městské, venkovní a pozadíové lokalitách (Praha, Brezno a Láz), koncem léta a počátkem podzimu 2009.

Vyhodnocení byl podroben aerosol z první frakce HiVolu, na které se zachytí částice o aerodynamickém průměru $> 10 \mu\text{m}$ na substrátu z polyuretanové pěny - PUF. Substráty

PUF byly zváženy (MC-210, Sartorius), obaleny hliníkovou fólií a ukládány ve dvojitéch polyethylenových zip sáčcích při teplotě -22° C. Odstranění aerosolových částic z PUF se provádělo v čistém boxu (HB2436, LaminAir, Holten). Substráty byly nastříhány laboratorními nůžkami na části přibližně 1 cm², umístěny do 150 ml kádinky, navlhčeny několika kapkami ethanolu, zality 100 ml deionizované vody a nechány v ultrazvukové lázni při 60 W po dobu 3 minut (Micro Ultrasonic Cleaner CT-400). Vodný extrakt byl filtrován ve filtrační aparatuře (Thermo Scientific™ Nalgene™) přes membránový nylonový filtr (průměr 47 mm, průměr pórů 0,45 um, Cronus). Sonifikace a filtrace se znovu opakovaly. Pak byly filtry vysušeny a homogenita depozitu vyhodnocena změřením odrazivosti depozitu reflektometrem (Smoke Stain Reflectometer M43D, EED). Filtry byly uloženy v petri-miskách, uloženy v polyethylenových zip pytlících a zabaleny do hliníkové fólie. Pro analýzu na skenovacím elektronovém mikroskopu SEM byl z filtru vyříznut kus 1 x 2 cm, připevněn k hliníkovému terčíku a byl naprašován Au při teplotě 23 ° C po dobu 5 minut (SCD 050, Bal-Tec). Vzorky byly prohlíženy pomocí elektronového mikroskopu (JEOL JSM-6380LV) při maximálním zvětšení 11 000x.

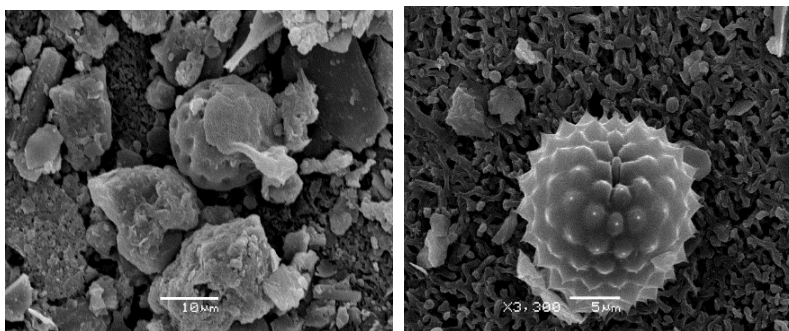
VÝSLEDKY, DISKUSE

Z celkového počtu 490 snímků SEM pylová zrna byla identifikována na 295 snímcích.

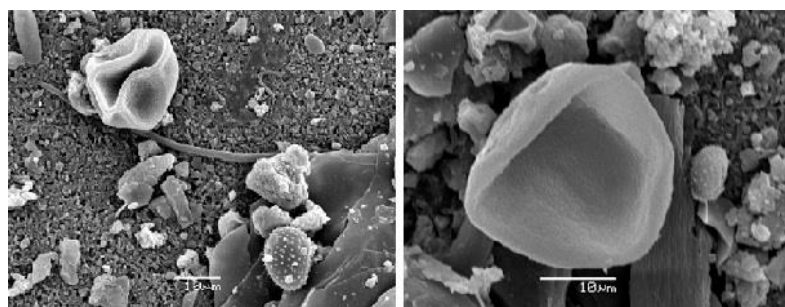
Nejvyšší koncentrace a variabilita typů pylových zrn byly zjištěny v Praze. Byla identifikována pylová zrna dubu, jilmu, laskavce, javoru, borovice, lípy, *Poaceae* a dalších (Obr. 1). Pyly čeledi *Poaceae* se nacházely na všech lokalitách s nejvyšší početností. Přítomnost pylových zrn většinou odrážela období kvetení. Deformity pylových zrn dosahovaly 24, 18, 50% v lokalitách Praha, Březno a Láz (Obr. 2). Počet pylových zrn vzrůstal s hmotností aerosolu jen ve vzorcích z Prahy (Tab. 1). Kromě pylových zrn byly ve vzorcích nalezeny spory hub a brochosomy (obr. 3), což jsou sekreční produkty hmyzu, které odpuzují vodní kapky a nektary.

Tab. 1: Souhrn lokalit odběru vzorků, času odběru a objemu vzduchu, hmotnosti aerosolu odebraného v první frakci vysoko-objemového kaskádního impaktoru HiVol

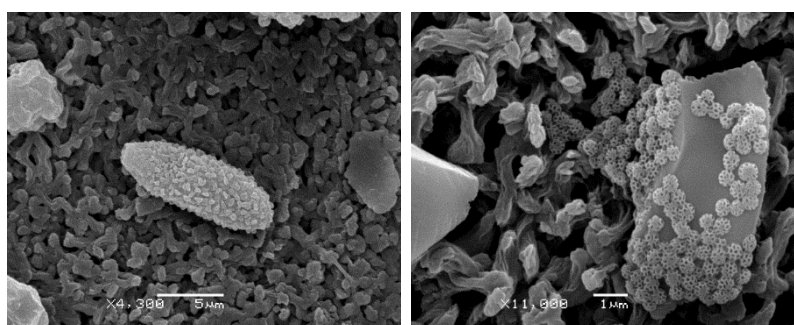
Locality	GPS	Číslo vzorku	Začátek odběru	Konec odběru	Objem m ³	Hmotnost aerosolu mg
Praha	50°4'16.638"N 14°25'15.305"E	29A	5.6.09, 12:16	7.6.09, 10:23	2490.3	11.3
		31A	9.6.09, 11:10	11.6.09, 10:55	2578.5	10.7
		32A	11.6.09, 11:35	13.6.09, 10:30	2533.5	7.4
		33A	13.6.09, 11:07	15.6.09, 11:30	2612.7	12.6
Březno	50°24'0.545"N, 13°25'19.909"E	38A	7.8.09, 13:25	9.8.09, 10:58	2459.7	32.8
		39A	9.8.09, 11:45	11.8.09, 10:12	2508.3	37.1
		40A	11.8.09, 10:58	13.8.09, 9:40	2521.8	16.1
		42A	15.8.09, 10:03	17.8.09, 9:30	2562.3	31.0
Láz	49°39'35.206"N, 13°53'43.743"E	45A	24.8.09, 11:55	26.8.09, 10:55	2598	0.1
		46A	26.8.09, 11:25	28.8.09, 10:40	2551.5	0.1
		47A	28.8.09, 11:06	30.8.09, 10:00	2532.6	0.1
		48A	30.8.09, 10:30	1.9.09, 10:32	2593.8	9.7



Obr. 1: SEM snímek pylového zrna Laskavce (vlevo) a ambrosie (vpravo)



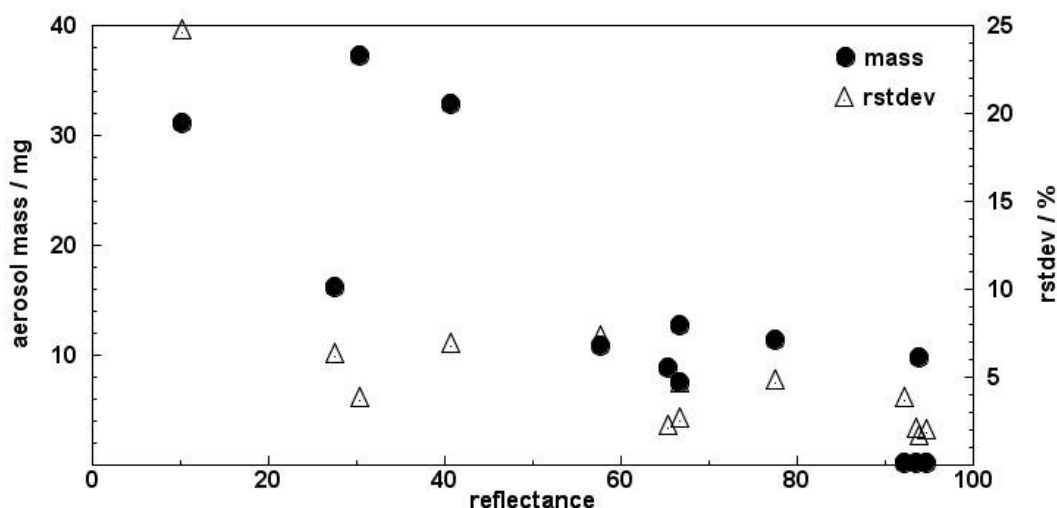
Obr. 2: Deformity pylových zrn



Obr. 3: SEM snímek spory houby *Cladosporium* (vlevo) a brochosomů (vpravo)

ZÁVĚRY

První frakce vysokoobjemového kaskádního impaktoru BGI-900 může být použita k odběru a následné charakterizaci bioaerosolu. Na základě měření reflektance byla zjištěna vysoká homogenita depozitu na filtrech (Obr. 4), což umožňuje vyhodnocení koncentrace pylových zrn ve vzduchu (Tab. 2). Průměrná odrazivost klesala s hmotností aerosolu, přičemž relativní standardní odchylka se pohybovala kolem 5 % pro hodnoty reflektance > 15, nicméně prudce stoupla na 25 % při hodnotách reflektance nižších než 15. Pokles homogenity je způsoben nadměrnou zátěží filtru depositem a může být zamezen rozdělením aerosolu na dva filtry.



Obr. 4: Hmotnost aerosol a relativní standardní odchylka měření reflektance

Tab. 2: Souhrn lokalit odběru vzorků, času odběru a objemu vzduchu, hmotnosti aerosol odebraného v první frakci kaskádního impaktoru Hi-Vol

Lokalita	Číslo vzorku	Počet pylových zrn na SEM snímku	Plocha SEM snímku mm ⁻²	Počet pylových zrn ve vzorku aerosolu	Koncentrace pylových zrn # m ⁻³
Praha městské	29A	8	0.238	36175	14.53
	31A	6	0.238	27132	10.52
	32A	5	0.238	22610	8.92
	33A	8	1.690	5087	1.95
Březno venkovní	38A	11	1.690	6995	2.84
	39A	4	0.608	7066	2.82
	40A	3	0.238	13566	5.38
	42A	3	0.423	7631	2.98
Láz pozaďové	45A	4	0.238	18088	7.13
	46A	2	0.106	20349	7.98
	47A	2	0.106	20349	8.03
	48A	2	0.238	9044	3.49

PODĚKOVÁNÍ

Autoři práce děkují za podporu grantu GAČR P503/12/G147 projektu CENATOX.

LITERATURA

- Després, V., Huffman, A., Burrows, S. M., Hoose, C., Safatov, A. S., Buryak, G., Fröhlich-Nowoisky, J., Elbert, W., Andreae, M. O., Pöschl U., Jaenicke, R, Primary biological aerosol particles in the atmosphere: a review, *Tellus B*, 64, 1-58, (2012).
- Fröhlich-Nowoisky, J., Kampf, C. J. Weber, B., Huffman, J. A., Pöhlker, C., Andreae, M. O., Lang-Yona, N., Burrows, S. M., Gunthe, S. S., Elbert, W., Su, H., Hoor, P., Thines, E., Hoffmann, T., Després, V. R., Pöschl, U., Bioaerosols in the Earth system: Climate, health, and ecosystem interactions, *Atmospheric Research*, 182, 346–376, (2016).

EXPOZICE DĚTÍ AEROSOLOVÝMI ČÁSTICEMI V PŘÍVĚSNÉM VOZÍKU ZA JÍZDNÍM KOLEM BĚHEM OBVYKLÉ MĚSTSKÉ VYJÍŽDKY

Jan BENDL, Jan HOVORKA

Ústav pro životní prostředí, PŘF UK, Benátská 2, 128 01 Praha 2,
bendlhonza@gmail.com

Klíčová slova: Expozice dětí, Jízdní kolo, PM₁, PM_{2.5}, PM₁₀, UFP PNC

SUMMARY

This innovative study shows how children in bicycle trailers are exposed by aerosol particles in comparison to cyclist during typical rides across the city of Prague, Czech Republic. We hypothesize, that resuspended coarse aerosol particles from dusty roads and submicron/nanoparticles from vehicle engines efficiently penetrate into a bicycle trailer due to low emission heights. The measurements were conducted by a laser nephelometer and condensation nuclei counter connected to omnidirectional inlets and sheltered in a box or trailer. Two identical instrumental sets were used. The box is placed on handlebars holder at the cyclist breathing zone while the second set is placed inside the bicycle trailer. Temperature and GPS position were also concurrently measured. Overall data were recorded with integration time of 1 second. Approx. 20 km long routes including cycling paths, roads with low and high traffic and city park trails with different surfaces is being repeated several times at various time of day and weather conditions. Hot-spots of child/cyclist concentration ratios for particle mass and/or numbers at breathing zones were revealed, evaluated and displayed on the colored map. Aerosol concentrations during the ride was confronted with the city background and actual meteorological conditions and rider observations. Practical recommendations for elimination child exposition to aerosol particles during cycling are one part of results.

ÚVOD

Cyklistika je považována jako součást zdravého životního stylu. Jedná se o fyzickou aktivitu, která při pravidelném a přiměřeném opakování zvyšuje celkovou fitness jedince a může tak redukovat vznik obezity, rakoviny, kardiovaskulárních a dalších onemocnění. Dle pětileté populační studie 263 540 účastníků bylo zjištěno, že pravidelné ježdění na kole do práce snižuje riziko vzniku rakoviny o 45 % a srdečních onemocnění o 46 % oproti neaktivní části populace. Celkově tak bylo pozorováno snížení rizika předčasného úmrtí o 41 % (Celis-Morales, et al., 2017). Na druhou stranu je zřejmé riziko expozice aerosolovými částicemi, především ultrajemné frakce z dopravy, jejíž součástí jsou i karcinogenní polycyklické aromatické uhlovodíky.

Dosud neřešenou otázkou je expozice dítěte aerosolovými částicemi v dnes velice populárním přívěsném vozíku za jízdním kolem. Vozík je za kolem umístěn v bezprostřední vzdálenosti, a tak může docházet k resuspenzi prachových částic z komunikace přímo dovnitř otevřeného vozíku. Dále předpokládáme, že expozice dětí v přívěsných vozících ultrajemnými částicemi z nízko umístěných výfuků aut mohou být taktéž vyšší vzhledem k tomu, že dýchací zóna dítěte je více než dvakrát níže než cyklisty.

Hlavním cílem je vytvoření map jízd s barevně znázorněnými poměry koncentrací PM_{10} , $PM_{2.5}$, PM_{10} a počtem submikronových částic mezi cyklistou a dítětem. Tyto poměry pomohou lokalizovat místa s nejnepríznivějšími podmínkami pro jízdu s vozíkem (hot-spots). Zároveň budou vyneseny i absolutní koncentrace s informacemi o pozadových hodnotách a meteorologii.

METODY MĚŘENÍ

K měření s rezolucí jedné vteřiny byly použity dva sety přístrojů totožné konfigurace: laserový nefelometr DustTrak DRX (TSI) pro záznam PM_{10} , $PM_{2.5}$, PM_{10} a kondenzační čítač submikronových částic PTrak (TSI). Oba přístroje měly vyvedeny všesměrové inlety do dýchací zóny cyklisty, resp. dítěte. První dvojice přístrojů byla umístěna v uzavřeném boxu vpředu na řídítkách na speciální odpružené konstrukci a druhá dvojice přístrojů byla uvnitř vozíku, který byl kryt zepředu sítkou proti hmyzu. Poloha GPS byla zaznamenávána taktéž s vteřinovou rezolucí na řídítkách přístrojem Garmin 64s spolu s teplotou ve vozíku (Garmin Tempe, 1s). POV kamerou Sony byl každých 5 vteřin pořízen snímek z pohledu cyklisty. Pro měření byly použity dva typy vozíků: Chariot Cougar 1 a 2 (pro jedno, respektive dvě děti) a horské kolo Cube Acid s pneumatikami Schwalbe Smart Sam (Obr. 1).



Obr. 1: Dvojice přístrojů DustTrak DRX a PTrak umístěná na řídítkách a ve vozíku

Obvykle 20 km dlouhé jízdy s průměrnou rychlostí 15 kmh^{-1} začínaly a končily v Ústavu pro životní prostředí UK (Botanická zahrada Praha 2) a několikrát byly opakovány v různý čas a za různých meteorologických podmínek. Ty byly spolu s informacemi o kvalitě ovzduší zaznamenávány z webu ČHMÚ. Jízdy většinou vedly po cyklostezkách nebo značených cyklotrasách, v městských parcích, po různých površích a za různého provozu.

Po každé vyjíždce byla provedena alespoň hodinová kolokace dvojic přístrojů, aby se mohly následně vypočítat poměry koncentrací stejných veličin. Data byla zpracována v program MS Excell 2017 a vynesena do barevných map pomocí programu ArcGIS 10.2.

VÝSLEDKY, DISKUSE

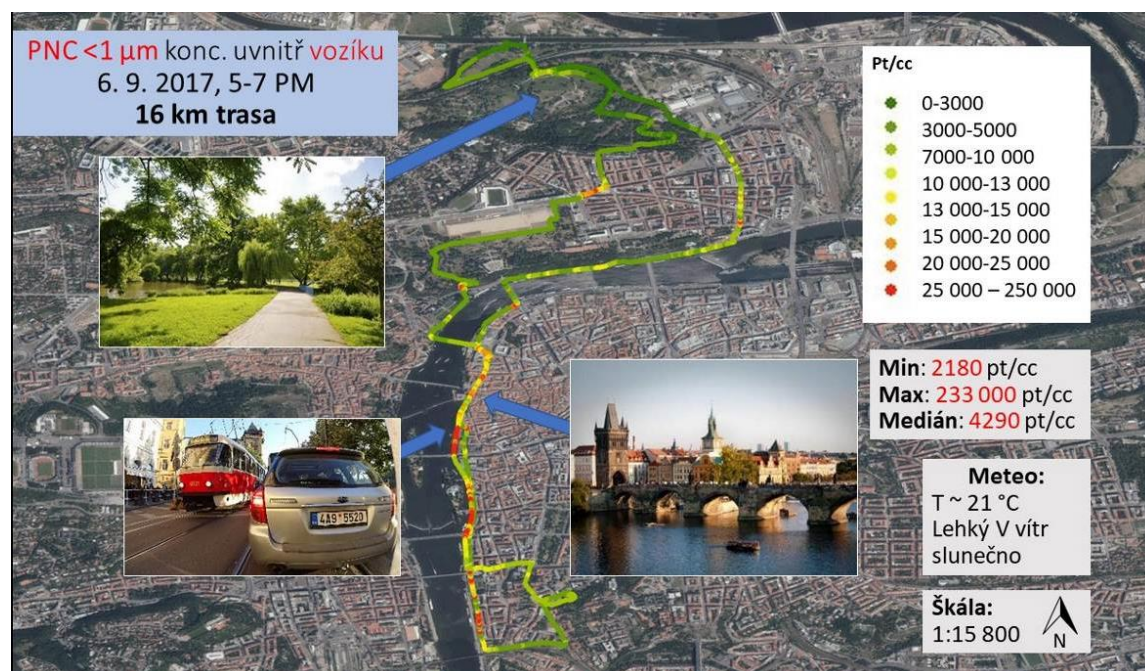
Doposud bylo naměřeno 8 vyjížděk o průměrné délce kolem 20 km.

Pro ilustraci je na obrázku 2 ze dne 21. 6. 2017 zobrazen 2 km dlouhý úsek z 18 km dlouhé trasy, kde jsou vyznačeny poměry mezi koncentracemi PM_{10} ve vozíku a na řídítkách cyklisty. Cesta se mění z asfaltové na prašnou, kdy zvýšené koncentrace ve vozíku oproti cyklistovi přesně odpovídají změně povrchu stezky na prašný úsek. V těchto místech byly až stonásobně větší koncentrace ve vozíku, přičemž koncentrace PM_{10} zde dosahovaly až stovek $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. V ostatních úsecích trasy, která vedla po

asfaltových površích, byly rozdíly menší až zanedbatelné. Tato vyjížďka byla několikrát opakována se stejným výsledkem. Podobná zjištění byla pozorována i v parku Stromovka, kde jsou rovněž úseky s prašným povrchem.



Obr. 2: Poměr PM₁₀ koncentrací ve vozíku/na řídítkách, červené úseky odpovídají prašným komunikacím, Praha-Braník, 21. 6. 2017, 19:40-19:50



Obr. 3: Absolutní početní koncentrace submikronových částic uvnitř vozíku, Praha, 6. 9. 2017, 17.-19. hod.

Na dalším příkladu z podvečerní vyjížďky dne 6. 9. 2017 lze ilustrovat vývoj absolutních početních koncentrací submikronových částic (UFP PNC) uvnitř vozíku, kdy nejvyšší z nich byly zaznamenány na silnici podél náplavky ve značném provozu. Koncentrace byly vysoké i u Karlova mostu, kde je významný turistický ruch a cyklisté

nemají dostupnou alternativu průjezdu. Při stání na křižovatkách byly zaznamenány taktéž zvýšené koncentrace. Naopak nízké koncentrace UFP PNC blíží se pozadovým koncentracím byly v parku Stromovka. V jiný den zde byly pozorovány lokálně zvýšené koncentrace při nedalekém průjezdu parníku na Vltavě. Poměry mezi cyklistou a vozíkem zde nejsou zobrazeny, ale v rámci jízdy byly v průměru zanedbatelné, tzn. expozice dítěte a cyklisty byla zhruba shodná. Výjimky bylo možné pozorovat na křižovatkách a nebo v místech stání bezprostředně u automobilů, kde byly koncentrace 2-10 krát vyšší ve vozíku.

Ve většině případů docházelo na mapách k překryvu poměru koncentrací PM či UFP PNC mezi cyklistou a dítětem a zvýšených absolutních koncentrací, neboli v místech, kde byly vyšší koncentrace ve vozíku byly vysoké i absolutní koncentrace.

Předmětem navazujícího výzkumu se zapojením studentů PŘF UK je vzorkování aerosolu ve vozíku pro zjištění jeho chemického složení a opakování několik set metrů dlouhých úseků za různých konfigurací vozíku a podmínek, jako na příklad mokrá vs. suchá prašná komunikace, vliv meteorologie a dalších neznámých a následné statistické vyhodnocení výsledků.

ZÁVĚRY

Bylo prokázáno, že při jízdě po suchých prašných komunikacích dochází k resuspenzi PM, kdy koncentrace ve vozíku jsou epizodicky o jeden až dva řády vyšší, než koncentrace v dýchací zóně cyklisty. K takovým situacím docházelo zejména v parku Stromovka a v Krčském lese. Absolutní koncentrace přitom často v těchto místech dosahovaly až několik set $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ PM₁₀. Ačkoliv k podobně vysokým koncentracím docházelo i z důvodu dopravy, rozdíly mezi cyklistou a dítětem byly většinou minimální a tedy pro dítě platily zhruba koncentrace měřené cyklistou.

Absolutní početní koncentrace submikronových částic byly nejvyšší z dopravy u rušných komunikacích (Barrandovský most) a na křižovatkách. V průměru nebyl z jízd znatelný výrazný nárůst UFP PNC ve vozíku dítěte, ale na křižovatkách a vedle stojících automobilů byly koncentrace výjimečně až desetinásobně vyšší.

Na základě dosavadních výsledků lze doporučit cyklistům plánovat trasu výletu tak, aby se vyhnuli prašným komunikacím, zejména za sucha a take bezprostřední blízkosti dopravy, včetně cyklopruhů podél rušných komunikací.

V rámci územního rozvoje by bylo vhodné stavět cyklostezky s kvalitním asfaltovým povrchem bez štěrku a pokud možno odděleně od dopravy. Vzhledem k expozici to platí zejména pro trasy denního dojíždění občanů do zaměstnání. Doporučujeme pravidelnou údržbu povrchů pomocí čistících vozů a absenci zimního posypu či jeho důsledné zametání po zimní sezóně.

PODĚKOVÁNÍ

Autoři práce děkují za podporu grantu GA UK č. 1474217.

LITERATURA

Celis-Morales, C., Lyall, D. M., Welsh, P., Anderson, J., Steell, L., Guo, Y., Maldonado, R., Mackay, D. F., Pell, J. P., Sattar, N., Gill, J. M. R.: Association between active commuting and incident cardiovascular disease, cancer, and mortality: prospective cohort study, *BMJ*, 357, 1456, (2017).

„BEZKONTAKTNÍ“ MĚŘENÍ EMISÍ ČÁSTIC SPALOVACÍCH MOTORŮ: PRVOTNÍ ZKUŠENOSTI S DETEKČÍ NADMĚRNÝCH EMISÍ

Michal VOJTÍŠEK¹, Martin PECHOUT², Jan SKÁCEL¹, Vít BERÁNEK¹, Jakub ONDRÁČEK³

¹ Centrum vozidel udržitelné mobility, ČVUT v Praze
michal.vojtisek@fs.cvut.cz

² Katedra vozidel pozemní dopravy, Česká zemědělská univerzita, Praha
pechout@tf.czu.cz

³ Ústav chemických procesů AV ČR, Praha
ondracek@icpf.cas.cz

Klíčová slova: Spalovací motory, Emise, Nanočástice, Měření, Doprava, Technický stav

SUMMARY

A roadside measurement of particulate matter concentrations with two fast-response instruments, an electric mobility particle sizer and a photoacoustic sensor, with parallel CO₂ measurement used to calculate emissions per kg of fuel, was conducted as a preliminary assessment of suitability of the method to identify high particle emitters.

ÚVOD

Znečištění ovzduší je celosvětově i ve většině jednotlivých zemí jednou z nejčastějších příčin předčasných úmrtí, zejména v důsledku primárních emisí částic a oxidů dusíku (NO_x), a sekundárního vzniku částic a troposférického ozonu. Ve většině evropských měst jsou hlavním zdrojem znečištění výfukové emise ze spalovacích motorů (nejen v silničních vozidlech) a ostatní (nevýfukové) emise z dopravy.

Mezi emisemi částic individuálních motorů jsou značné, až několikařádové rozdíly, dané rozdílnou kvalitou konstrukce, výroby, seřízení, údržby a obsluhy motorů. Nejvyšší emise částic mají motory, které jsou v nevyhovujícím technickém stavu například z důvodu nadměrného opotřebení, zanedbané nebo nesprávné údržby, nebo cíleného zásahu motoristy (v ČR hojně inzerované odstraňování katalyzátorů a filtrů částic nebo často neschválené nebo nedostatečně odborně provedené úpravy motoru na vyšší výkon).

Vyhledávání motorů s nadměrnými emisemi s cílem dosažení jejich následné opravy či náhrady je, či by alespoň mělo být, cílem pravidelných technických kontrol a souvisejících měření emisí. Stávající metodika měření kouřivosti motoru metodou volné akcelerace je však pro moderní vozidla nedostačující, protože například absence filtru částic touto metodou nemusí být detekována. Lze proto předpokládat, že účinnost pravidelných technických kontrol je z různých důvodů omezená, a na veřejných komunikacích jsou provozována vozidla s nadměrnými emisemi, což bylo ostatně zjištěno při měření koncentrací podél dopravních tahů (Štolcpartová et al., 2015) a na parkovišti školy (Vojtíšek, 2015).

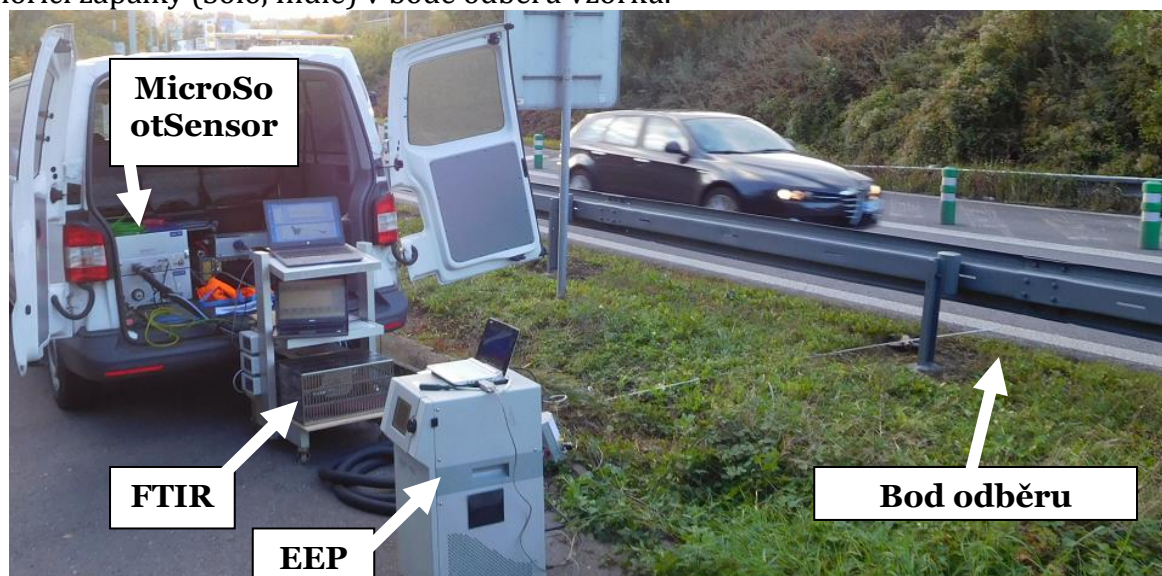
Tato studie je jedna z pilotních studií pro prvotní koncept alternativní metodiky pro detekci vozidel s nadměrnými emisemi v provozu. Pro provozní měření plynných znečišťujících látek jsou již desetiletí používány spektrometry s optickou dráhou napříč vozovkou, známé jako Remote Sensing Device (Bishop, 1989). Tímto způsobem však

prakticky nelze měřit malé částice, které jen velmi omezeně utlumují (pohlcují a rozptylují) světelný paprsek. Velmi malé částice lze naopak úspěšně detekovat kondenzačními čítači a elektrometry. Kondenzační čítače jsou již využívány pro kontroly motorů ve Švýcarsku (Bischof 2015), přičemž malé ruční přístroje na bázi difúzního nabíjení částic a následné měření náboje odevzdaného částicemi elektrometrem (Fierz et al., 2011 a 2014) jsou již běžně používané pro atmosférické studie. Hallquist a kol. (2013) sledovali částice z autobusů poháněných naftou a zemním plynem přístroji umístěnými podél dráhy průjezdu autobusu po zkušební okruhu. Bishop a kol. (2015) měřili kondenzačním čítačem koncentrace částic ve sběrném potrubí umístěném ve stanu, kterým projížděly nákladní vozy.

V této studii je ověřován koncept měření přístroji s rychlou odezvou, které odebírají vzorek z bezprostřední blízkosti projíždějících vozidel. Je uvažován výsledek v emisích na kg paliva, který lze porovnat s emisními limity Euro (platnými pro jízdní cyklus NEDC), například při spotřebě paliva 50 g/km odpovídá 1 g/km limitu Euro 3 (50 mg/km) a 0.1 g/km limitu Euro 5.

MĚŘENÍ

Pro tuto studii byly vybrány dva přístroje s rychlou (10 Hz) odezvou – klasifikátor na bázi mobility v elektrickém poli (Engine Exhaust Particle Sizer, TSI), který měří početní koncentrace částic ve velikostních kategoriích 5-560 nm, a fotoakustickým přístrojem (MicroSoot Sensor, AVL), který detekuje zvukové vlny vzniklé pohlcením laserového paprsku částicemi, a to převážně částicemi elementárního uhlíku. Tyto přístroje byly doplněny infračerveným spektrometrem s Fourierovou transformací (FTIR, IMatrix-MGX, Bruker Optik, Německo), který měří absorbní spektra v oblasti 4000-700 cm^{-1} (2,5-14 μm) se spektrálním rozlišením 0.5 cm^{-1} a časovým rozlišením 5 Hz. Přístroje byly umístěny za svodidly na sjezdu z pražského městského okruhu ve směru od Barrandovského mostu na ulici 5. května a vzorkovaly ve výšce 2-3 cm nad okrajem vozovky nerezovou trubicí, ze které byl vzorek rozdělen do jednotlivých přístrojů. Přístroje byly napájeny sestavou akumulátorů a měniče. Fotografie sestavy je na obr. 1. Časová odezva přístrojů byla ověřena a data synchronizována přiblížením hořící zápalky (Solo, Indie) v bodě odběru vzorku.



Obr. 1: Měřicí aparatura

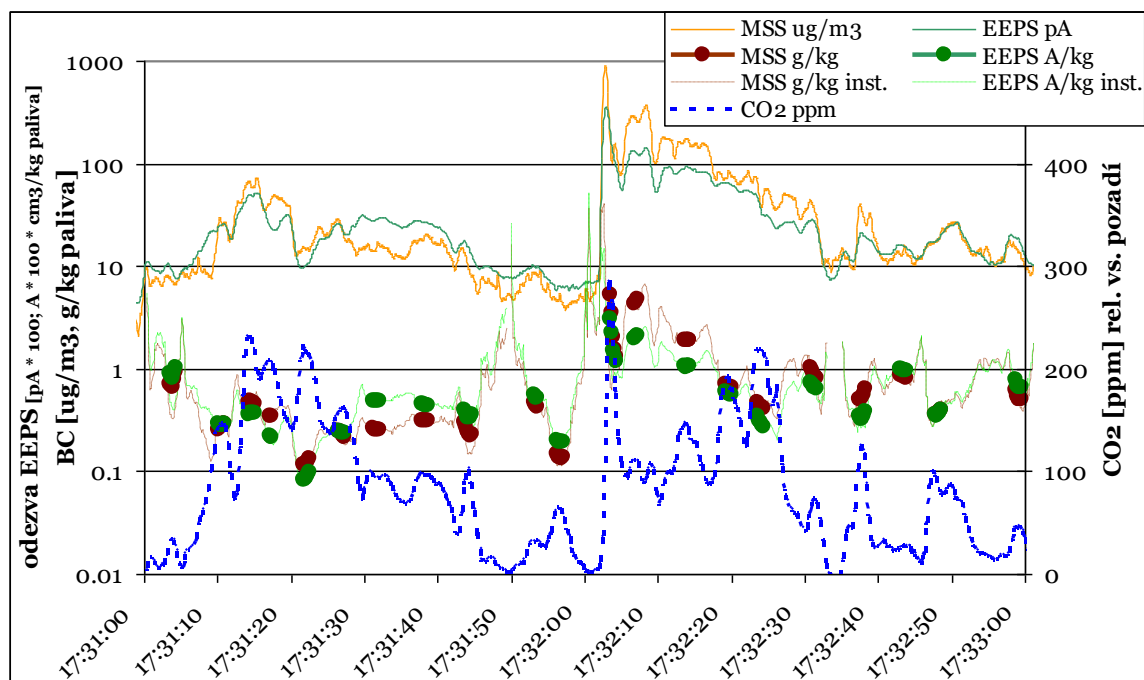
ZPRACOVÁNÍ DAT

FTIR spektra byla vyhodnocena pro koncentrace CO₂. Kvalifikovaným odhadem byla stanovena, a od naměřených koncentrací odečtena, pozadová koncentrace CO₂ 430 ppm. Pro zjednodušení bylo předpokládáno, že vyšší koncentrace CO₂ jsou výhradně důsledkem spalování paliv v projíždějících vozidlech, a že průměrné motorové palivo obsahuje 86 % (hmot.) uhlíku, který je veškerý přeměněn na CO₂. Podělením naměřených koncentrací částic ekvivalentním množstvím paliva v cm³ vzorku, vypočteném na základě těchto předpokladů, byly vypočteny emisní faktory vyjádřené jako emise částic na kg paliva.

Protože velikostní distribuce částic měřené EEPS lze vyjádřit dle počtu, povrchu, objemu a hmotnosti částic, a cílem bylo zejména ověření konceptu, jsou v této studii vykazována primární (surová) data, tj. proudy naměřené jednotlivými elektrometry, a to jako průměrný proud na elektrometru, odpovídající cm³ vzorku nebo kg paliva.

VÝSLEDKY

Jako ukázka naměřených výsledků jsou na obr. 2 vyneseny naměřené koncentrace a vypočtené emisní faktory pro dvě minuty měření. Koncentrace CO₂ jsou jako jediné vyjádřeny na pravé lineární ose, všechny ostatní veličiny jsou na levé ose v logaritmickém měřítku. Emisní faktory jsou počítány průběžně (vyjma period, kdy příspěvek CO₂ byl nižší než 20 ppm). Oblasti, kdy koncentrace CO₂ dosahují svého vrcholu a zároveň jsou rozlišitelné od blízkých vrcholů CO₂, jsou vyneseny tlustou čarou, a lze je považovat za alespoň velmi orientační vyjádření emisních faktorů pro 21 vozidel.



Obr. 2: Naměřené koncentrace CO₂ (s odečtem pozadí, pravá osa, modře), elementárního uhlíku (žlutě, vyjádřen v ug/m³) a průměrný proud elektrometru detekovaný EEPS (vyjádřen ve stovkách pA), emisní faktory elementárního uhlíku (g/kg paliva) a proudu EEPS (stovky A * kg paliva/cm³), s tučně zvýrazněnými body výpočtu emisních faktorů pro jednotlivá vozidla.

DISKUZE

Zde představené zpracování dat je velmi hrubé. Ve skutečnosti by mělo být uváženo, že naměřený signál je konvolucí příspěvků jednotlivých vozidel, které by měly být od sebe odděleny dekonvolucí. Emisní faktory by pak měly být stanoveny na základě příspěvků jednotlivých vozidel ke koncentracím částic a CO₂, a s uvážením okamžitých hodnot pozad'ových koncentrací. Je totiž pravděpodobné, že vozidlo, které projelo v 17:32:03, vyprodukovalo tak velké množství částic, že jím může být ovlivněn výpočet faktorů pro několik dalších vozidel. Pro zážehové motory by bylo vhodné spektra naměřená FTIR vyhodnotit i pro CO a případně, alespoň orientačně, organické plyny. Na druhou stranu je z výsledků zřejmé, že vozidla s vysokými emisemi se od vozidel v dobrém stavu neliší o desítky procent, ale řádově. Proto je možné, že pro obdobná měření bude možné využít i menší a levnější přístroje. Celkově je patrné, že zde popsany přístup představuje určitý, i když ještě ne zcela upřesněný, potenciál pro „bezkontaktní“ detekci vozidel s nadměrnými emisemi částic.

PODĚKOVÁNÍ

Autoři děkují Magistrátu hlavního města Prahy za financování pilotní studie, ÚAMK a.s., Praha (Ústřednímu automotoklubu) za technickou podporu, a MŠMT za financování přístroje MicroSoot Sensor (projekt CZ.1.05/2.1.00/19.04.08) a laboratorního zázemí (projekt NPU LO1311).

LITERATURA

- Bischof, O. Recent Developments in the Measurement of Low Particulate Emissions from Mobile Sources: A Review of Particle Number Legislations. *Emiss. Control Sci. Technol.*, 1, 203-212, (2015).
- Bishop, G. A., Starkey, J. R., Ihlenfeldt, A., Williams, W. J., & Stedman, D. H. IR long-path photometry: a remote sensing tool for automobile emissions. *Analytical Chemistry*, 61(10), 671-677A, (1989).
- Bishop, G. A., et al. On-road heavy-duty vehicle emissions monitoring system. *Environmental science & technology*, 49(3), 1639-1645, (2015).
- Fierz, M., Houle, C., Steigmeier, P., Burtscher, H. Design, calibration, and field performance of a miniature diffusion size classifier. *Aerosol Sci. Technol.* 45 (1), 1-10., (2011).
- Fierz, M., Meier, D., Steigmeier, P., Burtscher, H. Aerosol measurement by induced currents. *Aerosol Sci. Technol.* 48 (4), 350-357, (2014).
- Hallquist, Å. M., Jerksjö, M., Fallgren, H., Westerlund, J., & Sjödin, Å. Particle and gaseous emissions from individual diesel and CNG buses. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 13(10), 5337-5350, (2013).
- Štolcpartová, J., Pechout, M., Dittrich, L., Mazač, M., Fenkl, M., Vrbová, K., Ondráček J., Vojtíšek-Lom, M. Internal Combustion Engines as the Main Source of Ultrafine Particles in Residential Neighborhoods: Field Measurements in the Czech Republic. *Atmosphere*, 6(11), 1714-1735, (2015).
- Vojtíšek M., et al. Kolik nanočástic vdechujeme ve škole a kolem ní? Den vědy na ZŠ Sion, Hradec Králové, leden 2015. Předneseno na konferenci Ovzduší 2015, Brno, (2015).

PRODUKCE PM₁ A PM_{0,1} PŘI SPALOVÁNÍ TUHÝCH PALIV V KOTLÍCH MALÝCH VÝKONŮ

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

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

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

Klíčová slova: Emisní faktor, PM, Malá spalovací zařízení

SUMMARY

Distribution of PM₁ and PM_{0.1} was determined during combustion of different solid fuels in widely used small-scale hot-water boilers. The effect of the fuel type and mode of operation of the boilers (nominal a reduced heat output) were evaluated.

ÚVOD

Ostrava ležící v Moravskoslezském kraji (MSK) patří mezi města, která mají vysoce znečištěné ovzduší prachovými částicemi v České republice, i v Evropě (EEA, 2014). V Ostravě jsou vysoké koncentrace průmyslu a lidských sídel na malém prostoru. Ostrava je taktéž dopravním uzlem regionu. Část obyvatel žije v rodinných domech, kde využívají lokální topeniště (malá spalovací zařízení na tuhá paliva, MSZ), což jsou velmi významné zdroje znečištění ovzduší. V topné sezóně je ovzduší v oblastech bez průmyslu podobné jako v průmyslových lokalitách (například Krnov) (ČHMU, 2015; PRK, 2015).

Tvorba PM_x ze spalování závisí na řadě faktorů, tj. na podmínkách spalování (režim spalování, přebytek vzduchu...), vlastnostech paliva a typu spalovacího zařízení. Při spalování biomasy je ve spalinách nejvíce zastoupena frakce menší než 1 μm (Boman et al., 2005; Martíník et al., 2013).

Studie (Boman et al., 2011; Lamberg et al., 2011) poukazují na artefakt, že při efektivním spalování biomasy je sice produkována menší hmotnostní koncentrace frakce PM₁, nicméně frakce PM_{0,1} tvoří větší část této frakce než při spalování na snížený výkon, a tedy ze zdravotního hlediska může být tento stav nebezpečnější než stav, který nastává při neefektivním spalování – větší koncentrace částic PM₁ s menším zastoupením PM_{0,1} (nižší výkon, doutnání). Tento artifact se potvrdil při spalovacích zkouškách, které byly provedeny na Výzkumném energetickém centru v malých spalovacích zařízeních. MSZ byly provozovány na jmenovitý a snížený výkon při spalování různých druhů paliv.

Příspěvek navazuje na předchozí abstrakt publikován v roce 2016 ve sborníku České aerosolové konference. Kde byly jednotlivé spalovací zkoušky podrobně popsány.

METODY MĚŘENÍ

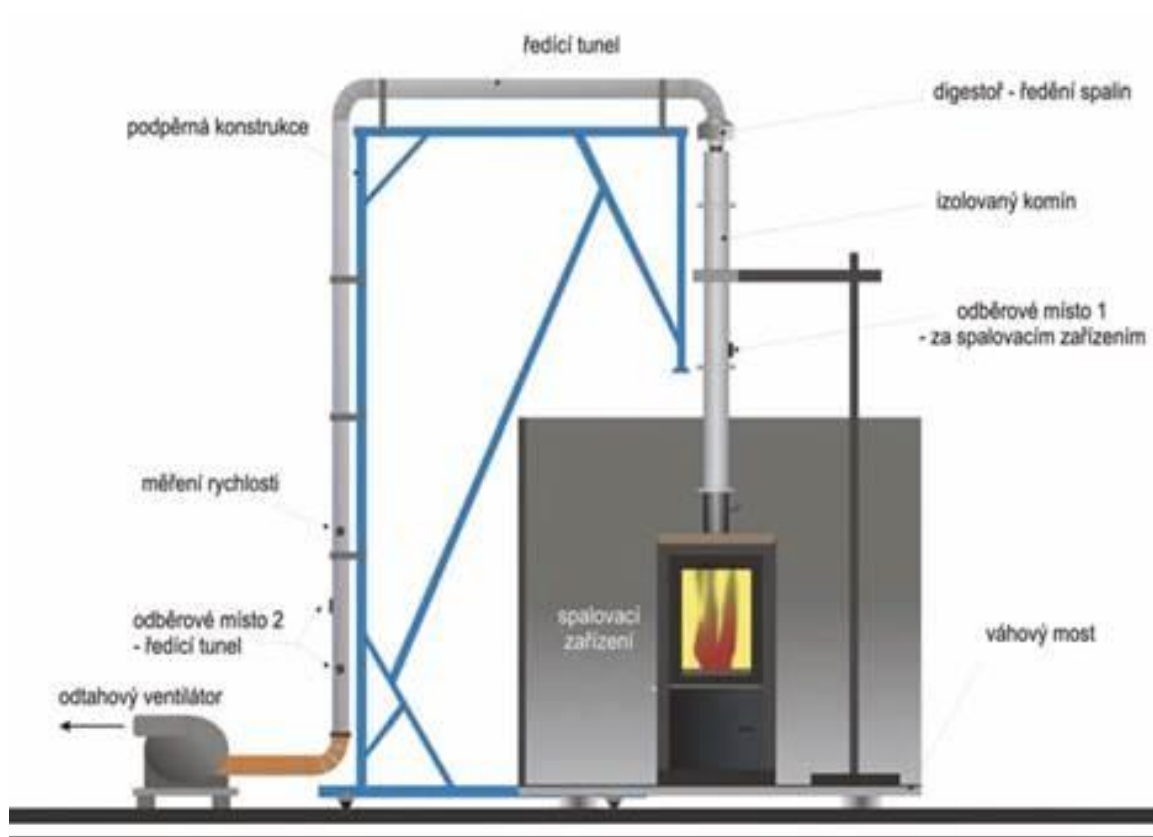
Při spalovacích zkouškách bylo použito 6 různých paliv – hnědé uhlí (HU1, HU2), mokré smrkové dřevo, suché smrkové dřevo, dřevní pelety a palivo MIX. U každého paliva bylo před měřením stanoveno elementární složení paliva a výhřevnost paliva (Krpec et al., 2016)

Všechny zkoušky byly provedeny v akreditované zkušebně spalovacích zařízení. Výzkumného energetického centra.

Vzorek spalin, pro stanovení velikostní distribuce částic a početní koncentrace částic, byl odebírán v ředícím tunelu izokinetickým způsobem ve středu proudu spalin (viz Obr. 1, odběrové místo 2).

Byl použit skenovací třídič pohyblivosti částic (SMPS). SMPS je složen z diferenciálního analyzátoru pohyblivosti částic a kondenzačního čítače částic, který částice spočítá. V něm se částice po průletu nasycenými parami alkoholu obalí kondenzátem, díky čemuž je možné částice detekovat. Vzorek spalin byl před vstupem do SMPS naředěn. Přístrojem SMPS byla měřena frekvenční spektra jednotlivých velikostí částic (PM_{0,1} až PM₁) po celou spalovací zkoušku. Jedno frekvenční spektrum bylo naměřeno cca za dvě minuty.

Na základě použití přístroje SMPS bylo možno stanovit celkový počet částic. Avšak celé toto měření je založeno na řadě předpokladů (konstanty – tvar částic, hustota částic...), tímto způsobem stanovená hmotnost částic není porovnatelná s výsledkem naměřeným impakční metodou (impaktorem DLPI).



Obr. 1: Schéma zkušební sestavy

VÝSLEDKY, DISKUSE, ZÁVĚRY

Pochopení vztahu mezi množstvím emisí, jejich fyzikálně-chemickými vlastnostmi a biologickou aktivitou je nezbytné při navrhování a zavádění efektivních opatření pro snížení rizik exponovaného obyvatelstva.

Cíl práce byl zaměřen na charakterizaci velikostní distribuce částic a na stanovení početní koncentrace (PK) jednotlivých velikostních frakcí částic vyskytujících se ve spalínách, které produkují malá spalovací zařízení. Koncentrace PM₁ a ultrajemných částic (PM_{0,1}) byly experimentálně stanoveny při spalování různých druhů tuhých paliv v různých typech malých spalovacích zařízení (prohořivací, odhořivací, zplyňovací a automatický kotel), které představují reprezentativní vzorek dnes používaných technologií. Při experimentech byl brán ohled na negativní vliv neodborné obsluhy – provoz spalovacího zařízení i při sníženém výkonu a vliv spalování nekvalitního paliva (domovní odpad).

Hlavní poznatky získané z provedených spalovacích zkoušek jsou následující:

- Všechny typy kotlů produkovaly vyšší PK PM_{0,1} při jmenovitém výkonu než při sníženém výkonu (kromě automatického kotle).
- Novější kotle, i přes nižší hodnoty PK PM_{0,1} a PK PM₁, měly vyšší procentuální zastoupení velikostní frakce PM_{0,1} ve frakci PM₁. U kotlů zplyňovacích a automatického bylo zastoupení frakce PM_{0,1} v PM₁ v průměru cca 76 %_{poč.} a u kotlů prohořivacího a odhořivacího bylo zastoupení frakce PM_{0,1} v PM₁ v průměru cca 58 %_{poč.}
- Zastoupení PM_{0,1} ve frakci PM₁ bylo v průměru 65 %_{poč.} u všech kotlů.
- Ze zdravotního hlediska vyšel nejhůř prohořivací kotel při jmenovitém výkonu spalující různé druhy paliv.
- Obecně lze konstatovat, že novější typy spalovacích zařízení produkují v průměru menší PK PM_{0,1} a PM₁ než kotle staršího typu.

PODĚKOVÁNÍ

Tento příspěvek byl vypracován v rámci projektu „Nízkoemisní ostrovní zdroje tepla na tuhá paliva do 500 kW“, identifikační kód FV20623 za finanční podpory MPO a v rámci projektu MŠMT „Inovace pro efektivitu a životní prostředí – Growth“ (LO1403).

LITERATURA

- Boman, C.; Nordin, A.; Westerholm, R.; Pettersson, E. Evaluation of a constant volume sampling setup for residential biomass fired appliances—influence of dilution conditions on particulate and PAH emissions. *Biomass Bioenergy*, 29, 258-268, (2005).
- Boman, C.; Pettersson, E.; Westerholm, R.; Boström, D.; Nordin, A. Stove Performance and Emission Characteristics in Residential Wood Log and Pellet Combustion, Part 1: Pellet Stoves. *Energy Fuels*, 25, 307–314, (2011).

- ČHMU. Grafická ročenka 2015 (online). [cit. 2017-06-06]. Dostupné z:
http://portal.chmi.cz/files/portal/docs/uoco/isko/grafroc/15groc/gr15cz/IV1_PM_CZ.html
- EEA. Particulate Matter (PM_{2.5}): annual mean concentrations in Europe. *European Environment Agency* (online). 2014 [cit. 2017-03-09]. Dostupné z:
http://www.eea.europa.eu/themes/air/interactive/pm2_5.
- Krpec, K., Horák, J., Laciok, V., Hopan, F., Kubesa, P., Lamberg, H., Jokiniemi, J., Tomšejová, Š. Impact of Boiler Type, Heat Output, and Combusted Fuel on Emission Factors for Gaseous and Particulate Pollutants. *Energy Fuels*, 30, 10, 8448–8456, (2016).
- Lamberg, H.; Sippula, O.; Tissari, J.; Jokiniemi, J. Effects of Air Staging and Load on Fine-Particle and Gaseous Emissions from a Small-Scale Pellet Boiler. *Energy Fuels*, 25, 4952–4960, (2011).
- Martiník, L.; Drastichová, V.; Horák, J.; Jankovská, Z.; Krpec, K.; Kubesa, P.; Hopan, F.; Kaličáková, Z. Combustion of Waste Biomass in Small Devices. *Chemické listy*, 108, 156-162, (2014).
- PROČ ŘEŠIT KOTLE. Lokální topeniště [online]. 2015 [cit. 2015-02-05]. Dostupné z:
<http://lokalni-topeniste.kr-moravskoslezsky.cz/proc-resit-kotle>

CHARAKTERIZACE ORGANICKÝCH SLOUČENIN V PM₁ AEROSOLU V KOŠETICÍCH A V BRNĚ V ZIMNÍM OBDOBÍ 2017

Kamil KŘŮMAL, Pavel MIKUŠKA, Zbyněk VEČEŘA

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

Klíčová slova: Atmosférický aerosol, PM₁, Organické markery

SUMMARY

In this work the organic compounds and organic markers used for the identification of main aerosol sources were measured in PM₁ aerosol in a rural (Košetice) and an urban (Brno) area. Monosaccharide anhydrides and resin acids (emissions from biomass combustion) were found especially. Polycyclic aromatic hydrocarbons (emissions from traffic and incomplete combustion), hopanes, steranes (traffic, coal combustion) and alkanes were other groups of analysed organic compounds. Markers were studied in the size fraction PM₁ because this fraction of aerosols is more harmful to human health than higher PM fractions.

ÚVOD

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

Bylo sledováno chemické složení frakce PM₁ ve venkovské (Košetice) a v městské (Brno) lokalitě se zaměřením na analýzu molekulových markerů, které se využívají pro identifikaci emisních zdrojů aerosolů.

METODY MĚŘENÍ

Organické sloučeniny byly analyzovány ve frakci PM₁ (vzorky odebírány 23. 1. – 1. 2. 2017). PM₁ aerosol byl paralelně odebírán pomocí velkoobjemových vzorkovačů DHA-80 a DHA-77 (Digitel) na křemenné filtry o průměru 150 mm (průtok vzduchu 30 m³/h) ve 24 hodinových intervalech (začátek vždy v 10:00). Brno je druhým největším městem v ČR a Košetice jsou klasifikovány jako pozad'ová venkovská lokalita nacházející se mimo hlavní emisní zdroje.

Filtry s navzorkovanými aerosoly byly rozstříhány na 2 části. První část byla použita pro společnou extrakci anhydridů monosacharidů, pryskyřičných kyselin, methoxyfenolů, monosacharidů, disacharidů a polyolů (cukerných alkoholů) pomocí směsi dichlormethan/methanol (1:1 v/v) v ultrazvukové vodní lázni. Extrakty byly po derivatizaci analyzovány pomocí GC-MS (Křůmal a kol., 2010). Ve druhé části filtrů byly analyzovány alkany, hopany, sterany a polycyklické aromatické uhlovodíky (PAU). Extrakce probíhaly směsí hexan/dichlormethan (1:1 v/v). Extrakty byly po frakcionaci analyzovány pomocí GC-MS (Křůmal a kol., 2013; Mikuška a kol., 2015).

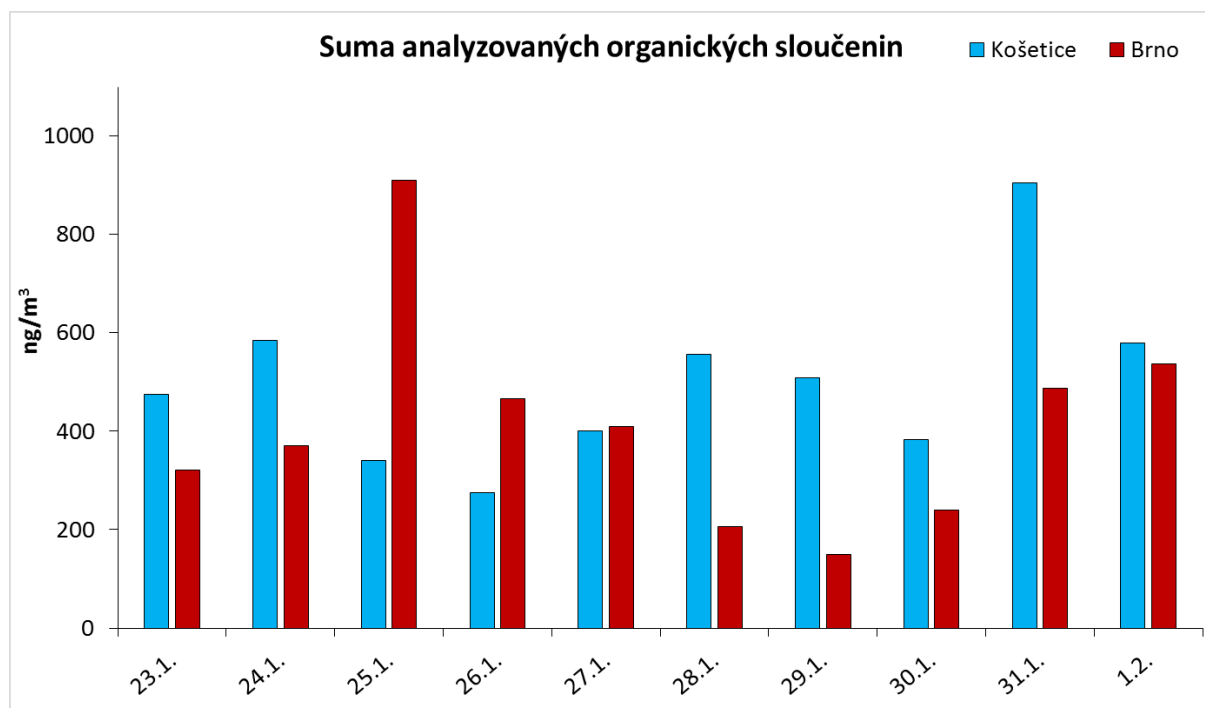
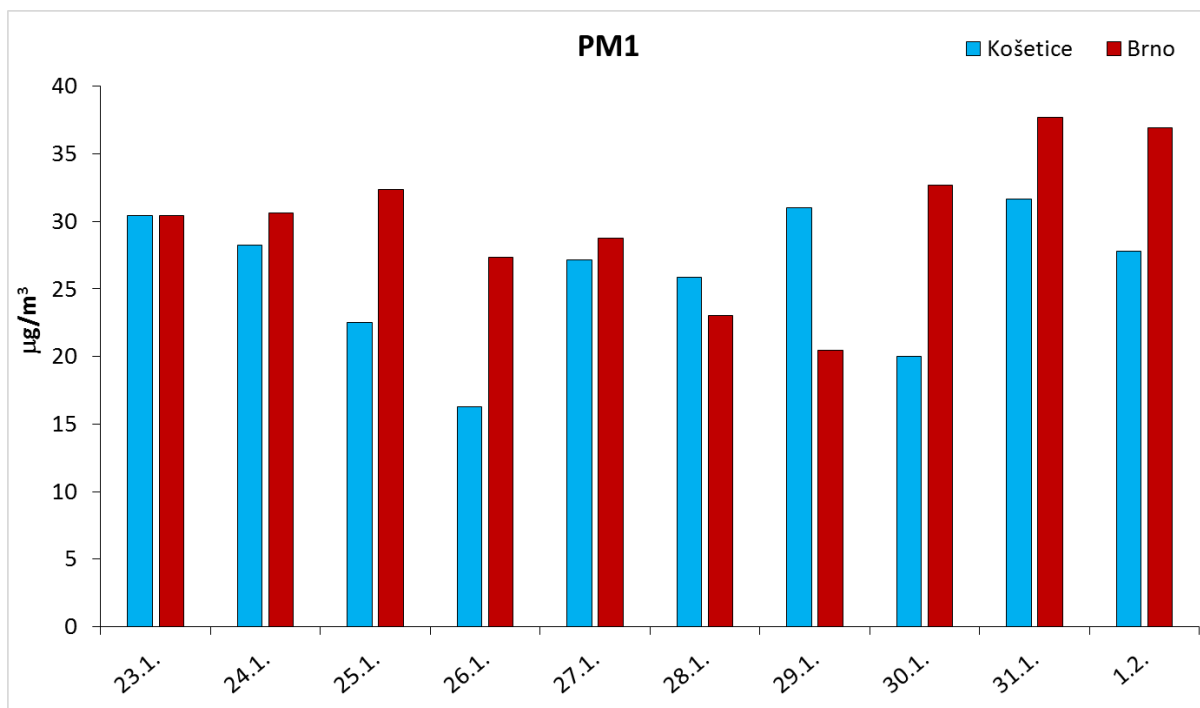
VÝSLEDKY A DISKUSE

Průměrné hmotnostní koncentrace PM_{10} aerosolu byly v Košeticích ($26,1 \mu\text{g}/\text{m}^3$) nižší než v Brně ($30,0 \mu\text{g}/\text{m}^3$). Průměrný procentuální příspěvek sumy analyzovaných organických sloučenin v PM_{10} byl v Košeticích (1,90 %) naopak vyšší než v Brně (1,33 %), především kvůli vyššímu příspěvku koncentrací anhydridů monosacharidů.

Průběhy koncentrací PM_{10} a sumy analyzovaných organických sloučenin jsou uvedeny na Obr. 1. Nejvyšší koncentrace byly nalezeny pro anhydridy monosacharidů a pryskyřičné kyseliny, což souvisí s vyšším spalováním biomasy (dřeva) v zimním období. Průměrné hmotnostní koncentrace anhydridů monosacharidů byly vyšší v Košeticích ($361 \text{ ng}/\text{m}^3$) než v Brně ($275 \text{ ng}/\text{m}^3$). Mezi organické markery dopravy a spalování uhlí patří hopany a sterany. Sterany se do ovzduší emitují pouze z motorových olejů, zatímco hopany z dopravy (motorové oleje) a ze spalování uhlí. Pro identifikaci spalování různých typů uhlí se užívají diagnostické poměry R- a S- isomerů $17\alpha(\text{H}),21\beta(\text{H})$ -homohopanu. Homohopanový index $S/(S+R)$ se pohyboval mezi hodnotami 0,05 – 0,14 (Košetice) a 0,07 – 0,22 (Brno), což s přítomností písku indikuje spalování uhlí (hnědé, hnědé/černé) jako emisní zdroj aerosolu na obou lokalitách. Emisní zdroje můžeme od sebe rozlišit také pomocí diagnostických poměrů PAU, avšak jejich využití je problematické, protože hodnoty těchto poměrů se vzájemně překrývají. Další nevýhodou použití diagnostických poměrů je reaktivita PAU v atmosféře v přítomnosti NO_2 , O_3 a OH radikálů (Křůmal a kol., 2012; Křůmal a kol., 2013).

Emisním zdrojem PAU může být spalování jakéhokoliv organického materiálu (spalování biomasy, fosilních paliv, odpadů, emise z automobilové dopravy a průmyslu a další). Průměrné hmotnostní koncentrace PAU byly na obou lokalitách téměř shodné ($11,0 - 11,9 \text{ ng}/\text{m}^3$). Diagnostický poměr mezi benzo(a)pyrenem a benzo(e)pyrenem $[\text{BeP}/(\text{BeP}+\text{BaP})]$ byl nižší než 0,5, což indikuje emise aerosolu z místních zdrojů.

Aerosol PM_{10} silně koreloval se všemi analyzovanými organickými sloučeninami (především s anhydridy monosacharidů a PAU) převážně v Brně ($R = 0,71 - 0,92$), což dokazuje spalování organického materiálu a dopravu jako hlavní emisní zdroje v Brně. Korelační koeficienty mezi organickými sloučeninami a PM_{10} byly v Košeticích nižší ($R = 0,22 - 0,66$).



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

ZÁVĚR

Nejvyšší koncentrace byly nalezeny pro anhydridy monosacharidů a pryskyřičné kyseliny, které pocházejí ze spalování biomasy (dřeva). Dalšími identifikovanými emisními zdroji byla doprava (hopany, sterany, alkany a PAU) a spalování uhlí (hopany, PAU). Průměrné hmotnostní koncentrace PM₁ byly v Košetících nižší než v Brně, zatímco průměrné hmotnostní koncentrace organických sloučenin byly na obou lokalitách téměř shodné (PAU, alkany, sterany, pryskyřičné kyseliny) nebo naopak v Košetících vyšší (hopany, sacharidy, anhydridy monosacharidů). Vzhledem k tomu, že všechny skupiny analyzovaných organických sloučenin a markerů silně korelovaly s hmotnostními koncentracemi PM₁, je velmi obtížné specifikovat převažující emisní zdroj v Košetících a v Brně.

PODĚKOVÁNÍ

Tato práce byla podporována Grantovou agenturou České republiky P503/12/G147 a výzkumným záměrem Ústavu analytické chemie AV ČR, v. v. i., RVO:68081715. Poděkování také patří Milanu Váňovi a Adéle Holubové Šmejkalové (Český hydrometeorologický ústav) za odběry vzorků a obsluhu DHA-80 na observatoři v Košetících.

LITERATURA

- Brunekreef B., Holgate S. T., Air pollution and health, *Lancet*, 360, 1233-1242, (2002).
- Křůmal K., Mikuška P., Vojtěšek M., Večeřa Z., Seasonal variations of monosaccharide anhydrides in PM₁ and PM_{2.5} aerosol in urban areas, *Atmospheric Environment*, 44, 5148-5155, (2010).
- Křůmal K., Mikuška P., Večeřa Z., Využití organických markerů pro identifikaci zdrojů atmosférických aerosolů, *Chemické Listy*, 106, 95-103, (2012).
- Křůmal K., Mikuška P., Večeřa Z., Polycyclic aromatic hydrocarbons and hopanes in PM₁ aerosols in urban areas, *Atmospheric Environment*, 67, 27-37, (2013).
- Mikuška P., Křůmal K., Večeřa Z., Characterization of organic compounds in the PM_{2.5} aerosols in winter in an industrial urban area, *Atmospheric Environment*, 105, 97-108, (2015).

URBAN-RURAL PM_{2.5}/PM₁₀ RATIO COMPARISON

Tomasz OLSZOWSKI

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

Keywords: Air quality, Aerosol, Rural area, Urban area, PCA

INTRODUCTION

During the cold months of the year, anthropogenic activity leads to a considerable deterioration of air quality (Schwarz et al, 2016). This situation is particularly relevant for geographical the area of the former Eastern Bloc, where household heating is based on useful energy supply from outdated systems. This problem is however, not limited only to urban areas (Krynicka and Drzeniecka-Osiadacz, 2013; Mijić et al., 2010). In the areas of compact rural settlement, the ratio of solid fuels combustion in the total production of thermal energy is in the range from 70 to 95% (Olszowski, 2014). Unfortunately, papers discussing the results of research on air quality in rural areas are scarce (Nam et al., 2010).

Among the air pollutants, particulate matter (PM) has the greatest impact on the quality of the environment. This effect can be attributed to the large load and chemical properties of the emitted particles. The group of the most hazardous includes fine particles, formed by the particles of up to 2.5 micrometers in diameter (PM_{2.5}).

Due to the scarcity of reports into the condition of troposphere in the areas of Central and Eastern Europe (especially Poland) in the cold season, a study into the variability of the concentrations of PM_{2.5} and PM₁₀ was undertaken. The main objective of this study was to analyze the variability of the ambient particulates mass concentration in an area occupied by rural development. The objective of this study was to determine the ratio of the fine fraction in PM₁₀ and a comparison between air quality in the rural and urban areas.

The scope of a research project in this area involved the verification of a hypothesis regarding the equal ratios of PM_{2.5} in PM₁₀ in the areas with different areas of urban development. The hypothesis was verified for the conditions of high mass concentration occurrence and during the periods when it was absent. In addition, the study led to the substantiation of the hypothesis regarding the impact of meteorological parameters on the air quality in the areas of rural development.

EXPERIMENTAL SETUP

The registration of meteorological parameters and concentration of PM_{2.5} and PM₁₀ in the rural area were realised in the centre of village Kotórz Mały (Poland, 50° 43' 50" N; 18° 02' 36" E; 1025 inhabitants). The measurement point was located in direct neighborhood of compact rural building development area.

The objective of a comparison of two areas with different levels of urban development, the work applied data from a city measurement station managed by The Regional Inspectorate of Environmental Protection (REIP, 2017). The meteorological

data representative of an urban area and concentration of PM's were determined in provincial city of Opole (Poland, 50° 40' 13" N; 17° 55' 12" E, 122,000 inhabitants). The monitoring station was situated in the centre of the city, near low and high residential housing and commercial development. Measurement point was situated 12 km south-west from the observation point in Kotórz Mały.

Simultaneous 24-hour aspiration (for 35 consecutive days from 6th Jan to 10th Feb 2017) of the PM_{2.5} and PM₁₀ was carried out with PNS3D15 low-volume dust meters. The aspiration headers were installed 2 m above ground. The devices were located 5 meters apart. The PM separators were applied with Whatman QMA air filters with a diameter of 47mm. The procedure for estimating the aerosol mass concentration was conducted in accordance with guidelines of the European Standard (ES, 2014).

Hourly aspirations of aerosols in rural area were provided with using the DustTrak DRX 8533 Aerosol Monitor TSI®. The measurement procedure was realized by application of the guidelines given by the manufacturer (TSI, 2016). Hourly registrations were conducted only in January 2017.

To assess the meteorological conditions, two portable weather stations were used (Davis Vantage®). Values of main parameters (temperature (T), atmospheric pressure (P), relative humidity (RH), wind speed (W), precipitation (R) and duration of sunshine (S)) were collected with data-logger.

The relationships between variables were examined using Spearman correlation [10]. Significance level of 0.05 was adopted. Finally, the study used Principal Component Analysis (PCA).

RESULTS AND CONCLUSIONS

Table 1 contains a summary of data regarding selected meteorological parameters registered during the measurement campaign in rural area (n=140). During the examined period, the values of meteorological parameters registered in the weather station located in the city were statistically almost identical to the ones registered in the rural areas (*p-values* for the Mann-Whitey test: 0.11 (T); 0.09 (RH); 0.18 (W); 0.19 (P); 0.17 (R); and 0.44 (S)). The meteorological condition was determined by the occurrence of the high-pressure area with a center located in Russia (considerable insolation, windless weather, lack of precipitation – on average 23% of the winter period) and western recirculation (area associated with occurrence of rainfall, higher temperature, lack of insolation, low pressure, considerable movement of air masses).

Tab. 1: Meteorological parameters characterising the conditions during the observations.

	T [°C]	RH [%]	R [mm/h]	P [hPa]	Ws [m/s]	S [h]	PM_{2.5} [µg/m ³]	PM₁₀ [µg/m ³]
MIN	-12.2	59.1	0.00	978	0.00	0.00	8.00	11.0
MAX	11.7	97.4	14.0	1041	16.1	9.03	142	195
AVG	0.75	80.0	1.39	1018	3.06	2.33	31.9	44.6
SD	4.22	9.65	2.63	11.4	9.71	2.95	29.8	34.8

The mean value of the mass concentration of PM_{2.5} in the rural areas was at a similar level to the concentration of PM_{2.5} determined not only in Opole (32.4 µg/m³, $p = 0.21$), but also in the cities with the highest level of pollution in Poland. At the same time, these values considerably exceeded the mass concentrations measured in the rural areas in Central and Northern Europe (Rogula-Kozłowska et al., 2016). A statistically insignificant difference ($p = 0.38$) was also noted during the comparison of mean mass concentrations of PM₁₀ (in Opole, it was 46.2 µg/m³).

Figure 1 shows the values of the ratio of PM_{2.5} in PM₁₀ in the urban and rural areas for the entire range of the daily data (above), which arbitrarily confirm the condition involving smog occurrence (below), respectively.

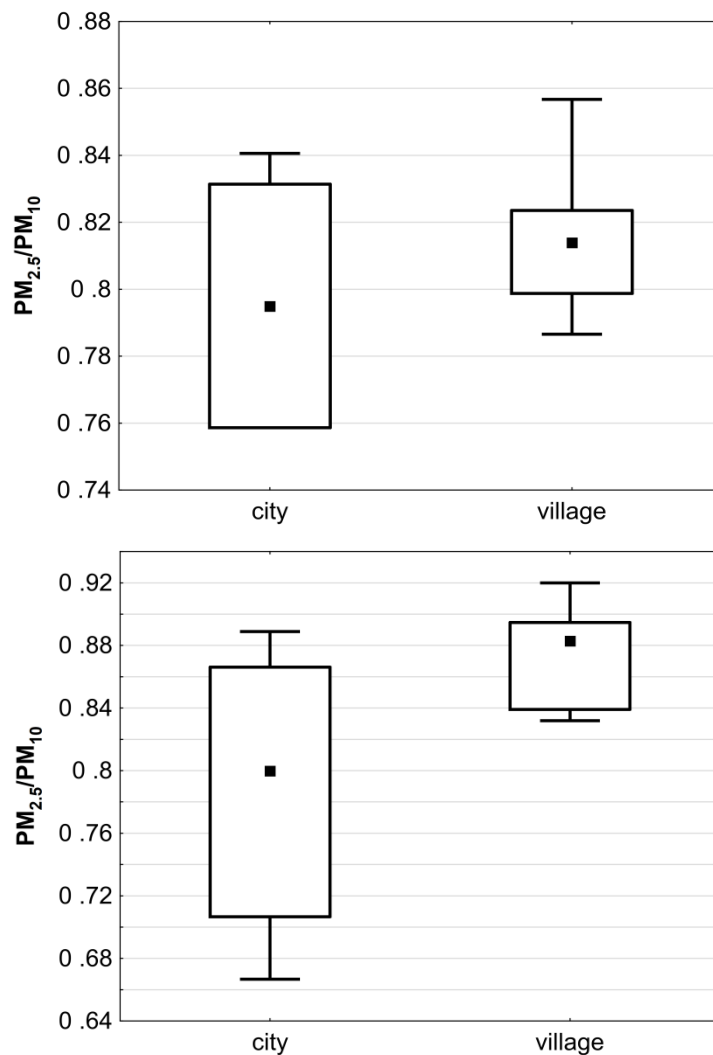


Fig 1. Contribution of PM_{2.5} to PM₁₀ (graph above- all number of observation, graph below – smog occurrence). Boxes show the range between the 25th and 75th percentiles. The whiskers extend from the edge of the box to the 5th and 95th percentiles of the data. The squares inside indicate median values.

Since the study reported here deals with mass concentrations of particulate matter in the air, the ratios registered in the two measurement spots are considered as very high. From the point of view of human health, the ratio of PM_{2.5} in PM₁₀ is unacceptable. In both cases, the location of the median can suggest that the higher ratio of the fine

fraction can be noted in the rural area. The value of the probability excluded this hypothesis for comparison with the data in Fig. 1 (left) ($p = 0.46$).

The phenomenon of a local concentration of particulate matter in the ambient air is very adverse. This fact is particularly attributable to the most hazardous smog component formed by fine ambient particulate matter. The results demonstrate that the human exposition in the ambient air to the most adverse aerosanitary conditions is associated with the considerably greater hazard in the rural areas. In this case, the mean ratio of $PM_{2.5}$ in PM_{10} is nearly 10% greater and is statistically distinct from the ratio that was measured for the urban air ($p = 0.03$).

The occurrence of the smog phenomenon is correlated with the increase of the respirable aerosol fraction in the suspended PM. The analysis of the 24-hour concentration of the fractions of the particulate matter demonstrates that during the episodes of smog, the ratio of $PM_{2.5}/PM_{10}$ was above >0.85 . For the mean daily mass concentrations of PM_{10} smaller than $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$, the mean value of this ratio was equal to 0.79.

The scope of the experiment also involved the verification of the variability of the mass concentrations of the examined aerosol fractions over 60-minute intervals. The test took two weeks, including 6 days accompanied by the occurrence of a permanent temperature inversion accompanied by occurrence of smog phenomenon. Both gravimetric tests (24 hours) as well as optical ones (1 hour) demonstrate that enhanced by an anticyclone, the three-day period of temperature inversion occurrence caused a situation in which local air immission levels did not meet the standards required for the protection of human health. The results in Fig 3 illustrate the data derived from 36 subsequent hourly observations with regard to the parameters, which define the quality of the troposphere in the rural areas. The selected period illustrates the impact of the temperature inversion (accompanying smog, from hour 1 to 25-26 during the observation) as well as the impact of the variability of the most relevant weather parameters.

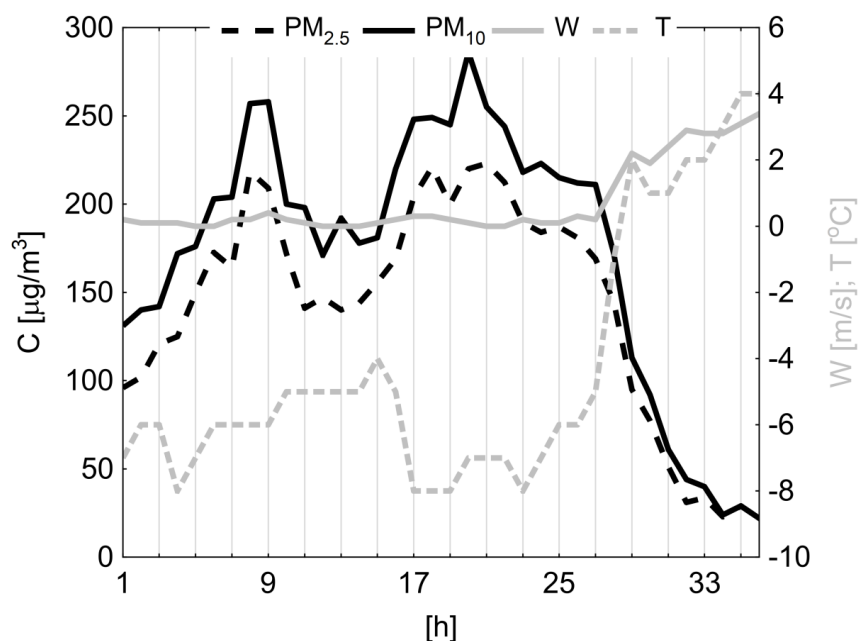


Fig 2. Variability of selected parameters in time during and after the occurrence of temperature inversion.

The results of the Spearman correlation between the PM's mass concentration measured at village and the remaining registered meteorological data let to provide the PCA. The results of the experiment reflect the relevance of the principal components in the explanation of the relevance of the input factors (per cent in the variability in the database). The Keiser criterion was used as the principal test of the selection of the relevance parameters, which meant that the factors investigated had an eigenvalue of >1. The selection of the factors was also supported by the Cattell scree test. The relations between the primary and experimental principal components are presented in a graphical form in Fig. 3.

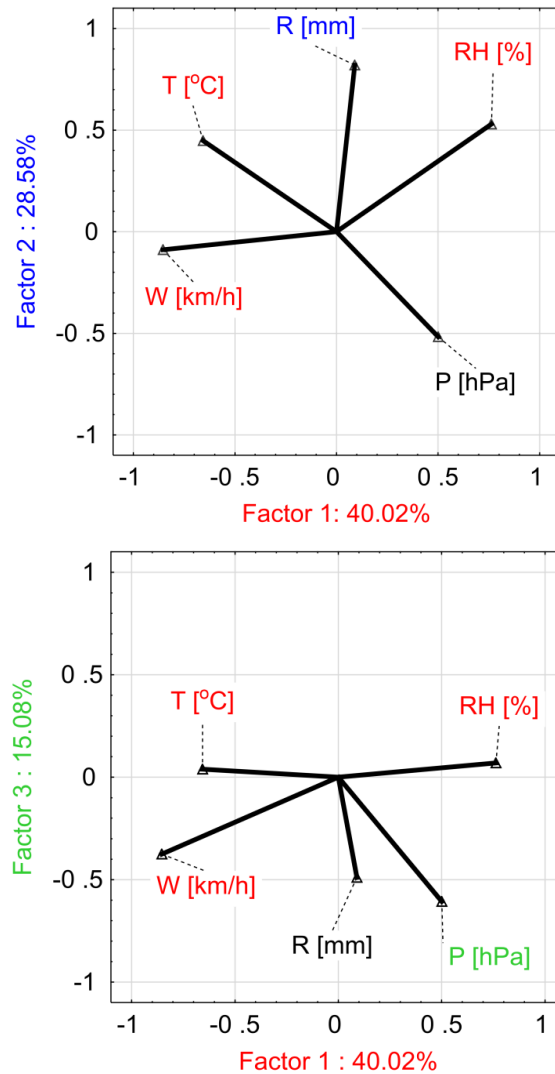


Fig. 3. The PCA results. Configuration of examined variables in the realm of factors 1-2 (above) and 1-3 (below).

The Principal Component Analysis has successfully extracted three principal components which illustrate the influence of meteorological parameters on PM_{2.5} and PM₁₀ mass concentration. In the analyzed case, three of the principal components had a decisive role. Cumulative percentage of variation explained by three components reach almost 84%.

The conducted research demonstrated that throughout the winter season, the ground-level troposphere in the rural areas is considerably enriched by particulate

matter emission and the values of the mass concentration of PMs does not statistically differ from the levels recorded in the urban areas. The values of the daily and hourly mass concentration of PM_{2.5} and PM₁₀ are very improper. The ratio of the fine particles in the particulate matter suspended in the air, whose hazard to human health is known to be high, is greater in the rural areas than in the cities for the case of the occurrence of smog which is boosted by the temperature inversion phenomenon. The analysis of the main components revealed that the meteorological factors play a critical role on the ambient air quality. In the cold season, the control of air quality is performed by the temperature, which determines the level of pollution (mainly due to human habits). An increase of this parameter leads to the smaller utilization of the domestic boilers. The occurrence of the advection and precipitation as a result of the changes in atmospheric pressure leads to the local dilution of particulate matter in the ground-level zone even in the areas characterized by the considerable emission of pollution of anthropogenic origin.

It seems, that the results cannot be supra-local dimension. But they can find confirmation of areas with similar characteristics of emission and climatic-meteorological conditions. At the local scale, the results of the experiment show that it is necessary to replace old heating systems with new ones that do not generate significant amounts of dust.

ACKNOWLEDGEMENT

This work was supported by private initiative.

REFERENCES

- Schwarz J., Cusack M, Karban J. et al. PM_{2.5} chemical composition at a rural background site in Central Europe, including correlation and air mass back trajectory analysis, *Atmos Res* 176-177, 108-120, (2016).
- Krynicka J, Drzeniecka-Osiadacz A., Analysis of Variability in PM₁₀ Concentration in the Wrocław Agglomeration, *Pol J Environ Stud* 22 (4), 1091-1099, (2013).
- Mijić Z., Stojić A., Perisić M., Rajsić, Tasić S, Radenković M., Joksić J., Seasonal variability and source apportionment of metals in the atmospheric deposition in Belgrade *Atmos Environ* 44, 3630-3637, (2010).
- Olszowski T., The concentration of PM₁₀ in a rural area during episodes of tropospheric inversion occurring in the cool months, *Proscince* 1, 387-392, (2014).
- Nam K.M., Selin N.E., Reilly J.M., Paltsev S., Measuring welfare loss caused by air pollution in Europe: ACGE analysis. *Energy Policy* 38, 2059-5071, (2010).
- RIEP. Regional Inspectorate of Environmental Protection. Opole city monitoring station on-line data at: <http://www.opole.pios.gov.pl:81>, (2017).
- ES. European Standard with dust mass concentration measurement procedure No. EN 12341:2014., (2014).
- TSI. Technical description of DustTrak monitors available at: www.tsi.com, (2016).
- Rogula-Kozłowska W., Majewski G., Błaszczak B. et al. Origin-Oriented Elemental Profile of Fine Ambient Particulate Matter in Central European Suburban Conditions, *Int J Environ Res Public Health* 13(7), 715, (2016).

STANOVENÍ ANORGANICKÝCH ANIONTŮ V OVZDUŠÍ POMOCÍ MODERNIZOVANÉHO AEROSOLOVÉHO VZORKOVAČE

Lukáš ČAPKA, Pavel MIKUŠKA, Zbyněk VEČEŘA

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

Klíčová slova: Vzorkovač CGU/ACTJU, On-line analýza, Atmosférický aerosol

SUMMARY

Combination of original ACTJU sampler with water-based condensation growth unit (CGU) located upstream of the ACTJU allows quantitative sampling of aerosol particles down to a few nm in diameter. The ACTJU effluent is permanently sucked out from the sampler and online analysed for particulate water-soluble species by ion chromatography.

ÚVOD

Atmosférické aerosoly patří spolu s přízemním ozónem a oxidem dusičitým k nejdůležitějším polutantům v ovzduší. V současné době je ke stanovení chemického složení aerosolů využíván především záchyt aerosolů na filtr a následná off-line analýza. Nevýhodou tohoto postupu je ovšem poměrně dlouhá doba vzorkování a s tím související integrální informace v dlouhém časovém úseku. Tyto nedostatky řeší použití on-line analýzy s kontinuálním aerosolovým vzorkovačem (Aerosol Counterflow Two Jets Unit, ACTJU). Nevýhodou aktuální verze vzorkovače je postupně klesající účinnost zachytu pro částice menší než 300 nm (Mikuška a Večeřa, 2005). Cílem této práce byl vývoj analytické metody pro on-line stanovení ve vodě rozpustných sloučenin v aerosolu.

METODY MĚŘENÍ

Městský aerosol (PM_{2.5}) byl kontinuálně vzorkován do vody ve vzorkovači ACTJU s předřazenou kondenzační jednotkou (CGU), anorganické anionty byly stanoveny v ACTJU effluentu pomocí iontové chromatografie. Vzorkování probíhalo ve dnech 12. – 21. července 2017 na balkónu Ústavu analytické chemie AVČR v Brně. Venkovní vzduch byl nejprve nasáván přes cyklon odstraňující částice větší než 2,5 μm (URG) a následně přes anulární difúzní denuder pro odstranění plynných složek (Mikuška a kol., 2012) do nové verze vzorkovače CGU/ACTJU (Mikuška a kol., 2017). Výstup ze vzorkovače CGU/ACTJU byl připojen k pístové pumpě (AXP, Dionex, USA) se dvěma paralelně připojenými prekoncentračními kolonami (2 × 50 mm, Dionex IonPac™ AC15, Thermo Scientific, USA) přes 10-cestný dávkovací ventil a následně k iontovému chromatografu (ICS-2100, Dionex, USA) se separační kolonou (2 × 250 mm, Dionex IonPac™ AS11-HC, Thermo Scientific, USA) a předkolonou (2 × 50 mm, Dionex IonPac™ AG11-HC, Thermo Scientific, USA). Vzorky ACTJU effluentu byly odebírány v hodinových intervalech na prekoncentrační kolonu, přičemž ve stejném čase probíhala eluce z druhé

prekoncentrační kolony s následnou separací a analýzou aniontů na iontovém chromatografu. Paralelně byly PM_{2.5} aerosoly vzorkovány v 24-hodinovém intervalu na filtry (47 mm, porozita 1 μm, Zefluor) pro porovnání účinnosti metody.

VÝSLEDKY A DISKUSE

Vylepšená verze vzorkovače CGU/ACTJU umožňuje kvantitativní záchyt ultrajemné a jemné frakce atmosférického aerosolu až do velikosti částic cca 10 nm. Funkčnost systému byla ověřena při 10 denní analýze anorganických aniontů v městském aerosolu v Brně. Mezi sledované analyty byly vybrány fluoridy, chloridy, dusitany, dusičnany, sírany a fosforečnany. Pomocí vyvinuté on-line metody s iontovou chromatografií jako analytickou koncovkou byly v jednodinových intervalech analyzovány vzorky městského aerosolu s limity detekce aniontů 0,12–24,2 ng/m³.

Kvantitativní účinnost záchytu částic v CGU/ACTJU vzorkovači byla ověřena pomocí paralelního vzorkování standardního aerosolu na filtry, přičemž byl potvrzen kvantitativní záchyt aerosolů v CGU/ACTJU.

ZÁVĚRY

Nově vyvinutý vzorkovač CGU/ACTJU umožňuje kvantitativně vzorkovat částice aerosolu až do velikosti několika nanometrů. Vyvinutá on-line technika zároveň může sloužit jako vhodná monitorovací metoda ke sledování změn koncentrací ve vodě rozpustných sloučenin přítomných v aerosol.

PODĚKOVÁNÍ

Tato práce byla podporována Grantovou agenturou České republiky, č. projektu P503/14/25558S, P503/12/G147 a výzkumným záměrem Ústavu analytické chemie AV ČR, v.v.i., č. RVO: 68081715.

LITERATURA

- Mikuška, P., Večeřa, Z., Aerosol Counterflow Two-Jets Unit for continuous measurement of the soluble fraction of atmospheric aerosols, *Anal. Chem.* 77, 5534-5541, (2005).
- Mikuška P., Večeřa Z., Bartošíková A., Maenhaut W., Annular diffusion denuder for simultaneous removal of gaseous organic compounds and air oxidants during sampling of carbonaceous aerosols, *Anal. Chim. Acta* 714, 68-75 (2012).
- Mikuška P., Čapka L., Večeřa Z., Improved Aerosol Counterflow Two-Jets Unit sampler for analysis of fine and ultrafine aerosols, *Anal. Chim. Acta* – odesláno do tisku, (2017).

STANOVENÍ LEVOGLUKOSANU A DEHYDROABIETOVÉ KYSELINY V MĚSTSKÉM AEROSOLU

Pavel COUFALÍK¹, Richard ČMELÍK, Kamil KŘŮMAL¹, Lukáš ČAPKA¹, Pavel MIKUŠKA¹

¹ Ústav analytické chemie, AV ČR, Brno, Česká republika
coufalik@iach.cz

Klíčová slova: Levoglukosan, Dehydroabietová kyselina, Vzorkovač CGU/ACTJU

SUMMARY

The analytical method involving aerosol sampling into water, quantitative pre-concentration of levoglucosan and dehydroabietic acid, and their determination by LC-MS was developed in this work. The results were in agreement with an independent determination of both analytes by GC-MS. The method was verified by the analysis of generated standard aerosol and during eight-day campaign in winter season.

ÚVOD

Rezidenční oblasti jsou často zatíženy vysokými koncentracemi aerosolu z lokálních zdrojů spalování. Pro identifikaci zdrojů aerosolu lze sledovat koncentrace tzv. organických markerů, přičemž nejvyšších koncentrací dosahují levoglukosan (LVG), marker spalování biomasy, a dehydroabietová kyselina (DAA), marker spalování měkkého dřeva. Cílem této práce byl vývoj analytické metody pro stanovení těchto markerů v aerosolu pomocí LC-MS s využitím přímého vzorkování aerosolu do vody.

METODY MĚŘENÍ

Stanovení LVG a DAA v aerosolu bylo provedeno po záchytu aerosolu (PM_{2.5}) do vody v kontinuálním vzorkovači aerosolů (Aerosol Counter-flow Two Jets Unit, ACTJU). Celá aparatura se skládá se z cyklonu (URG) odstraňující částice s aerodynamickým průměrem větším než 2,5 μm, anulárního difúzního denuderu (Mikuška a kol., 2012), nové verze vzorkovače ACTJU (Mikuška a Večeřa, 2005), před nímž je předřazena kondenzační růstová trubice (Condensation Growth Unit, CGU) (Mikuška a kol., 2017) a frakčního kolektoru pro automatický odběr vzorků (Čapka a kol., 2017). Paralelní odběr aerosolu PM_{2.5} na křemenné filtry (47 mm, Whatman) umožnil referenční analýzu vzorků. Aerosol byl vzorkován v Brně během zimní kampaně (28. 11. – 6. 12. 2016). Koncentrace obou analytů byly stanoveny z koncentrátu, který byl odebírán on-line z CGU/ACTJU a vzorkován ve dvouhodinových intervalech pomocí frakčního kolektoru, tj. 12 vzorků denně. Vyvinutá metoda pro zakoncentrování obou analytů zahrnuje prekoncentraci DAA pomocí extrakce pevnou fází (SPE, C18) a následné zkoncentrování LVG na vakuové odparce. Ke stanovení analytů pomocí LC-MS byl použit kapalinový chromatograf (Agilent 1100 Series, USA) s hmotnostním spektrometrem (Bruker Daltonics Esquire, Německo). Pro separaci LVG byla použita kolona Prevail Carbohydrate ES (Grace, USA), ke stanovení DAA kolona XTerra MS C18 (Waters, USA). Referenční analýza LVG a DAA v aerosolu vzorkovaném na křemenné filtry byla provedena pomocí GC-MS (Agilent 7890-A/5975C, USA) s kapilární kolonou HP5-MS (Agilent, USA) (Křůmal a kol., 2010; Mikuška a kol., 2015).

VÝSLEDKY A DISKUSE

Pro prekoncentraci obou analytů byla testována SPE pomocí komerčních i připravovaných kolonek. Prekoncentrace LVG pomocí SPE vykazovala relativně nízkou účinnost. Nejvyšší účinnost záchytu byla prokázána pro aktivní uhlí Silcarbon K300 (Německo), nicméně extrakční výtěžek byl nedostatečný pro analýzu reálných vzorků. Pro prekoncentraci LVG byla nakonec použita vakuová odparka. DAA měla nejvyšší afinitu k sorbentu C18, nejvyšší účinnost vykazovala kolona Discovery DSC-18 (Supelco). Vyvinutá analytická metoda zahrnující vzorkování aerosolu pomocí CGU/ACTJU, prekoncentraci analytů a jejich stanovení pomocí LC-MS měla limit detekce pro LVG 28 ng m^{-3} , limit detekce DAA činil $5,5 \text{ ng m}^{-3}$. Porovnání výsledků vzorkování LVG a DAA pomocí vzorkovače CGU/ACTJU s referenční metodou odběru na křemenné filtry potvrdilo kvantitativní záchyt aerosolů v CGU/ACTJU. Vzorkování aerosolu během zimního období prokázalo trend nárůstu koncentrací LVG i DAA v pozdním odpoledni, korelaci koncentrací LVG a DAA, jakož i denní výkyvy koncentrací obou analytů v závislosti na teplotě vzduchu.

ZÁVĚRY

Vzorkovač CGU/ACTJU umožňuje kvantitativní záchyt levoglukosanu a dehydroabietové kyseliny v aerosolu do vody. Vyvinutá analytická metoda zahrnující prekoncentraci sledovaných analytů a jejich stanovení pomocí LC-MS představuje vhodnou alternativu ke vzorkování aerosolu na filtry, zejména kvůli možnosti sledování změn koncentrací látek v aerosolu s vyšším časovým rozlišením, menší spotřebě chemikálií a minimálním nákladům na vzorkování.

PODĚKOVÁNÍ

Tato práce byla podporována Grantovou agenturou České republiky, č. projektů P503/14/25558S a P503/12/G147, a výzkumným záměrem Ústavu analytické chemie AV ČR, v.v.i., č. RVO: 68081715.

LITERATURA

- Čapka, L., Mikuška, P., Šesták, J., Užitiný vzor 30849, Multiaplikační zařízení pro vzorkování a dávkování kapalných vzorků, (2017).
- Křůmal, K., Mikuška, P., Vojtěšek, M., Večeřa, Z., Seasonal variations of monosaccharide anhydrides in PM_1 and $\text{PM}_{2.5}$ aerosol in urban areas, *Atmos. Environ.* 44, 5148-5155, (2010).
- Mikuška, P., Večeřa, Z., Aerosol Counterflow Two-Jets Unit for continuous measurement of the soluble fraction of atmospheric aerosols, *Anal. Chem.* 77, 5534-5541, (2005).
- Mikuška, P., Večeřa, Z., Bartošíková, A., Maenhaut, W., Annular diffusion denuder for simultaneous removal of gaseous organic compounds and air oxidants during sampling of carbonaceous aerosols, *Anal. Chim. Acta* 714, 68-75 (2012).
- Mikuška, P., Křůmal, K., Večeřa, Z., Characterization of organic compounds in the $\text{PM}_{2.5}$ aerosols in winter in an industrial urban area, *Atmos. Environ.* 105, 97-108 (2015).
- Mikuška, P., Čapka, L., Večeřa, Z., Improved Aerosol Counterflow Two-Jets Unit sampler for analysis of fine and ultrafine aerosols, *Anal. Chim. Acta* – odesláno do tisku

POROVNÁNÍ CHEMICKÉHO SLOŽENÍ A ZDROJŮ PM_{2.5} NA VENKOVSKÉ POZAĎOVÉ STANICI

Petra POKORNÁ¹, Jaroslav SCHWARZ¹, Radovan KREJČÍ², Erik SWIETLICKI³, Vladimír HAVRÁNEK⁴, Vladimír ŽDÍMAL¹

¹Ústav chemických procesů, AV ČR, Praha, Česká republika,
pokornap@icpf.cas.cz

²Department of Environmental Science and Analytical Chemistry, Stockholm University,
Stockholm, Sweden

³Departement of Nuclear Physics, Lund University, Lund, Sweden

⁴Ústav jaderné fyziky, AV ČR, Řež u Prahy, Česká republika

Klíčová slova: Atmosférický aerosol, Prvkové a iontové složení, Identifikace zdrojů,
Positive Matrix Factorization, Dálkový transport

SUMMARY

The objective of this study is to compare the PM_{2.5} chemical composition and sources at a rural background site in Central Europe between the years 1993/1994/1995 and 2009/2010. Chemical analysis of PM_{2.5} for 29/26 elements by PIXE and water-soluble inorganic ions by IC (2009/2010) was performed. The Positive Matrix Factorization (PMF) was applied to the chemical composition of PM_{2.5} to identify its sources. The results of chemical analysis and source apportionment have been compared. The decrease in time of almost all elements concentrations especially the metals regulated by the EU Directive are evident. The median ratios show significant improvement in levels of analysed elements in PM_{2.5}. Slight increase of K levels points to rise in the residential wood combustion. The apportioned sources in the years 1993/94/95 were brown coal combustion, oil combustion, dust – long-range transport, re-suspended dust/soil and black coal combustion. The industrial combustion of brown/black coal and oil of the regional origin dominated. The six factors in the years 2009/2010 were assigned as sulphate, nitrate, residential heating, industry, re-suspended dust, sea salt + dust/soil – LRT. The secondary sulphate from coal combustion and residential biomass burning of the local origin dominated.

ÚVOD

V této práci prezentovaná data chemického složení PM_{2.5} z první poloviny 90. let jsou základem k hodnocení legislativních opatření a ekonomického vývoje na kvalitu ovzduší v České republice v průběhu posledních dvou dekad. Cílem práce je porovnání chemického složení a zdrojů PM_{2.5} na venkovské pozad'ové stanici, stanovených v letech 2009/2010, se situací v letech 1993/1994/1995.

METODY MĚŘENÍ

Odběr 24 hodinových vzorků PM_{2.5} probíhal na Národní atmosferické observatoři Košetice od prosince 1993 do ledna 1995 a od října 2009 do října 2010 pomocí předimpaktoru a impaktoru (Swietlicki and Krejci 1996; nízkoobjemový impaktor

Leckel) na Nucleopore polycarbonátové filtry (25 mm v průměru, 0.4 μm velikost pórů) a TEFLO filtry (Pall, 47 mm v průměru, 3 μm velikost pórů). Filtry z let 2009/2010 byly před a po expozici zváženy na mikrovahách (Sartorius M5P) při relativní vlhkosti 30% – 40% a teplotě 20 °C – 25 °C. Vzorčky PM_{2.5} byly analyzovány na prvkové složení (PIXE; Swietlicki and Krejci, 1996) a vzorky z let 2009/2010 také na iontové složení (IC; Schwarz et al., 2016). Paralelně s odběrovou kampaní byly na stanici měřeny meteorologické parametry a sledovány koncentrace As, Pb, Cd, Ni v PM₁₀ (od roku 1998).

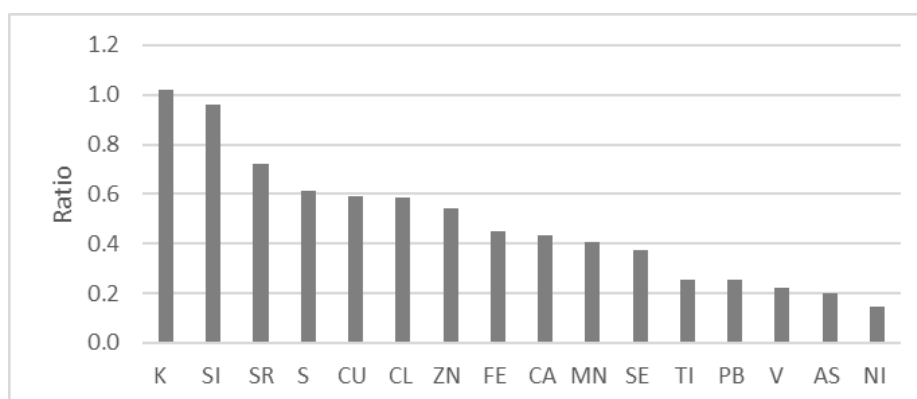
Za účelem vyšetření dálkového transportu znečištění byly počítány zpětné trajektorie vzdušných mas pomocí modelu HYSPLIT 4 (Draxler a Hess, 2003).

K získání chemických profilů zdrojů a jejich příspěvku k PM_{2.5} byl použit model Positive Matrix Factorization (EPA PMF 5.0). K přípravě vstupních matic byl následován postup popsán ve studii Polissar a kol. (1998). Výsledná vstupní matice měla 320 řad a 20 sloupců (1993/1994/1995), a 365 řad a 21 sloupců (2009/2010). K následnému zpracování výstupů z modelu byl použit program R Openair Package (Carslaw a Ropkins, 2012) a metoda Potential Source Contribution Function (PSCF; Cheng a kol., 1993).

VÝSLEDKY A DISKUSE

Měřicí kampaně (leden–leden 1994/1995 a říjen–říjen 2009/2010) charakterizovala průměrná roční teplota 8.1°C ($\pm 8.3^\circ\text{C}$), rychlost větru 2.0 ms⁻¹ (± 2.4 ms⁻¹) s převládajícím západním prouděním a relativní vlhkostí 77.3% ($\pm 17.3\%$), a teplota 8.3°C ($\pm 8.5^\circ\text{C}$), rychlost větru 3.0 ms⁻¹ (± 1.7 ms⁻¹) s převládajícím západním prouděním a relativní vlhkostí 79.2% ($\pm 15.6\%$). Roční průměrné koncentrace PM_{2.5} (13.6 ± 8.8 $\mu\text{g m}^{-3}$) naměřené v rámci kampaně 2009/2010 byly ve shodě s koncentracemi (15.3 ± 3.6 $\mu\text{g m}^{-3}$) naměřenými na stanici monitorovací sítě ČHMÚ. Vzhledem k podobnosti místních meteorologických podmínek naměřených po dobu obou kampaní bylo provedeno porovnání výsledků chemického složení a zdrojů PM_{2.5}.

Pokles koncentrací téměř všech prvků za sledované období je zřejmý. Poměr mediánů vykazuje snížení koncentrací prvků v PM_{2.5} a to především Pb, V, As and Ni (Obr. 1). Navzdory snížení míry znečištění díky opatřením k naplnění emisních limitů především u velkých stacionárních zdrojů (průmysl a výroba elektrické energie), hodnoty koncentrací K naopak mírně vzrostly (Obr. 1).



Obr. 1: Poměr mediánů koncentrací analyzovaných prvků v PM_{2.5} odebrané na stanici Košetice v let 1994/1995 and 2009/2010.

Silná korelace mezi V a Ni (r_s 0.72) v letech 1993/94/95 ukazuje na spalování topného oleje/ropy/nafty jako dominantního zdroje V a Ni (Moreno a kol., 2010) ve srovnání s lety 2009/2010 (r_s 0.28). Vliv zdrojů spalujících uhlí na sledované lokalitě je v letech 1993/94/95 zřejmý ze silné korelace mezi Se a As (r_s 0.75) oproti slabé korelaci (r_s 0.32) v letech 2009/2010), a také střední korelaci Ga and Ge (r_s 0.57), prvků typických pro spalování černého uhlí (Clarke, 1993; Xu a kol., 2003; Nalbandian, 2012). Slabá korelace mezi As a Zn (r_s 0.20) v letech 1993/94/95 poukazuje na As emitovaný spíše ze spalování uhlí než zpracování polymetalických rud (Camm a kol., 2003; Pirrie a kol., 2003; Costagliola a kol., 2004). V období 2009/2010 střední korelace As a Zn (r_s 0.49) spíše odpovídá produkci As z těžkého průmyslu. V letech 1993/94/95 vykazují prvky produkované při spalování uhlí (K/Se, K/Ga, K/Ge) slabou až střední korelaci (r_s 0.60, 0.45, a 0.21). Oproti tomu v letech 2009/2010 korelace mezi K a Se je zanedbatelná (r_s 0.09), ale korelace mezi K a K⁺ tracersy spalování biomasy (Kleeman a kol., 1999; Watson a kol., 2001) je silná (r_s 0.96).

V analyzovaných vzorcích byly detekovány epizody vysokých koncentrací prvků, iontů a hmoty PM_{2.5}. Oba datové soubory, s a bez episod vysokých koncentrací, byly modelovány pomocí PMF bez významných rozdílů ve výsledku. Z tohoto důvodu a k získání celkové představě o zdrojích PM_{2.5} na venkovské pozadové lokalitě jsou prezentovány výsledky bez epizody vysokých koncentrací. Z celkového počtu 320 vzorků (1993/94/95) bylo z modelované matice vyřazeno 9 % vzorků a z 365 vzorků (2009/2010) vyřazeno 4 % vzorků.

Pro odhad optimálního počtu faktorů byl model testován pro 3 až 8 faktorů. Počet faktorů byl vybrán na základě vyhodnocení parametrů poskytnutých modelem s přihlédnutím k uvažovaným místním zdrojům. Výsledkem modelu bylo pět faktorů pro období let 1993/94/95 a 6 faktorů pro období let 2009/2010. Pět faktorů pro období let 1993/94/95 bylo určeno jako spalování hnědého uhlí, spalování topného oleje/ropy/nafty, prach z dálkového transportu, resuspendovaný prach/půda a spalování černého uhlí. Pro období let 2009/2010 byly určeny faktory sírany, dusičnany, domácí spalování, průmysl, resuspendovaný prach a smíšený faktor mořský aerosol a prach z dálkového transportu.

ZÁVĚRY

Mírný nárůst koncentrací K odpovídá nárůstu spotřeby biomasy k domácímu vytápění. Změna sezónních trendů koncentrací K, Zn, Pb, Cu a částečně S odráží změnu hlavních zdrojů emitujících tyto prvky. Použití PMF na data prvkového a iontového složení ukazují na změnu podílu zdrojů na PM_{2.5}. Hlavní zdroje, industriální zdroje regionálního původu, spalující uhlí/olej/ropu/naftu v devadesátých letech byly nahrazeny lokálními topeništi spalujícími uhlí/biomasu. Klesající trend koncentrací prvků v PM_{2.5} a podíl zdrojů na PM_{2.5} v průběhu 25 let potvrdil pozitivní dopad legislativních regulací především u velkých a středních stacionárních zdrojů, a ekonomický vývoj jako zavedení nových technologií, změna palivové základny a obměna vozového parku spolu se zákazem používání olovnatého benzínu.

PODĚKOVÁNÍ

Studie byly podpořena MŠMT z prostředků účelové podpory OP VVV v rámci projektu ACTRIS-CZ RI (CZ.02.1.01/0.0/0.0/16_013/0001315).

LITERATURA

- Camm, G.S., Butcher, A.R., Pirrie, D., Hughes, P.K., Glass, H.J. Secondary mineral phase associated with a historic arsenic calciner identified using automated scanning electron microscopy; a pilot study from Cornwall, UK. *Minerals Engineering* 16, 1269–1277, (2003).
- Carslaw D.C., Ropkins. K. Openair R package for air quality data analysis Environ. Model. Soft, (2012).
- Cheng, M.D., Hopke, P. K., Zeng, Y. *Journal of Geophysical Research* 98, 16839–16849.
- Clarke L.B., 1993. The fate of trace elements during coal combustion and gasification: an overview. *Fuel* 72, 731–735, (1993).
- Constagliola, P. Benvenuti, M., Benvenuti, M.G., Innocenti, A., Mascaro, L., Paolieri, M., Rossato, L., Tanelli, G. Arsenic distribution in th quaternary sediments of the median valley of the Pecora stream (Grosseto, Italy). 2nd International Conference on Prevention, Assessment, Rehabilitation and Development of Brownfield Sites. Jun 14-16, 2004, Siena, Italy, (2004).
- Draxler, R.R, Hess, G. NOAA Tech Memo, ERL, ARL-224, (2004).
- Kleeman, M.J., Schauer, J., Cass, G.R. Size and composition distribution of fine particulate matter emitted from wood burning, meat charbroiling and cigarettes. *Science of the Total Environment* 33, 3516–3523, (1999).
- Moreno, T., Querol, X., Alastuey, A., de la Rosa, J., Sánchez de la Campa, A.M., Minguillón, M.C., Pandolfi, M., González-Castanedo, Y., Monfort, E., Gibbons, W. Variations in vanadium, nickel and lanthanoid element concentrations in urban air. *Science of the Total Environment* 408, 4569–4579, (2010).
- Nalbandian, H. Trace element emissions from coal. IEA Clean Coal Centre ISBN 978-92-9029-523-5, (2012).
- Pirrie, D., Power, M.R., Rollinson, G., Camm, G.S., Hughes, S.H., Butcher, A.R., Hughes, P. The spatial distribution and sources of arsenic, copper, tin and within the surface sediments of the Fall Estuary, Cornwall, UK. *Sedimentology* 50, 579–595, (2003).
- Polissar, A.V., Hopke, P.K., Paatero, P., Malm, W.C., Sisler, J.F. Atmospheric aerosol over Alaska 2. Elemental composition and sources. *Journal Geophysical Research* 103, 19045–19057, (1998).
- Schwarz, J., Cusack, M., Karban, J., Chalupníčková, E., Havránek, V., Smolík, J., Ždímal, V. PM_{2.5} chemical composition at a rural background site in central Europe, including correlation and air mass back trajectory analysis. *Atmospheric Research* 176–177, 108–120, (2016).
- Swietlicki, E., Krejci, R. Source characterisation of the central European atmospheric aerosol using multivariate statistical methods. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research* 109/110, 519-525, (1996).
- Watson, J.G., Chow, J.C., Houck, J.E. PM_{2.5} chemical source profiles for vehicle exhaust, vegetative burning, geological material, and coal burning in northwestern Colorado during 1995. *Chemosphere* 43, 1141–1151, (2001).
- Xu, M., Yan, R., Zheng, C., Qiao, Y., Han, J., Sheng, C. Status of trace element emission in a coal combustion process: a review. *Fuel Processing Technology* 85, 215–237, (2003).

SEASONAL, WEEKLY AND DIURNAL VARIABILITY OF ELEMENTAL AND ORGANIC CARBON AT A RURAL BACKGROUND SITE IN CENTRAL EUROPE, A FOUR YEARS OF MEASUREMENT

Saliou MBENGUE¹, Michal FUSEK², Jaroslav SCHWARZ³, Petr VODIČKA³, Adéla HOLUBOVÁ ŠMEJKALOVÁ^{1,3,4,5}, Ivan HOLOUBEK^{1,6}

¹CzechGlobe - Global Change Research Institute CAS, Brno, 603 00, Czech Republic, mbengue.s@czechglobe.cz,

²Faculty of Electrical Engineering and Communication, Brno University of Technology, Brno, 61600, Czech Republic,

³Institute of Chemical Process Fundamentals CAS, Prague, CZ-180 00, Czech Republic,

⁴Czech Hydrometeorological Institute, Košetice Observatory, Košetice, 394 22, Czech Republic,

⁵Institute for Environmental Studies, Faculty of Science, Charles University, Prague, 128 01, Czech Republic

⁶Research Centre for Toxic Compounds in the Environment, Masaryk University, Brno, 625 00, Czech Republic,

Keywords: Elemental – Organic Carbon, OC/EC ratio, Variability, Air masses origin, Rural background site.

INTRODUCTION

Atmospheric organic (OC) and elemental (EC) carbon play an important role in atmospheric chemistry, climate change and public health. There have been relatively few studies dealing with EC and OC in rural background sites which are less influenced by urban and industrial emissions. Nevertheless, measurements at background areas are important for understanding the transport and transformation characteristics of anthropogenic air pollutants, and their effects on various aspects of regional and global environment changes. This work is one of the rare studies using a semi-continuous measurement technique to focus on long-term (4 years) measurements of EC and OC at regional background site in Europe. It focuses on the factors or phenomena influencing both diurnal and weekly variability of EC and OC concentrations during various seasons at rural background area.

EXPERIMENTAL SETUP

The EC and OC in fine aerosols (PM_{2.5}: smaller than 2.5 μm) were measured at Košetice National Atmospheric Observatory (49°35'N, 15°05'E), central Czech Republic. Ground based measurements were performed from March 2013 to December 2016 using a field Semi-Continuous OCEC Aerosol Analyzer (Sunset Laboratory Inc., USA). A total of about six thousand samples were collected for an interval time of 4 hours (2:00, 6:00, 10:00, 14:00, 18:00 and 22:00, UTC) including 20 min of OC/EC thermo-optical analysis according to the shorten EUSAAR-2 protocol (Cavalli et al., 2010).

The OC/EC ratio has been examined for indication of possible sources and contribution from SOC total carbon in the PM_{2.5} has been estimated using the EC tracer

method. To investigate the influence of different air masses from distant sources on aerosol composition, 96-h backward trajectories cluster analysis of air masses arriving at 10 m above ground level (AGL) were calculated using the HYSPLIT_4 model (Rolph et al., 2017).

RESULTS AND CONCLUSIONS

The variation of EC and OC concentrations and OC/EC ratio was compared for different seasons and day of the week. During our observation, concentrations of EC and OC were higher in winter (0.83 ± 0.67 and $3.33 \pm 2.28 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, respectively) and lower in summer (0.34 ± 0.18 and $2.30 \pm 1.15 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, respectively). Inversely, OC/EC ratio, with relatively high mean value (5.1 ± 2.6) as expected for rural background area, was higher in summer in comparison to the other seasons (Figure 2).

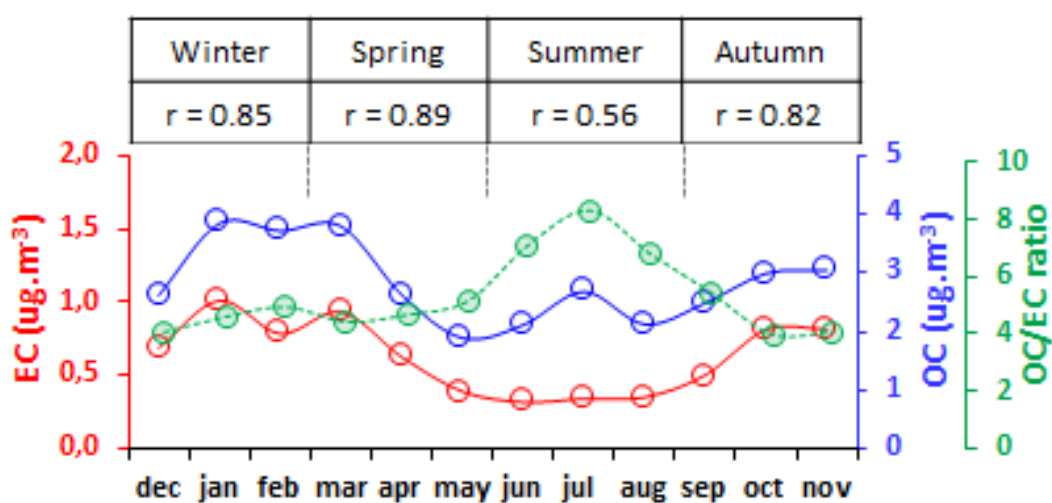


Fig. 1: Monthly and seasonal variation of EC and OC means concentrations and OC/EC ratio and their Pearson's correlation coefficient (r) for each season.

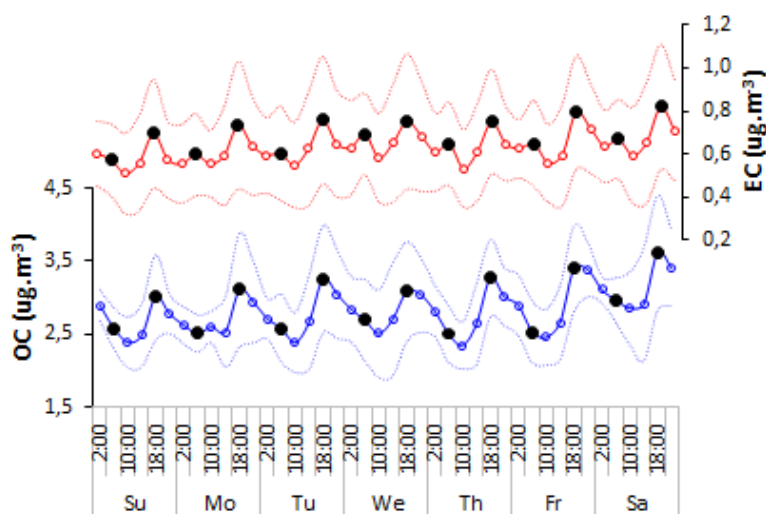


Fig. 2: Mean weekly cycle and diurnal variation of OC and EC concentrations. Black dots: morning (6:00 - 10:00): and evening (18:00 - 22:00) rush hour.

The diurnal variation of EC and OC is less pronounced in summer compared to other seasons (winter, spring and autumn). During working days, a morning (between 6:00

and 10:00) and an evening (between 18:00 and 22:00) peaks were observed for EC while for OC, only the evening peak appeared (Figure 2). The EC and OC levels seem to be relatively lower on Sunday compared to the rest of the week when concentrations are $14 \pm 7\%$ and $11 \pm 6\%$ higher for EC and OC, respectively. This lower concentrations on Sunday could be caused by the reduced emissions from human activity during weekends. High concentrations of EC and OC on Saturday could be due to the influence of emitted pollutants from the previous working days.

A weaker correlation were observed between EC and OC in summer ($r = 0.56$) suggesting additional sources and/or transport processes different than those controlling mainly their concentrations during other seasons ($r > 0.80$). During summer, elevated OC/EC ratio and the higher correlation between OC and O_3 formation confirm an increasing contribution of OC from SOC (Zhang et al., 2012, Chen et al., 2017), estimated at least to $49 \pm 16 \%$ of total carbon in the $PM_{2.5}$ collected during this season.

A total of 457 Backward trajectories analysis are calculated during periods of higher EC and OC concentrations (2.21 ± 1.11 and $8.44 \pm 2.20 \text{ ug.m}^{-3}$, respectively) and classified into several groups according to their potential origin (Figure 3). The air mass groups are divided into local and regional air masses (clusters 1,3 and 4) and long-range transport (clusters 2, 5, 6 and 7). This cluster analysis shows that the background area is mainly impacted by continental air masses recirculating over the Central Europe (about 60%). However, episodes of long-range transport may contribute to increased levels of carbonaceous aerosols.

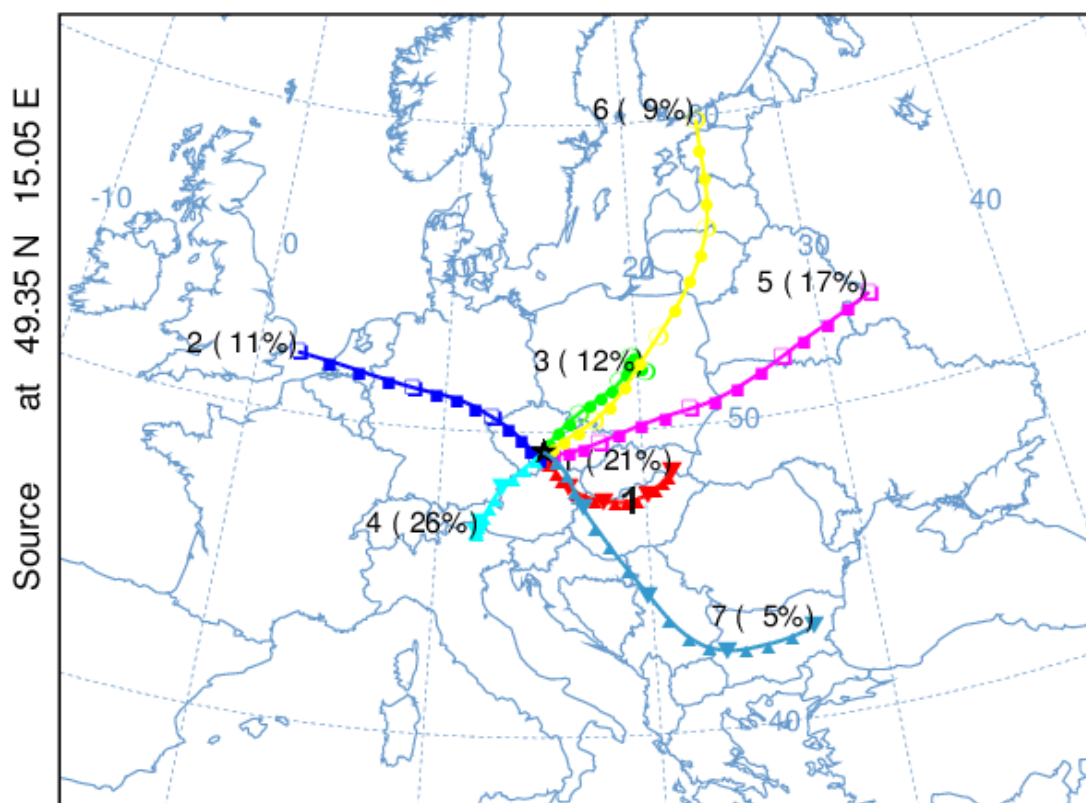


Fig. 3: HYSPLIT 96 air mass back-trajectory clusters during episodes of high EC-OC concentrations and their contributions (%) to the total spatial variance in percentage.

In summary, seasonal, diurnal and weekly variations of EC and OC concentrations and OC/EC ratio were observed during our long term survey that could be related to the variability in term of sources (residential heating, traffic), transport characteristic and meteorological conditions. This study shows that emitted pollutants during workdays

could be predominantly accumulated above the region. Interestingly, this phenomenon could influence concentrations of carbonaceous aerosols of the rural background area during some prolonged time of the weekend.

ACKNOWLEDGEMENT

This work has received funding from the European Union's Horizon 2020 research and innovation program under grant agreement No. 654109, and from the project for support of national research infrastructure ACTRIS – participation of the Czech Republic (ACTRIS-CZ - LM2015037) supported by the Ministry of Education, Youth and Sports of CR within the National Sustainability Program I (NPU I), grant number LO1415“. The authors gratefully acknowledge the NOAA Air Resources Laboratory (ARL) for the provision of the HYSPLIT transport and dispersion model and/or READY website (<http://www.ready.noaa.gov>) used in this publication. The authors are also grateful to Alice Dvorská, Ph.D. for initiating of this work project.

REFERENCES

- Cavalli, F., Alastuey, A., Areskoug, H., Ceburnis, D., Cech, J., Genberg, J., Harrison, R.M., Jaffrezo, J.L., Kiss, G., Laj, P., Mihalopoulos, N., Perez, N., Quincey, P., Schwarz, J., Sellegri, K., Spindler, G., Swietlicki, E., Theodosi, C., Yttri, K.E., Aas, W., Putaud, J.P. A European aerosol phenomenology -4: Harmonized concentrations of carbonaceous aerosol at 10 regional background sites across Europe. *Atmospheric Environment* 144, 133-145, (2016).
- Chen, D., Cui, H., Zhao, Y., Yin, L., Lu, Y., Wang, Q. A two-year study of carbonaceous aerosols in ambient PM_{2.5} at a regional background site for western Yangtze River Delta, China. *Atmospheric Research* 183, 351-361, (2017).
- Rolph, G., Stein, A., Stunder, B. Real-time Environmental Applications and Display sYstem: READY. *Environmental Modelling & Software* 95, 210-228, (2017).
- Zhang, R., Tao, J., Ho, K.F., Shen, Z., Wang, G., Cao, J., Liu, S., Zhang, L., Lee, S.C. Characterization of Atmospheric Organic and Elemental Carbon of PM_{2.5} in a Typical Semi-Arid Area of Northeastern China. *Aerosol and Air Quality Research* 12, 792-802, (2012).

VÝSLEDKY MĚŘENÍ Z LETU C016 V RÁMCI KURZU STANCO, PROJECT EUFAR

Adéla HOLUBOVÁ ŠMEJKALOVÁ^{1,2}

¹ Český hydrometeorologický ústav, Observatoř Košetice, Česká Republika
adela.holubova@chmi.cz

² Ústav životního prostředí, Přírodovědecká fakulta UK, Praha

Klíčová slova: Letové měření, Atmosférický aerosol, Celkový počet částic

SUMMARY

Training course STANCO held 26th of June to 4th of July in Cambridge offered opportunity to participate in research flight on board aircraft BAe-146-301. Atmospheric species were measured during three hours long flight over England. Main object of flight was to detect London pollutant plume, and its spatial and temporal distribution. This abstract is mainly focused on aerosol particles measurement. Total aerosol number concentrations were measured by CPC and OPC. Highest aerosol number concentrations over 30,000 #/ccm were recorded during run number 5 in height 800 m a. s. l.

ÚVOD

Znečištění ovzduší je stále aktuální problém, jež působí nejen na klima ale i na lidské zdraví (EEA, 2016). V současnosti jsme schopni měřit látky znečišťující atmosféru mnoha způsoby zahrnujícími celou škálu měření při zemi, na věžích, v letadlech či satelitech (O'Shea 2014). Jedna ze jmenovaných platforem, letová měření, umožňují měřit šíření znečištění od zdroje na velké horizontální vzdálenosti a sledovat jeho závislost na nadmořské výšce. Vzdělávací kurz STANCO (School and Training on Aircraft New techniques for Atmospheric Composition Observation) pořádaný v rámci projektu EUFAR 2 (European Facility for Airborne Research in Environmental and Geo-sciences) poskytuje možnost účastnit se výzkumného letu ve speciálně upraveném letadle BAe - 146. Letadlo je vybaveno analyzátory pro měření plynných látek (např. NO_x, O₃, CO, CH₄, CO₂, VOC), aerosolových částic a meteorologických parametrů. Tento příspěvek se soustředí na výsledky měření charakteristik aerosolových částic z letu C016 realizovaného 3. července 2017 v okolí Londýna.

PARAMETRY LETU

K letovému měření bylo využito speciálně upravené výzkumné letadlo BAe-146-301 provozované skupinou FAAM (Facility for Airborne Atmospheric Measurements). Letadlo slouží pouze k vědeckým účelům a krom měřicího vybavení pojme maximálně 18 osob. Letadlo může letět ve výškovém rozpětí 15–10668 m, rychlostí až 108 m/s. Návrh letové trasy podléhá mnoha omezením, vyplívajících jak z polohy letišť v okolí Londýna, tak i vojenských objektů v regionu. Cíl výzkumného letu byl identifikovat nejvyšší koncentrace znečišťujících látek a směry jejich šíření od Londýna. Schéma trasy je zobrazeno na obrázku č. 1. Let je rozdělen na několik částí: a) let ve stejné letové

hladině, b) let v profilu kdy se měří změna koncentrací s výškou (zelené ovály) a c) let v několika úsecích nad stejnou lokalitou (žlutý obdelník), každý úsek má jinou letovou hladinu. Výchozím (i konečným) bodem bylo letiště Cranfield (sídlo FAAM), dále byla trasa vedena SZ směrem k pobřeží Severního moře. Nad mořem bylo provedeno 6 úsekových měření přibližně v SJ a opačném směru. Po ukončení úsekového měření let pokračoval podél jižního pobřeží na západ. Let C016 trval téměř 3 a půl hodiny od 10:48 do 14:15 UTC.



Obr. 1: Trasa letu C016, červená čára značí letovou trasu, zelené ovály označují části letu ve výškovém profilu, žlutý obdelník ohraničuje část úsekového měření v různých letových hladinách.

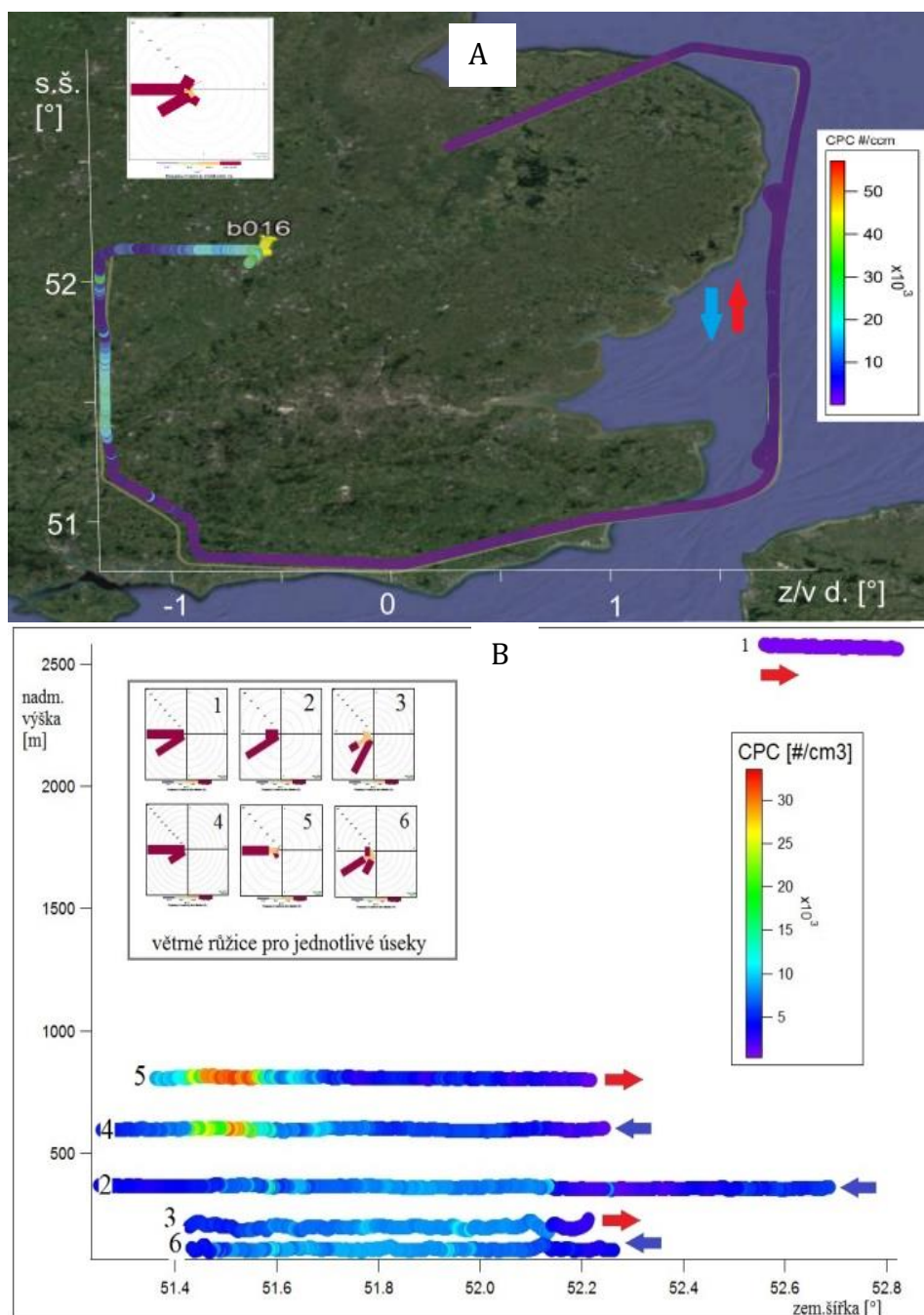
METODY MĚŘENÍ

Krom instrumentace určené pro vzorkování plyných látek, byly k dispozici během letu C016 i přístroje pro měření vlastností aerosolových částic. Na palubě byl umístěn kondenzační čítač částic CPC (Condensation Particle Counter, TSI-3786) měřící celkovou početní koncentraci částic od velikosti 2,5 nm, s frekvencí měření 1 s. Dále optický čítač částic OPC (Grimm 1.1090) s rozsahem měření 250 nm – 32 μ m, s frekvencí měření 6 s. Kontinuální měření koeficientu rozptylu světla na částicích bylo zajištěno Integroujícím Nephelometrem (TSI 3563), měřícím dopředný i zpětný rozptyl na 3 vlnových délkách (450, 550 a 700 nm) s frekvencí 1 s. Vzorkování aerosolů probíhalo téměř isokineticky, odběrovým zařízením LTI (low turbulence inlet).

VÝSLEDKY

Vzhledem k předpovědi západního směru větru byla pro sledování rozptylu znečišťujících látek z města Londýn zvolena trasa s úsekovými měřeními nad pobřežím Severního moře (Obr. 2a). Obr. 2b detailně zobrazuje celkové počty částic měřené přístrojem CPC v úsecích č. 1–6. V úsecích č. 2, 3 a 6 (ve výškách pod 500 m) lze identifikovat oblast mezi 51,6° a 52,1° z. š., kde celkový počet částic kolísá kolem hodnoty 10 000 částic na cm³. V této oblasti byly naměřeny i zvýšené koncentrace

plynných látek NO_x a CO. Kromě znečištění roztylujícího se směrem od Londýna, je původcem zvýšených koncentrací i lodní doprava. Nejvyšší počet částic byl zaznamenán ve výškách 600 a 800 m n. m. (úseky č. 4 a 5) v oblasti mezi 51,4° a 51,6° z. š. Nad hladinou 500 m n. m. dochází ke změně směru větru z JZ a JJZ (pod 500 m n. m.) na Z (Obr. 2b). Jelikož se vysoké hodnoty celkového počtu částic měřené CPC neshodují a maximy měřenými OPC (měřící rozsah 250 nm – 32 μm), lze tento zvýšený počet částic přisuzovat částicím s velikostí pod 250 nm.



Obr. 2: Celkové koncentrace částic měřené CPC v závislosti na zeměpisné šířce a délce v průběhu celého letu C016(a), celkové koncentrace částic v jednotlivých úsecích v závislosti na zeměpisné šířce a nadmořské výšce (b). Červené a modré šipky ukazují směr letu, čísla označují jednotlivé letové úseky, pro každý úsek je v šedém rámečku uvedena větrná růžice.

PODĚKOVÁNÍ

Výzkum vedoucí k dosažení výsledků získal finanční podporu z projektu EUFAR (European Facility for Airborne Research in Environmental and Geo-sciences), projekt FP7/2014-2018, v rámci grantové smlouvy č. 312609. Autorka by ráda poděkovala za spolupráci všem účastníkům a lektorům kurzu STANCO a spolupracujícímu týmu FAAM.

LITERATURA

- EEA, 2016. Air quality in Europe — 2016 report. Report 28/2016. Copenhagen: EEA. [online]. [cit. 20. 9. 2017]. Dostupné z WWW: <https://www.eea.europa.eu/publications/air-quality-in-europe-2016>
- O'Shea, S. J., Allen, G., Fleming, Z. L., Bauguitte, S. J.-B., Percival, C. J., Gallagher, M. W., Lee, J., Helfter, C., and Nemitz, E., Area fluxes of carbon dioxide, methane, and carbon monoxide derived from airborne measurements around Greater London: A case study during summer 2012, *J. Geophys. Res. Atmos.*, 119, 4940–4952, doi:10.1002/2013JD021269. (2014).

SEZÓNŇNÍ POROVNÁNÍ TĚKAVOSTI ATMOSFÉRICKÉHO AEROSOLU NA POZAĎOVÉ STANICI KOŠETICE

L. Kubelová^{1,2}, P.Vodička¹, O. Makeš^{1,2}, N. Zíková¹, J. Ondráček¹, J. Schwarz¹ a V. Ždímal¹

¹Laboratoř chemie a fyziky aerosolů, Ústav chemických procesů AV ČR, v. v. i.

²Ústav pro životní prostředí, Přírodovědecká fakulta, Univerzita Karlova

Klíčová slova: Atmosférický aerosol, Fyzikální a chemické vlastnosti aerosolu, Termodenudér, Těkavost

ÚVOD

Těkavost atmosférického aerosolu je důležitou veličinou, neboť nám dává informace o zdroji, životnosti a způsobu odstranění částic z atmosféry. Přesný popis těkavosti aerosolu je také důležitý pro modelování kondenzace částečně těkavých sloučenin a také umožňuje lepší identifikaci zdrojů aerosolu (Wu et al., 2009). Nicméně, naše znalosti problematiky těkavosti atmosférických organických aerosolů a s tím souvisejících procesů jsou stále značně omezené. (Han et al., 2016).

METODY MĚŘENÍ

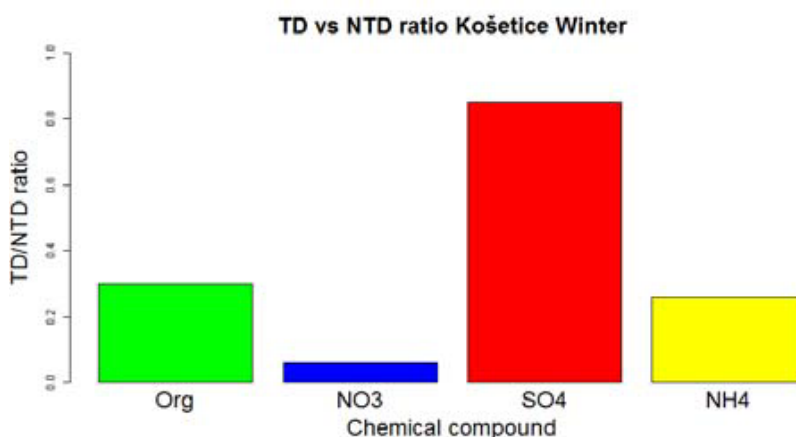
V průběhu léta (17.6.2014-11.8.2014) a zimy (9.1.2014-13.3.2014) jsme uspořádali měřicí kampaně na pozad'ové stanici Košetice (49°34' N, 15°05' E). Vzorkovaný aerosol byl za inletem rozdělen do dvou větví, první termodenudovaná (TD) a druhá nedenuovaná (NTD). Následoval čtyř cestný ventil, který přepínal každých 10 minut mezi skenovací třídič pohyblivosti částic (TSI SMPS 3936) a aerosolovým hmotnostním spektrometrem (c-ToF-AMS, Aerodyne). Všechny tři komory termodenudéry (Aerodyne) (Huffman et al., 2009) byly vyhřívány na 140°C. Toto byla první měření na venkovské stanici v České republice, která byla provedena s využitím aerosolového hmotnostního spektrometru. Současně jsme také prováděli semi-online analýzy organického a elementárního uhlíku (field OC/EC analyser, Sunset) a 24 hodinové odběry na filtry (sequential low volume sampler, Leckel).

VÝSLEDKY, DISKUZE, ZÁVĚR

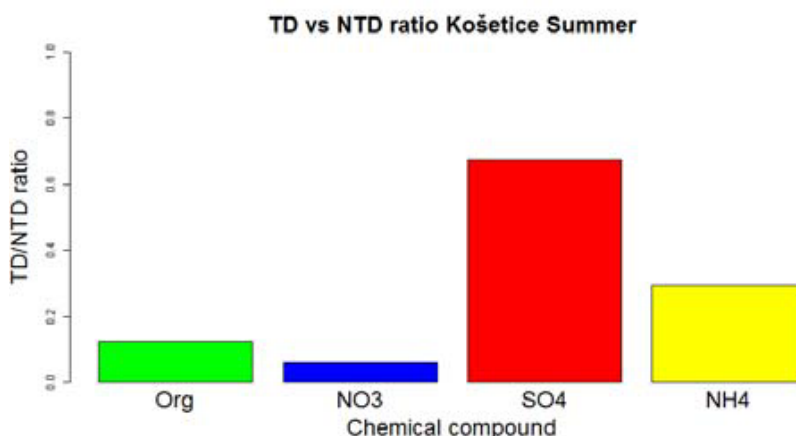
V této práci jsme se zaměřili primárně na rozdíly mezi denudovanými a nedenuovanými vzorky. Poměr hmoty TD ku NTD pro chemické sloučeniny je ukázán na Obr 1 a Obr. 2. Největší sezónní proměnlivost byla pozorována u organické hmoty (poměr TD/NTD: léto 0.12; zima 0.3). To může být překvapivé, neboť to naznačuje, že zimní vzorek ovlivněný domácím vytápěním byl méně těkavý než letní vzorek, který byl ovlivněn zvýšenou biogenní aktivitou a vyšším slunečním zářením.

Data z obou kampaní byla rozdělena do klastrů podle tvaru a původu zpětných trajektorií jejich vzdušných mas. Pro každý klaster jsme provedli analýzu poměrů koncentrací TD/NTD pro chemické sloučeniny a také pro vybrané organické hmoty m/z. Navíc díky vysokému časovému rozlišení (1 min.) AMS dat můžeme detailně studovat

denní cykly a soustředit se na maxima koncentrací typických markerů jednotlivých zdrojů znečištění.



Obr. 1: Poměr denudovaných a nedenuovaných hmotnostních koncentrací jednotlivých chemických sloučenin měřených pomocí AMS během zimní kampaně v Košetících.



Obr. 2: Poměr denudovaných a nedenuovaných hmotnostních koncentrací jednotlivých chemických sloučenin měřených pomocí AMS během letní kampaně v Košetících.

PODĚKOVÁNÍ

Tento projekt byl financován z programu EU Horizon 2020 Research and Innovation Programme under Grant Agreement No. 654109, dále Grantovou agenturou České republiky z projektu č. CSF P209/11/1342 a také Ministerstvem školství, mládeže a tělovýchovy projektem č. LM2015037.

LITERATURA

- Han, Z.; Xie, Z.; Wang, G.; Zhang, R.; Tao, J. *Atmos. Environ.* 124, 186–198, (2016).
Huffman, J. A.; Docherty, K. S.; Mohr, C.; Cubison, M. J.; Ulbrich, I. M.; Ziemann, P. J. Onasch, T. B.; Jimenez, J. L. *Environ. Sci. Technol.* 43 (14), 5351–5357, (2009).
Wu, Z., Poulain, L., Wehner, B., Wiedensohler, A., Herrmann, H. J. *Aerosol Sci.* 40, 603–612, (2009).

REGIONAL AIR POLLUTION TRANSPORT AND ITS INFLUENCE TO POLLUTION HOTSPOT IN THE CZECH REPUBLIC

Jana Kozáková^{1,2}, Petr Vodička¹, Petra Pokorná^{1,2}, Lucie Ondráčková¹, Jakub Ondráček¹, Jan Hovorka², Kamil Křůmal³, Pavel Mikuška³, Pavel Moravec¹, Jaroslav Schwarz¹

¹Institute of Chemical Process Fundamentals of the CAS, v.v.i., Laboratory of Aerosols Chemistry and Physics, Rozvojová 135, Prague 165 02, Czech Republic

²Charles University, Faculty of Science, Institute for Environmental Studies, Benátská 2, Prague 128 01, Czech Republic; kozakova@icpf.cas.cz

³Institute of Analytical Chemistry of the CAS, v.v.i., Veverří 97, 602 00 Brno, Czech Rep.

Keywords: Chemical composition, PM₁, PM₁₀, Urban aerosol

INTRODUCTION

Upper Silesian Industrial Region (USIR) represents large area with enormous concentration of industry and poor air quality. Dominant part of USIR is located in the Polish Silesian Province and small part in Moravian-Silesian Region in the Czech Republic where one of the European air pollution hotspots is the city Ostrava (Pokorná et al., 2015). Elevated air pollution level has been associated with cardiovascular and respiratory diseases in adults and children and other health consequences (WHO, 2013).

The aim of the study was to find out the local effect and the regional air pollution transport effect on the air quality of the Ostrava Radvanice district, the problematic air pollution hot spot.

EXPERIMENTAL SETUP

Sampling sites were located at urban industrial site Ostrava-Radvanice a Bartovice and suburban site Ostrava-Plesná in the winter period 6.2.2014-6.3.2014.

24h mass concentrations of PM₁₀ and PM₁ were determined and size resolved mass concentrations of atmospheric aerosol (AA) were measured by cascade impactors. Chemical analyses of PM₁₀, PM₁, and size resolved AA were performed. Meteorological parameters from nearest monitoring stations were used to determine the association between air pollution level and meteorological situation.

RESULTS AND CONCLUSIONS

Higher average mass concentrations of PM and chemical species were measured in Radvanice than in Plesná, except NO₃⁻, SO₄²⁻, and NH₄⁺, in both PM fractions. Na⁺ and Ca²⁺ in PM₁ were four times higher and Ca²⁺ and Mg²⁺ in PM₁₀ even fifth times higher in Radvanice than in Plesná (Table 1). It suggests that Radvanice site was influenced by a close industrial zone (IZ) located in the southwest (SW) direction from measurement station.

To investigate the influence of the IZ in Radvanice, ratios between mass concentrations measured in Plesná and Radvanice were calculated (Figure 1) during SW and northeast (NE) wind directions (WDs). During SW WD mass concentrations were higher in Radvanice than in Plesná and thus the influence of the IZ was evident. This

finding was also confirmed by increased mass concentrations of specific chemical species which are generally produce by the industrial sources. The effect of the regional air pollution transport was evident in Plesná during NE WD when the mass concentrations of the most of species were increased.

Tab. 1: Average 24h mass concentrations and STD for selected species.

(µg.m ⁻³)	Radvanice		Plesná	
	PM ₁	PM ₁₀	PM ₁	PM ₁₀
PM	29.4±9.2	55.0±18.0	28.8±15.5	39.6±22.4
OC	11.3±8.5	14.6±13.6	7.0±4.3	9.7±6.6
EC	2.1±1.8	3.3±3.6	2.3±1.3	2.5±1.6
NO ₃ ⁻	2.2±1.0	4.1±1.9	3.1±1.3	4.6±2.0
SO ₄ ²⁻	2.3±1.1	4.3±2.4	3.2±2.0	4.6±3.2
NH ₄ ⁺	1.5±0.7	2.1±1.4	2.3±1.2	3.0±1.8
(ng.m ⁻³)				
Ca ²⁺	66±43	780±554	15±9	155±123
Na ⁺	267±222	468±180	61±66	212±118
Mg ²⁺	6±8	123±103	2±1	27±16
Fe	261±262	-	83±95	-

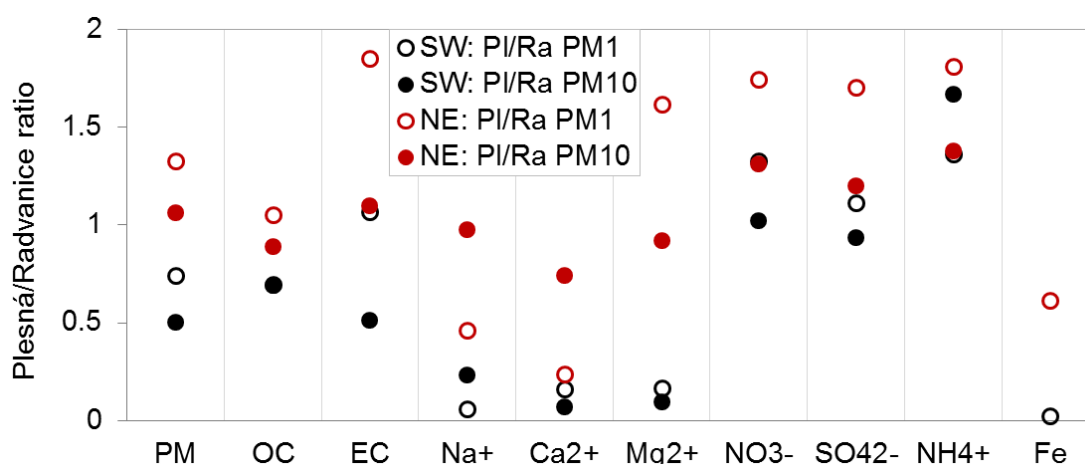


Fig. 1: Ratios between mass concentrations at Plesná and Radvanice sites.

ACKNOWLEDGEMENT

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

REFERENCES

- Pokorná, P., Hovorka, J., Klán, M., Hopke, P.K., Source Apportionment of Size Resolved Particulate Matter at a European Air Pollution Hot Spot, *Sci. Total Environ.*, 502, 172–183, (2015).
- WHO, 2013. Review of Evidence on Health Aspects of Air Pollution – REVIHAAP Project, WHO.

NÍZKONÁKLADOVÁ DETEKCE NANOČÁSTIC POMOCÍ KOUŘOVÉHO HLÁSIČE IONIZAČNÍHO TYPU

Michal VOJTÍŠEK, Martin PECHOUT, Jitka SIKOROVÁ, Jan TOPINKA

Ústav experimentální medicíny AV ČR, Praha
michal.vojtisek@fs.cvut.cz

Klíčová slova: Nanočástice, Měření, Průmyslová hygiena, Ionizační komora

SUMMARY

The study addresses the need for simple, low-cost detectors of excess concentrations of nanoparticles in the air. A modified ionization-type smoke detector, commonly used in fire protection, is evaluated and proposed as a candidate for practical, low-cost detection of nanoparticles in both indoor and outdoor air. Published studies suggest that instruments based on modified ionization-type detectors can have achievable detection limits for nanoparticles on the order of 10^5 #/cm³ or 1 ug/m³, with some improvement likely to be possible. These detection limits roughly correspond to elevated concentrations due to proximity of motor vehicles, cooking, or similar common sources.

ÚVOD

Nanomateriály (o alespoň jednom rozměru menším než 100 nm) a zejména nanočástice (zpravidla volně definovány jako částice o „průměru“ menším než 100 nm, bez jednoznačné definice o jaký průměr se jedná) v ovzduší mohou představovat podstatné riziko pro lidské zdraví, mimo jiné i proto, že v časovém měřítku evoluce jsou problémem poměrně novým – jsou převážně antropogenního původu - a lidský organismus není proti nim vybaven účinnými obrannými mechanismy. Vdechnuté nanočástice, zejména o velikosti do několika desítek nm, mají poměrně vysokou pravděpodobnost záchytu v plicních sklípcích (Alföldy, 2009) a mohou pronikat do krevního oběhu (Nemmar et al., 2002; Pillay et al., 2015). Významným zdrojem nanočástic jsou například spalovací motory, díky kterým jsou koncentrace nanočástic ve venkovním ovzduší výrazně vyšší zejména podél frekventovaných dopravních tahů. V poslední době ale nabývají na významu i různé druhy průmyslově vyráběných nanočástic, které se mohou vyskytovat v pracovním i venkovním prostředí (Kuhlbusch et al., 2011).

PRAKTICKÉ METODY MĚŘENÍ NANOČÁSTIC

Lidské smysly mají jen omezené schopnosti nanočástice detekovat – zejména ty menší jsou výrazně menší než vlnová délka viditelného světla, a proto okem prakticky neviditelné. Vzniká proto potřeba pokud ne přímo kvantifikace, pak alespoň orientačního zjištění koncentrací nanočástic v ovzduší. Dosud nejrozšířenější měřítko

částic, jejich celková hmotnost, má jen omezenou vypovídací hodnotu, protože v přítomnosti větších částic mohou nanočástice představovat jen zlomek celkové hmoty částic, jako je tomu například u aerosolu v městském prostředí. Rovněž tak měření pomocí rozptylu světla, využívané v kouřových detektorech a nízkonákladových ručních přístrojích, má rozumnou odezvu teprve u částic o průměru několika set nanometrů, tj. srovnatelném s délkou viditelného světla.

Nepočítáme-li pokročilé spektrometry a klasifikátory částic a další výzkumné přístroje, pro „běžné“ online měření nanočástic přicházejí v úvahu dvě základní metody detekce: kondeznační čítače, založené na zvětšení částice na opticky detekovatelnou velikost, a přístroje pracující na principu elektrického náboje. Přenosné přístroje pracující na obou principech úspěšně detekovaly, alespoň za příznivých podmínek, početní koncentrace nanočástic s nejistotou cca 30% (Asbach et al., 2012). Protože průměrná hustota elektrického náboje částice vzrůstá úměrně spíše první než jakékoli jiné celé mocnině jejího průměru (Wiedensohler & Fissan, 1991), přístroje pracující na principu difúzního nabíjení částic a jejich následné detekce byly upraveny pro měření celkového povrchu částic zachyceného v plicích (LDSA, Lung Deposited Surface Area) (Fissan et al., 2007), který je maticovým součinem pravděpodobnosti záchytu částice v plicích, která je pro nanočástice nad 10 nm úměrná velmi přibližně jejich průměru, a koncentrace částic.

POTENCIÁL IONIZAČNÍHO KOUŘOVÉHO HLÁSIČE

Tato studie se zabývá využitím kouřového hlásiče ionizačního typu pro alespoň orientační detekci nanočástic v ovzduší. Tyto hlásiče obsahují velmi malý radioaktivní zdroj alfa částic (^{241}Am , zpravidla 3-30 kBq), který v nejbližším okolí (řádově centimetr) ionizuje vzduch v ionizační komoře, ve které mezi elektrodami prochází malý ionizační proud, jehož velikost je sledována. Částice nacházející se v ionizační komoře tyto ionty pohlcují, a dochází proto k poklesu ionizačního proudu úměrně náboji předaném částicím. Detektor je alespoň v některých zemích běžně prodáván pro detekci malých částic vznikajících spalováním. Kromě toho byl upravený ionizační detektor v kombinaci s optickým snímačem již dříve navrhován k měření kvality ovzduší v rozvojových zemích. Litton a kol. (2004) navrhli, že kombinací upravených hlásičů na principu ionizační komory a rozptylu světla je možné určit střední velikost částice, a tím i měřit hmotnostní koncentrace, což ověřili experimentálně na různých koncentracích částic o průměru 150-500 nm za konstantní teploty, vlhkosti a tlaku. Kalkulovaný detekční limit se pro 150 nm částice blížil 20 ug/m^3 .

ODEZVA IONIZAČNÍ KOMORY

Odezva ionizačního kouřového hlásiče, vloženého do plastové trubice, kterou protékal vzorek výfukových plynů vznětového motoru, byla úměrná sumě průměrů částic (celkové „déle“ částic) dle mobility v elektrickém poli (Vojtíšek 2011). Několik ionizačních hlásičů upravených pro průběžné vzorkování a online měření dodaných prvním autorem bylo testováno v rámci Evropského metrologického výzkumného programu v úkolu zaměřeném na nové metody měření částic ve výfukových plynech vznětových motorů, a bylo zjištěno, že jak přístroje na bázi měření elektrického náboje částic, tak ionizační komora jsou vhodné pro měření částic menších než 100 nm ve

výfukových plynech moderních naftových motorů (Spiegel et al., 2014). Ionizační komory dosahovaly v této studii měřitelné odezvy i na nanočástice v koncentracích 5×10^4 #/cm³ (částic na cm³), ve studii (Vojtíšek 2013) byl experimentálně zjištěný detekční limit pro měření ve výfukových plynech spalovacích motorů v rozmezí 10^5 - 10^6 #/cm³, do tohoto limitu však byly zahrnuty vlivy teploty, vlhkosti, tlaku, a přítomnosti dalších znečišťujících látek. Stejně zařízení v laboratorních podmínkách (obr. 9 v Spiegel et al., 2014) vykazovalo odezvu úměrnou koncentracím částic již od méně než 10^5 #/cm³.

DISKUZE: JAKÁ KONCENTRACE JE RIZIKOVÁ?

Lze očekávat, že odezva ionizační komory v pracovním prostředí či venkovním ovzduší bude obdobná nebo lepší v porovnání se surovými výfukovými plyny, které představují relativně extrémní podmínky. Detekční limit 10^5 #/cm³ odpovídá, při průměru částice 30 nm a hustotě 1 g/cm³, koncentraci 0,7 ug/m³. Při odezvě úměrné průměru částice detekčnímu limitu 20 ug/m³ 150 nm částic (Litton 2004) odpovídá koncentrace 4 ug/m³ 30 nm částic, při šumu ± 12 mV, s novějším zařízením (Vojtíšek 2013) bylo dosaženo nejistoty v řádu několik mV.

Koncentrace v řádu 10^5 #/cm³ nebo 1 ug/m³ jsou srovnatelné s koncentracemi v bezprostřední blízkosti frekventovaných křižovatek během dopravních špiček. Protože dlouhodobý pobyt v blízkosti frekventovaných komunikací je spojen s akutními i chronickými příznaky, lze tyto koncentrace v případě výfukových plynů považovat za dlouhodobě rizikové. V případě průmyslových nanočástic se jejich rizikovost, a tím i hranice, kterou je třeba detekovat, různí. V běžném prostředí je však nutné uvážit, že koncentrace v řádu 10^4 #/cm³ jsou ve venkovním prostředí typické, s výkyvy do výrazně vyšších koncentrací v případě například pojezdu vozidel po parkovišti, ale i ve spojitosti s úklidem, využíváním plynových spotřebičů, a dalšími běžnými aktivitami.

PODĚKOVÁNÍ

Práce vznikla s podporou Technologické agentury ČR, projekt TG01010135.

LITERATURA

- Alföldy B., Giechaskiel B., Hofmann W., & Drossinos Y. Size-distribution dependent lung deposition of diesel exhaust particles. *Journal of Aerosol Science*, 40(8), 652-663, (2009).
- Asbach C., et al. Comparability of portable nanoparticle exposure monitors. *Annals of occupational hygiene*, 56.5: 606-621, (2012).
- Fissan H., et al. Rationale and principle of an instrument measuring lung deposited nanoparticle surface area. *Journal of Nanoparticle Research*, 9:53-59, (2007).
- Kuhlbusch T.A.J., Asbach C., Fissan H., Göhler D., Stinz M. Nanoparticle exposure at nanotechnology workplaces: A review. *Particle and Fibre Toxicology*, 8:22, (2011).
- Litton C.D., Smith K.R., Edwards R., Allen T. Combined Optical and Ionization Measurement Techniques for Inexpensive Characterization of Micrometer and Submicrometer Aerosols. *Aerosol Science and Technology*, 38, 1054-1062, (2004).

- Nemmar A., et al. Passage of inhaled Particles into the blood circulation in humans. *Circulation* 105, 411–414, (2002).
- Pillay V., Murugan K., Choonara Y.E., Kumar P., Bijukumar D., du Toit L.C. Parameters and characteristics governing cellular internalization and trans-barrier trafficking of nanostructures. *Int. J. Nanomedicine*, 2191, (2015).
- Spiegel J., et al. Laboratory evaluation of novel soot sensors for periodic emission control of modern diesel vehicles. Project: ENV02 PartEmission (EMRP), WP2: Evaluation of measuring methods for particle emission from modern diesel vehicles in periodic emission control. *Federal Institute of Metrology*, Bern, Switzerland, (2014).
- Vojtisek-Lom, M. Total diesel exhaust particulate length measurements using a modified household smoke alarm ionization chamber. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 61(2), 126-134, (2011).
- Vojtisek-Lom, M. Assessment of Low Levels of Particulate Matter Exhaust Emissions Using Low-Cost Ionization-Type Smoke Detectors. *SAE Technical Paper* 2013-24-0168, (2013).
- Wiedensohler A., Fissan H. J. Bipolar Charge Distributions of Aerosol Particles in High-Purity Argon and Nitrogen, *Aerosol Science and Technology*, 14:3, 358-364, (1991).

MECHANICKÉ ODDEĽOVANIE TUHÝCH ČASTÍC Z ASFALTOVÝCH ZMESÍ

Daša KOVALOVÁ¹, Daniela ĎURČANSKÁ², Dušan JANDAČKA², Jitka HEGROVÁ³

¹Výskumné centrum Žilinskej univerzity v Žiline, Slovensko, dasa.kovalova@rc.uniza.sk

²Žilinská univerzita v Žiline, Stavebná fakulta, Katedra cestného stavitel'stva, Slovensko

³Centrum dopravného výzkumu, v.v.i. Brno, Česká republika

Kľúčové slová: Chemické analýzy, Laboratórne merania, Asfaltové zmesi, Tuhé častice

SUMMARY

The research of contribution is focused on the production of particulate matter from the pavement surface abrasion. The aim of research is to confirm the abrasion of pavement surface and to find out the potential difference between asphalt mixtures used into the wearing courses.

ÚVOD

Cestná doprava je hospodársky sektor, ktorý rastie v celosvetovom meradle vo väčšine ukazovateľov (spotreba palív, resp. energie, počet automobilov a prepravných výkonov) podstatne rýchlejšie, ako rastie HDP (Ďurčanská, D. a kol., 2014). Doprava je označovaná ako jeden z najvýznamnejších zdrojov znečistenia ovzdušia (Harrison, R.M., et al., 1997). Problematika emisií z dopravy je znásobená skutočnosťou, že počty vozidiel a počet najazdených kilometrov vo svete každý rok narastá a s nimi i emisie. Hlavnou úlohou výskumu predkladaného príspevku je posúdenie vplyvu zloženia asfaltových zmesí požívaných do obrusných vrstiev vozoviek na produkciu tuhých častíc a porovnanie jednotlivých typov zmesí z pohľadu uvoľňovania tuhých častíc do ovzdušia počas obrusovania povrchu vzorky asfaltovej zmesi v laboratórnych podmienkach.

METODIKA MERANÍ

Vzorky asfaltových zmesí boli vyjazd'ované vo vyjazd'ovacom zariadení DYNA-TRACK. Na laboratórne merania boli použité rôzne vzorky (platne veľkosti 320 x 260 mm a hrúbky 40 mm) z dvoch typov asfaltových zmesí, a to asfaltový betón AC a asfaltový koberec mastixový SMA. Zmesi boli vyjazd'ované typizovaným kolesom po dobu 12 hodín pri ustálených pracovných podmienkach. Počas 12 hodín bolo vykonaných 40 000 pojazdov. Pred vyjazd'ovaním skúšobných vzoriek sa vykonali základné skúšky chemického zloženia materiálov zmesí röntgen-fluorescenčnou spektroskopiou. Z analýzy jednotlivých materiálov (kamenivo, asfaltové spojivo) sa zistilo percentuálne zastúpenie sledovaných prvkov. Počas vyjazd'ovania vzoriek boli merané dve frakcie tuhých častíc PM_{2,5} a PM₁ vo vnútri vyjazd'ovacieho zariadenia, ktoré boli zachytávané na nitrocelulózoové filtre prietokovými čerpadlami Leckel. Súbežne sa merali aj tuhé častice PM_{2,5} vo vonkajšom prostredí za účelom potvrdenia potencionálneho rozdielu medzi nimi. Chemická analýza exponovaných filtrov tuhými časticami bola realizovaná hmotnostnou spektrometriou s indukčne viazanou plazmou ICP-MS v laboratóriu Centra dopravného výzkumu CDV v Brne.

VÝSLEDKY LABORATÓRNYCH MERANÍ

Vo vyjazd'ovacom zariadení sa vyjazdilo 12 druhov (24 vzoriek) asfaltových zmesí. Z každej zmesi boli vyjazdené 2 vzorky a každá platňa sa vyjazd'ovala 2 krát, teda boli 4 vyjazdenia z jednej zmesi. Vykonalo sa spolu 48 vyjazd'ovaní (576 hod. meraní). Skúšané vzorky zmesí sú bližšie opísané v nasledujúcej tab.1.

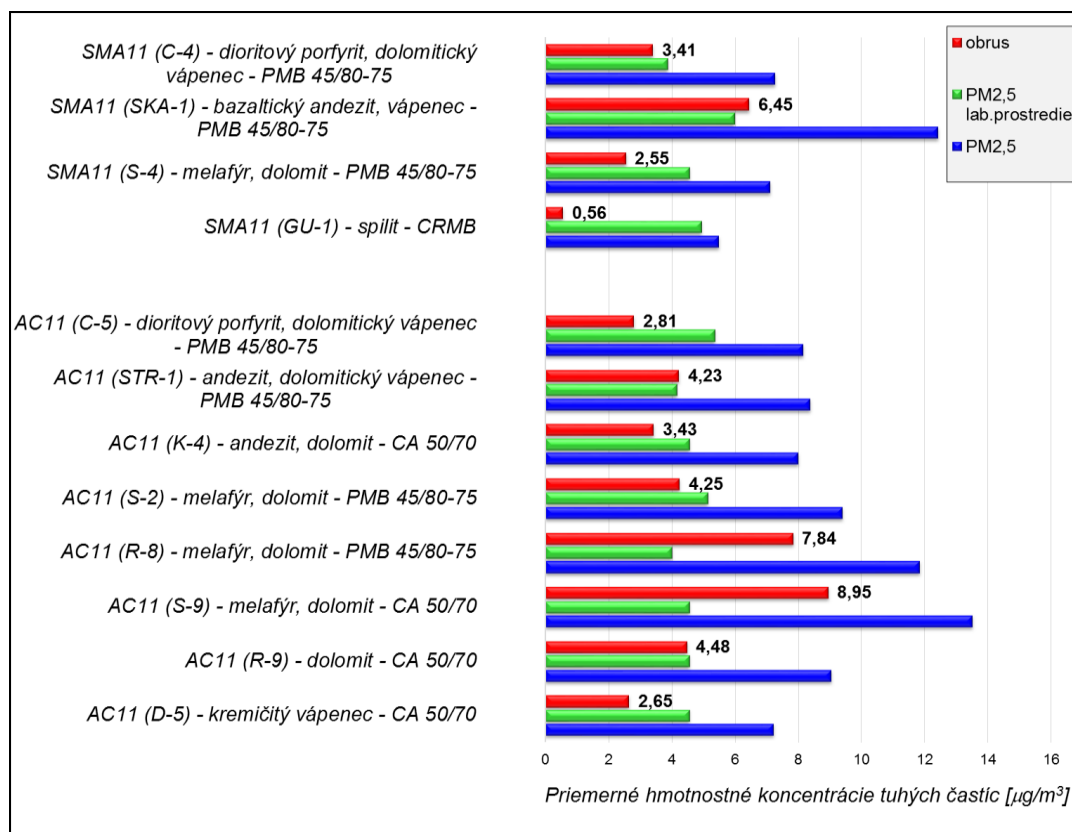
Tab. 1: Charakteristika a označenie vzoriek vyjazdených asfaltových zmesí

č.	Asfaltová zmes	Kamenivo	Percent. zastúpenie	Lom	Asfalt	Značka zmesi
1	AC 11 O 50/70,II	kremičitý vápenec	89,6 %	Tunežice	CA 50/70	D - 5
2	AC 11 O 50/70,II	dolomit	90,6 %	Biely Potok	CA 50/70	R - 9
3	AC 11 O 50/70,II	melafýr dolomit	61,0 % 28,5 %	Sološnica Trstín	CA 50/70	S - 9
4	AC 11 O PMB 45/80-75, I	melafýr dolomit	64,0 % 25,3 %	Malužiná Biely Potok	PMB 45/80-75	R - 8
5	AC 11 O PMB 45/80-75, I	melafýr dolomit	46,0 % 43,5 %	Sološnica Trstín	PMB 45/80-75	S - 2
6	AC 11 O PMB 45/80-75, I	dioritový porfyrit dolomitický vápenec	46,0 % 44,0 %	Maglovec Olcnavá	PMB 45/80-75	C - 5
7	AC 11 O 50/70,II	andezit dolomit	46,6 % 43,2 %	Badín Biely Potok	CA 50/70	K - 4
8	AC 11 O PMB 45/80-75, I	andezit dolomitický vápenec	-	Vtáčnik Varín	PMB 45/80-75	STR-1
9	SMA 11 PMB 45/80-75	melafýr dolomit	71,0 % 13,3 %	Sološnica Trstín	PMB 45/80-75	S - 4
10	SMA 11 PMB 45/80-75	dioritový porfyrit dolomitický vápenec	62,5 % 22,3 %	Maglovec Olcnavá	PMB 45/80-75	C - 4
11	SMA 11 PMB 45/80-75	bazaltický andezit vápenec	69,0 % 15,9 %	Vehec Host'ovce	PMB 45/80-75	SKA-1
12	SMA 11 CRMB	spilit	83,8 %	Litice	CRMB	GU-1

Kamenivo bolo odobraté z jednotlivých lomov, podrvilo sa v bubne na práškové vzorky, ktoré boli následne analyzované pomocou XRF spektroskopie. Odskúšalo sa kamenivo z 15 lomov a dva druhy asfaltového spojiva, a to cestný asfalt CA a polymérom modifikovaný asfalt PMB. Z chemických analýz materiálov bolo určených 13 prvkov pre následné analýzy zachytených tuhých častíc na potvrdenie obrusu povrchu asfaltových zmesí a overenie vplyvu zloženia zmesí na produkciu častíc: Ca, Si, Mg, Al, Fe, P, S, Cl, K, V, Cr, Mn, Na.

Koncentrácie tuhých častíc z obrusu sa stanovili ako rozdiel medzi koncentraciami PM_{2,5} vo vnútri vyjazd'ovacieho zariadenia počas vyjazd'ovania zmesí a prostredím laboratória. Prostredie laboratória je prezentované ako pozadie. Najvyššie hmotnostné koncentrácie obrúsených tuhých častíc frakcie PM_{2,5} boli namerané pri zmesi AC11 (S-9) v hodnote 8,95 µg/m³ a najnižšie koncentrácie boli namerané pri zmesi SMA11 (GU-1) v hodnote 0,56 µg/m³. Nameraná hmotnostná koncentrácia obrúsených častíc pre vzorku AC11 (S-9) je o 8,39 µg/m³ vyššia ako pri vzorke SMA11 (GU-1). Zmesi a ich obrus sú v grafe rozdelené do dvoch skupín, a to na zmesi asfaltový betón AC11 a asfaltový koberec

mastixový SMA11. V priemere sú hmotnostné koncentrácie obrusu zmesí AC11 o 1,59 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ vyššie ako pri zmesiach SMA11.



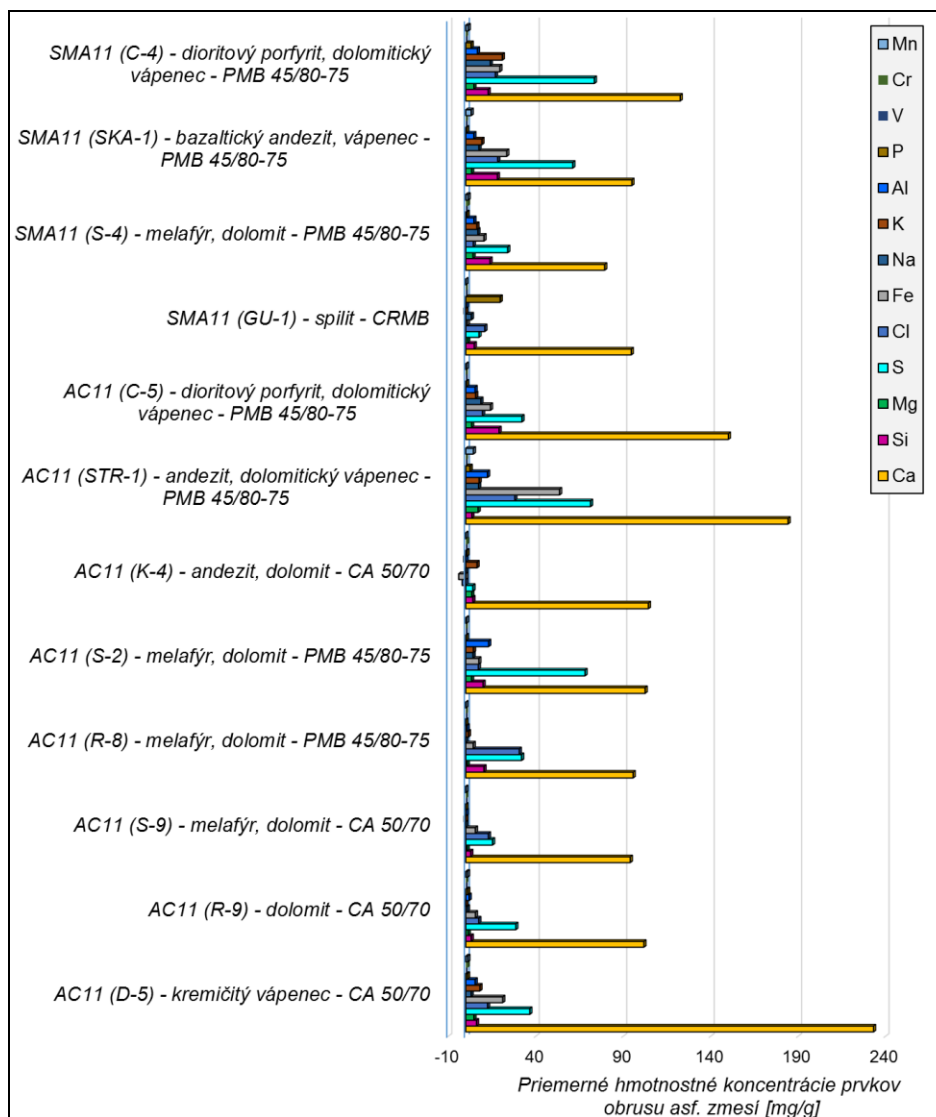
Obr. 1: Priemerné hmotnostné koncentrácie tuhých častíc obrusu testovaných zmesí

Exponované filtre (spolu 152 filtrov) sa po gravimetrickom vyhodnotení analyzovali na prítomnosť vybraných 13 prvkov. Z hmotnostných koncentrácií prvkov vo vyjazd'ovacom zariadení a v laboratóriu sa stanovil rozdiel priemerných hmotnostných koncentrácií skúmaných prvkov v $\text{PM}_{2,5}$ predpokladaných častíc z obrusu povrchu zmesí a výsledky obrusu sú prezentované na nasledujúcom obr. 2.

Z grafu vyplýva, že najvyššie hmotnostné koncentrácie v obruse zo všetkých skúmaných zmesí predstavuje vápnik Ca. Hodnoty koncentrácií vápnika sa pohybujú v rozmedzí od 79 do 233 mg/g $\text{PM}_{2,5}$. Druhé najvyššie koncentrácie v skúmaných zmesiach predstavuje síra S, ktorej koncentrácie sa pohybujú v rozmedzí od 4 do 73 mg/g $\text{PM}_{2,5}$. Najvyššie hmotnostné koncentrácie vápnika boli namerané vo vzorke, v ktorom je použité kamenivo kremičitý vápenec.

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

Kamenivo bohaté na vápence je náchylné na vyhladiteľnosť a obrusovanie povrchu a to je dôvod, prečo sa predpokladá, že sa analýzami preukázali najvyššie koncentrácie práve pre vápnik a kamenivo bohaté na kremeň je pomerne odolné voči vyhladeniu, preto sa analýzami zistili také nízke koncentrácie kremíka v obrúsených tuhých časticiach.



Obr. 2: Priemerné hmotnostné koncentrácie skúmaných prvkov samotného obrusu

ZÁVERY RIEŠENEJ PROBLEMATIKY

Výsledkami sa zistilo, že v priemere sú hmotnostné koncentrácie obrusu zmesí AC11 o 1,59 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ vyššie ako pri zmesiach SMA11, čím je možné konštatovať, že sa preukázal potencionálny rozdiel medzi zmesami. Potvrdila sa závislosť medzi použitým kamenivom a tuhými časticami určenými ako obrus. Výsledkami sa tiež preukázalo, že v priemere najvyššie hodnoty obrusu vykazujú zmesi, v ktorých je použité kamenivo v kombinácii melafýr a dolomit.

POĎAKOVANIE



Autori príspevku ďakujú za podporu projektu AIR TRITIA CE1101 *Uniform approach to the air pollution management system for functional urban areas in Tritia region.*

LITERATÚRA

- Ďurčanská, D. a k
 ol. *Analýza metód vyhodnocovania znečisťovania ovzdušia z cestnej dopravy*. Rozborová úloha. Žilina. Stavebná fakulta, ŽU. Katedra cestného staviteľstva, (2014).
 Harrison, R.M., et al. *Sources and processes affecting concentrations of PM₁₀ and PM_{2.5} particulate matter in Birmingham*. Atmospheric Environment 31, 4103–4117, (1997).

NANOPARTICLE GENERATION FOR FOLLOW-UP EXPOSURE STUDIES BY OXIDATION OF COPPER ACETYLACETONATE

Pavel MORAVEC¹, Jaroslav SCHWARZ¹, Petr VODIČKA¹, Jaroslav ŠVEHLA¹, Jaroslav KUPCÍK²

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

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

Keywords: Exposure studies, MOCVD, Nanoparticle generation, Nanoparticle characterization

INTRODUCTION

The exposure to nanoparticles (NPs) represents a severe problem to human health, because they are becoming more widely used and their number of applications continually increases. Particles containing copper are emitted from smelters, iron foundries, power stations and municipal incinerators (WHO, 1998), as well as from brake linings during braking, Kukutschova *et al.* (2011). Copper and copper oxide NPs are frequently used as catalysts, heat transfer fluids in machine tools (Kim *et al.*, 2011), inks, anode material in lithium-ion batteries (Guo *et al.*, 2002) and many others. Even though CuO NPs were found highly toxic, Karlsson *et al.* (2008) and it is likely that NPs enter human body via respiratory tract, the inhalation exposure experiments of CuO NPs with laboratory animals are still rather rare (Pettibone *et al.*, 2008; Lebedova *et al.*, 2016). The exposure chamber for long lasting inhalation experiments was constructed at the Institute of Analytical Chemistry of the CAS (Večeřa *et al.*, 2011) and some methods of NPs generation for these experiments were already tested in our laboratory (Moravec *et al.*, 2015; Moravec *et al.*, 2016a). The generation of Cu/Cu₂O NPs by thermal decomposition of copper acetylacetonate (CuAA) was reported by Moravec *et al.* (2016b) and here we present the results of long lasting generation of NPs by oxidation of CuAA.

EXPERIMENTAL SETUP

NPs generation was studied in an externally heated work tube with i. d. 25 mm and the length of heated zone 1 m. Total length of the work tube made from impervious aluminous porcelain (IAP) was 1.5 m. Experimental setup was described in more detail at Moravec *et al.* (2015). A stream of nitrogen carrier gas, saturated by precursor vapours in a saturator (Q_S), was fed into the reactor, where it was mixed with a stream of a mixture of nitrogen and air. A stream of particle laden gas (Q_R) was diluted at the outer part of the work tube by a diluting stream of air (Q_{Dil}). The particle production was studied in dependence on reactor (T_R) and saturator temperature (T_S) and on flow rates Q_R , Q_S and Q_{Dil} . Precursor vapour pressure (P_{CuAA}) was controlled by saturator temperature and/or saturator flowrate and its values in the reactor were calculated from the equation (Teghil *et al.*, 1981):

$$P_{CuAA} (Pa) = 1000 \times 10^{\left(4.8 - \frac{2828}{T_s (K)}\right)} \times \frac{Q_S}{Q_R}, \quad (1)$$

valid in the temperature range from 43 to 172 °C. NPs production was monitored using scanning mobility particle sizer (SMPS, TSI model 3936L75). Samples for NPs characterization were deposited onto TEM grids using a nanometer aerosol sampler (NAS, TSI model 3089) and on cellulose, quartz, Zefluor and Sterlitech Ag filters. Filters were weighted before and after sampling on scales Sartorius M5P-000V001 with readability 1 µg. The particle characteristics were studied with high resolution transmission electron microscopy HRTEM, *JEOL 3010*, samples on TEM grids), energy dispersive spectroscopy (EDS, *INCA/Oxford* connected to *JEOL 3010*, TEM grids), inductively coupled plasma - optical emission spectrometry (ICP-OES, *Agilent 4200 MP-AES*, cellulose filters), elemental and organic carbon analysis (EC/OC, *Model 4, Sunset Laboratory*, quartz filters) and X-ray diffraction (XRD, *Bruker D8 Discover Diffractometer*, Ag filters). Interpretations of selected area electron diffraction (SAED) patterns were performed using program ProcessDiffraction (Lábár 2008; Lábár 2009).

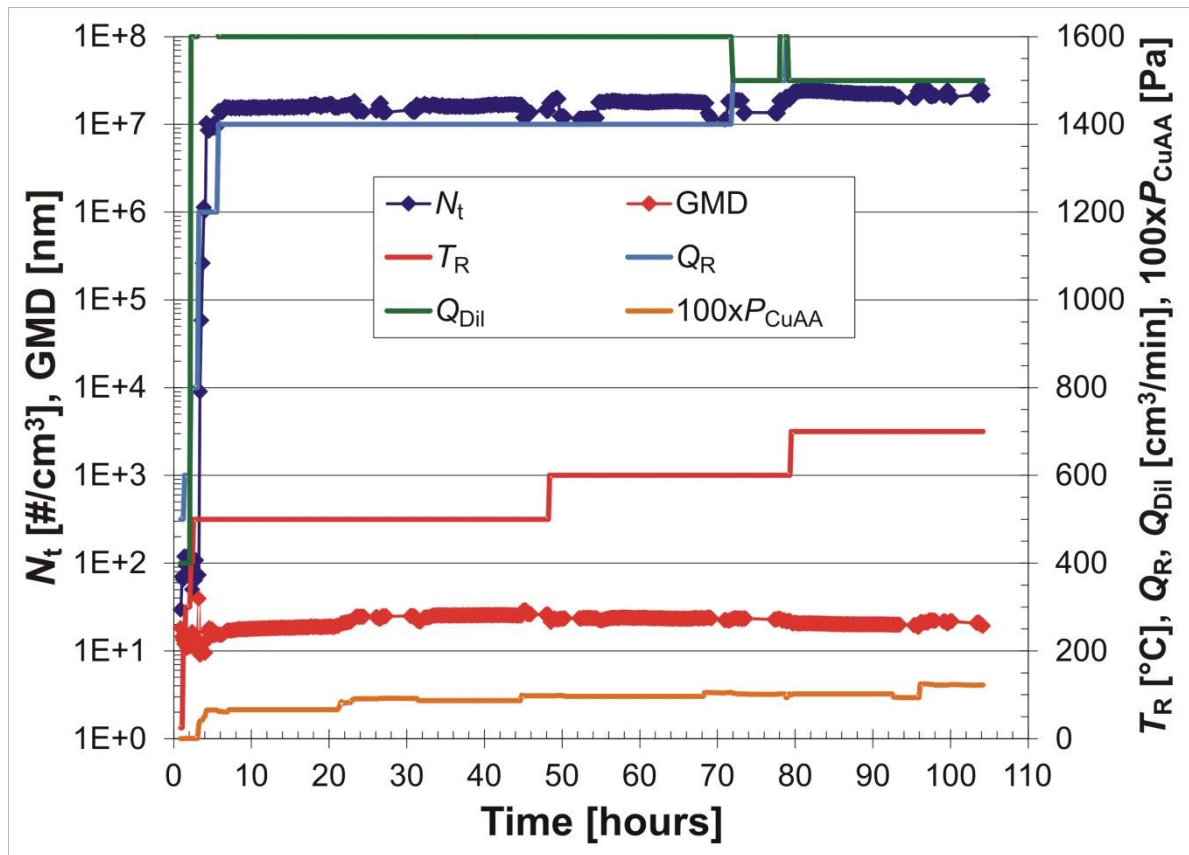


Fig. 1: N_t and GMD of NPs generated by oxidation of CuAA at various experimental conditions T_R , Q_R , Q_{Dil} , and P_{CuAA} . $CO=12$ vol. %.

RESULTS AND CONCLUSIONS

NPs production was studied during an experimental campaign with total duration 104 h in dependence on experimental parameters T_R (500-700 °C), T_S (120-134 °C), Q_R

(1400-1500 cm³/min), Q_s (150-300 cm³/min) and Q_{dil} (1500-1600 cm³/min). Oxygen concentration (c_o) was kept on the value 12 vol. %. For this experimental campaign we used the same batch of precursor we already used in the 102 h long campaign for NPs generation by thermal decomposition of CuAA (Moravec *et al.*, 2016b). An example of NPs production in the form of total number concentration (N_t) and geometric mean diameter (GMD) is shown in Figure 1, but we have also available NPs production in mass total concentration M_t (μg/m³) and surface total concentration S_t (nm²/cm³). It is obvious that NPs production is stable at steady state conditions and increases with increasing P_{CuAA} . With increasing T_R , N_t increases while GMD decreases, see Figure 1.

Total mass concentrations and, subsequently, emission rates (ER) were calculated both from SMPS data and also from filter measurements. The results are summarized in Table 1. Maximum NPs production rate from filter measurements 2000 μg/m³, which corresponds with emission rate 6 μg/min, was achieved at $T_R=600$ °C. The values obtained from SMPS were several times lower. SMPS mass concentrations were calculated for default value of particle density 1.2 g/cm³ in Aerosol Instrument manager software. In our former studies (Moravec *et al.*, 2016a, Moravec *et al.*, 2016b), where agglomerated very small primary particles were produced, the density 1.2 g/cm³ proved to be quite good approximation, even though this value was far from bulk density of synthesized NPs (titania or copper/copper oxide). In this study, NPs detected by SMPS were larger and less agglomerated, see following paragraph, and therefore, default particle density 1.2 g/cm³ was rather far from reality.

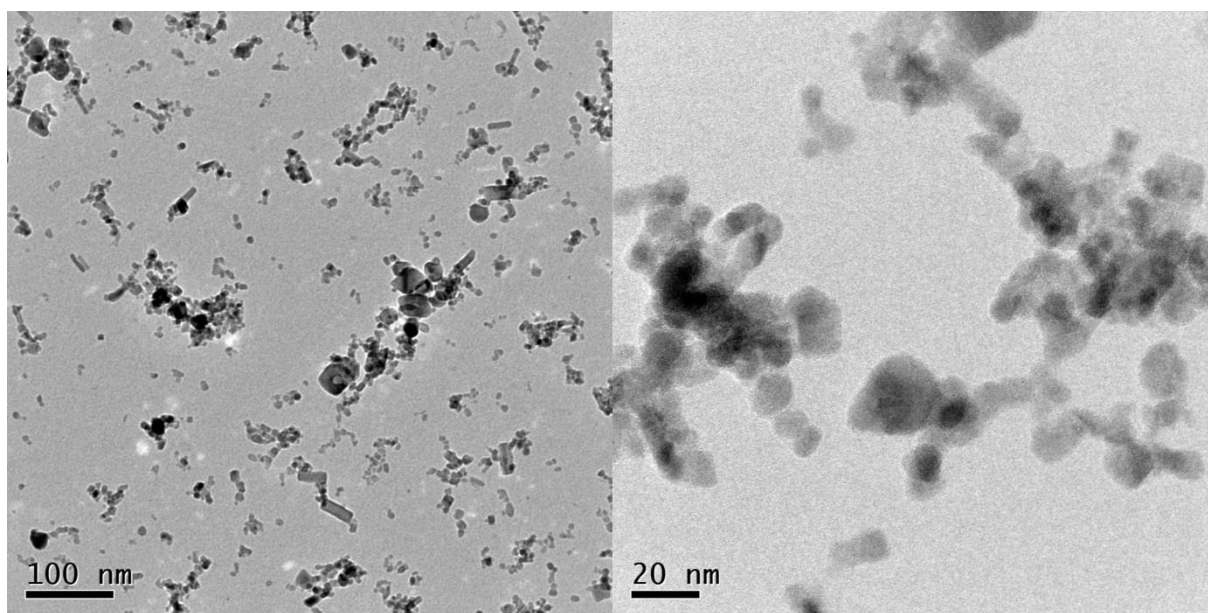


Fig. 2: TEM images of the sample of NPs synthesized at $T_R=500$ °C, $Q_R=1400$ cm³/min, $Q_{dil}=1600$ cm³/min, $P_{CuAA}=0.82$ Pa and $c_o=12$ vol. %.

Morphology of NPs was studied by HRTEM and an example of NPs images, synthesized at $T_R=500$ °C, is shown in Figure 2. As can be seen, NPs are often faceted with typical size 10-30nm, but there is also some portion of larger particles with sizes up to 100 nm. We did not observe significant differences in NPs morphology synthesized at various T_R . From a comparison of GMD detected by SMPS (typically 20-25 nm, see Figure 1), with typical NPs size from TEM images, one can conclude that SMPS detected mostly individual particles and agglomeration occurred mainly during deposition of NPs on TEM grids. The true density of particles/agglomerates detected by SMPS was then close to the bulk density of material the particles consist of.

Table 1: NPs production and emission rates as a function of T_R .

T_R [°C]	500	600	700
M_t , SMPS [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	420-510	330-380	370-540
M_t , Filters [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	1220-1490	1500-2020	1400-1820
ER, SMPS [$\mu\text{g}/\text{min}$]	1.3-1.5	1.0-1.1	1.1-1.6
ER, SMPS [$\mu\text{g}/\text{min}$]	3.7-4.5	4.5-6.0	4.2-5.5

EDS analyses confirmed, besides nickel and carbon from TEM grids, presence of copper and oxygen in the samples. Cu to O ratio was close to one in most of spectra. Total concentration of Cu in the samples on cellulose filters was almost independent on T_R , varied between 69.1 and 73.9 mass % with maximum value at $T_R=600$ °C, see Table 2. Values of TC concentration, determined from the samples on quartz fibre filters by EC/OC analysis, were independent on T_R , too, see Table 2. However, the values were very low, varied between 1.0 and 1.5 mass %, so that NPs can be considered as carbon free.

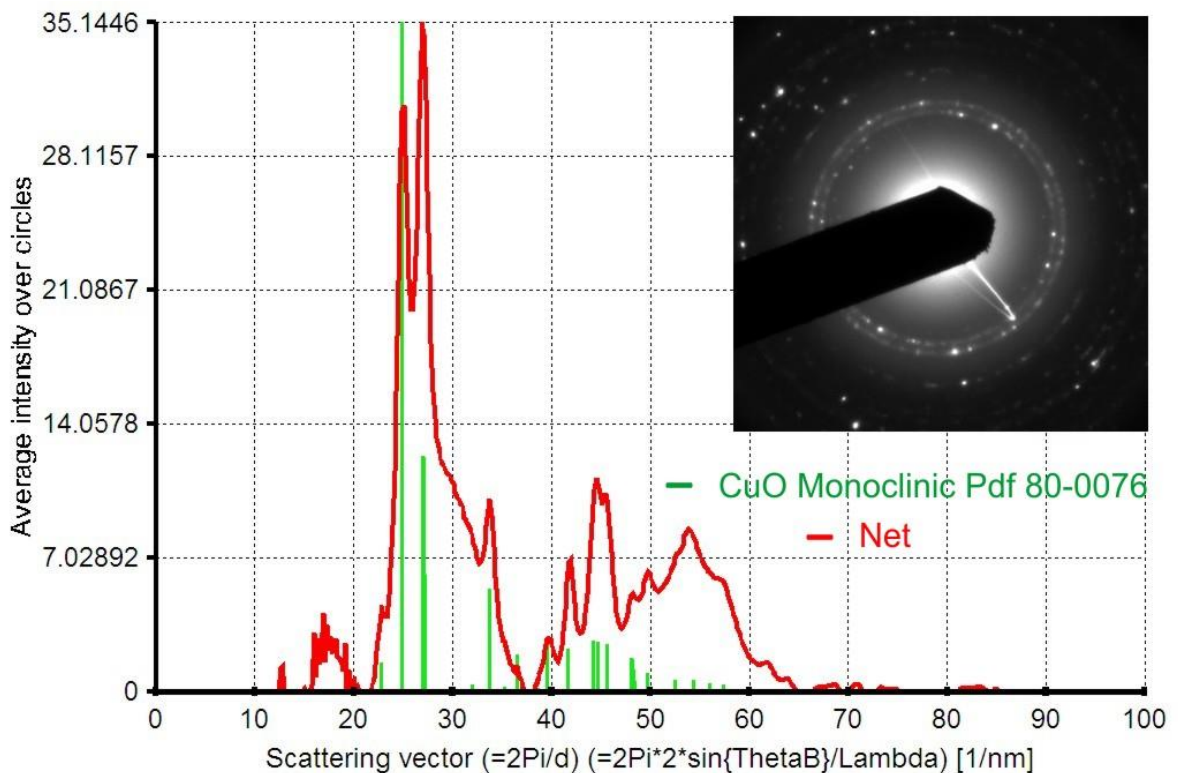


Fig. 3: A comparison of electron diffraction pattern of NPs synthesized at $T_R=500$ °C, $Q_R=1400$ cm³/min, $Q_{Dil}=1600$ cm³/min, $P_{CuAA}=0.82$ Pa, $c_{O}=12$ vol. % (inset and red curve) with model diffraction of monoclinic CuO.

XRD method identified CuO monoclinic crystalline phase (Tenorite) in the samples of NPs synthesized at all three investigated T_R , see Table 2. Mean crystallite size, calculated by Pawley method from integral breadth of peaks (LVol-IB) varied from 20.9 to 27.0 nm with maximum at $T_R=600$ °C, see Table 2. The results of XRD method were confirmed by SAED analysis, see Table 2 and Figure 3. Crystallite sizes calculated by Pawley method are in very good agreement with primary particle sizes identified from TEM images, see Figure 2, and with GMD monitored by SMPS, see Figure 1.

Table 2: NPs characteristics in dependence on T_R .

T_R [°C]	500	600	700
TC [%], EC/OC	1.5	1.0	1.1
Cu [%], ICP-OES	69.8	73.9	69.1
cryst. phase, SAED	monoclinic CuO	monoclinic CuO	monoclinic CuO
cryst. phase, XRD	monoclinic CuO	monoclinic CuO	monoclinic CuO
cryst. size, XRD [nm]	20.9	27.0	22.8

In conclusion, the study of long-term generation of NPs by oxidation of CuAA in externally heated tube reactor has shown that NPs generation at $T_R=600$ °C seems to be the most suitable for follow-up inhalation exposure experiments. At this T_R , the maximum emission rate 6 µg/min was achieved, NPs contained the highest content of Cu (73.9 mass %, which corresponds with 92.5 % CuO) and the lowest content of TC. NPs are very well defined in terms of composition, size and crystalline structure. The method of NPs generation by CuAA oxidation suits well for follow-up long lasting inhalation exposure experiments with laboratory animals.

ACKNOWLEDGEMENT

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

REFERENCES

- Guo K., Pan Q., Wang L., Fang S., Nano-scale copper-coated graphite as anode material for lithium-ion batteries, *J. Appl. Electrochem.*, 32, 109-120, (2002).
- Karlsson H. L., Cronholm P., Gustafsson J., Möller L., Copper oxide nanoparticles are highly toxic: A Comparison between metal oxide nanoparticles and carbon nanotubes, *Chem. Res. Toxicol.*, 21, 1726-1732 (2008).
- Kim J.S., Adamcakova-Dodd A., O'Shaughnessy P.T., Grassian V.H., Thorne P.S., Effects of copper nanoparticle exposure on host defence in a murine pulmonary infection model, *Particle and Fibre Toxicology*, 8:29.
- Kukutschová J., Moravec P., Tomášek V., Matějka V., Smolík J., Schwarz J., Sejdlerová J., Šafářová K., Filip P., On airborne nano/micro-sized wear particles released from low-metallic automotive brakes, *Environmental Pollution* 159, 998-1006 (2011).
- Lábár J.L., Electron diffraction based analysis of phase fractions and texture in nanocrystalline thin films; Part I: Principles, *Microscopy and Microanalysis* 14, 287-295 (2008).
- Lábár J.L., Electron diffraction based analysis of phase fractions and texture in nanocrystalline thin films; Part II: Implementation, *Microscopy and Microanalysis* 15, 20-29 (2009).
- Lebedová J., Bláhová L., Večeřa Z., Mikuška P., Dočekal B., Buchtová M., Míšek I., Dumková J., Hampl A., Hilscherová K., Impact of acute and chronic inhalation

- exposure to CdO nanoparticles on mice, *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 23, 24047-24060, (2016).
- Moravec P., Smolík J., Ondráček J., Vodička P., Fajgar R., Lead and/or lead oxide nanoparticle generation for inhalation experiments, *Aerosol Sci. Technol.*, 49, 655-665 (2015).
- Moravec P., Schwarz J., Vodička P., Koštejn M., Study of TiO₂ nanoparticle generation for follow-up inhalation experiments with laboratory animals, *Aerosol Sci. Technol.*, DOI: 10.1080/02786826.2016.1224803; (2016a).
- Moravec P., Schwarz J., Vodička P., Kupčík J., Švehla J., Generation of NPs for exposure experiments from copper acetylacetonate, 17th ACCAS, 25.-26.10. 2016, Želiv, Czech Republic, pp 95-100, (2016b).
- Pettibone J.M., Adamcakova-Dood A., Thorne P.S., O'Shaughnessy P.T., Weydert J.A., Grassian V.H., Inflammatory response of mice following inhalation exposure to iron and copper nanoparticles, *Nanotoxicology*, 2, 189-204, (2008).
- Teghil R., Ferro D., Bencivenni L., Pelino M., A thermodynamic study of the sublimation processes of aluminum and copper acetylacetonates, *Thermochimica Acta*, 44, 213-222, (1981).
- Večeřa Z., Mikuška P., Moravec P., Smolík J., Unique exposure system for the whole body inhalation experiments with small animals. Nanocon 2011, 21.-23.9.2011, Brno, Czech Republic, pp 652-654.
- WHO (1998) Environmental Health Criteria for Copper, No. 200, International Programme on Chemical Safety, World Health Organisation, Geneva, Switzerland.

AIR PURIFICATION PERFORMANCE OF POLYPROPYLENE HOLLOW-FIBRE MEMBRANES IN SUBMICRON PARTICLE REMOVAL

Pavel BULEJKO¹, Mirko DOHNAL², Jiří POSPÍŠIL³, Tomáš SVĚRÁK^{1,4}

¹Heat Transfer and Fluid Flow Laboratory, Faculty of Mechanical Engineering, Brno University of Technology, Czech Republic,

Pavel.Bulejko@vut.cz

²ZENA Membranes s.r.o. Brno, Czech Republic

³Energy Institute, Faculty of Mechanical Engineering, Brno University of Technology, Czech Republic

⁴Institute of Materials Chemistry, Faculty of Chemistry, Brno University of Technology

Keywords: Hollow-fibre membrane, Filtration efficiency, Pressure drop, Submicron particles

SUMMARY

This work aimed to determine filtration performance of polypropylene hollow-fibre membranes (HFMs) for removing submicron particles from air. Experiments were performed in a glass chamber supplied with an aerosol of submicrometric particles. Two types of HFMs varying in packing density, active filtration area and pore-size distribution were tested in an outside-in configuration. By measuring the number of particles upstream and downstream of the HFM, the filtration efficiency was determined at a permeate velocity of 5 cm/s. Particle counting was carried out using a TSI 3075 condensation particle counter connected to a TSI 3080 scanning mobility particle sizer in 64 particle size channels from 16.8 to 572.5 nm. The results show high efficiency, mostly higher than 99% for particles above 100 nm size. The most penetrating particle sizes (MPPS) were between 22 and 30 nm with an efficiency of 95–97%.

INTRODUCTION

The main function of air filtration systems is to remove respirable particles such as microorganisms, dust and allergens from the air to alleviate associated health concerns (Bulejko et al., 2016a; Bulejko et al. 2017a). Hollow-fibre membranes (HFMs) have scarcely been used in air filtration. Thus far, HFMs have mostly been used for water treatment, mainly due to the compactness of HFM modules as they contain a high active filtration area within a small volume. However, in air filtration, these membranes have been used very scarcely. This work investigated the air filtration performance of HFMs for separation of submicrometer-size particles generated from incense sticks burning. Efficiency was determined at a permeate velocity of 5 cm/s and transmembrane pressure (TMP) characteristics were evaluated.

MATERIALS AND METHODS

Two types of HFMs were tested (basic parameters shown in Table 1). These membranes produce by ZENA Membranes s.r.o. are manufactured via dry stretching with no waste. HFMs have narrow pore-size distributions (measured using a

Quantachrome 3Gzh capillary flow porometer, pore size range 0.01–500 μm) with most pores within a size range of 85–105 nm (Fig. 1). Filtration experiments were carried out in a glass chamber with a volume of 260 dm^3 . Details about the experimental setup and the measurement were described elsewhere (Bulejko et al. 2016b; Bulejko et al. 2017b). The measurement of particle concentrations upstream and downstream of the membrane was carried out in accordance with modified EN 779 (2012). The number of particles was measured sequentially upstream and downstream while each upstream and downstream concentration was measured three times and the average value gives the overall filtration efficiency of the HFM.

Table 1: Parameters of tested HFMs

HFMs	P60	P80
Fibre outer diameter, D_o (μm)	300	620
Fibre wall thickness, t_w (μm)	36	73
Number of fibres, n	1380	300
Membrane packing density, α (%)	46	43
HFM surface area (m^2)	0.95	0.43
Average pore size (nm)	87	95
Porosity, ε (%)	52	54

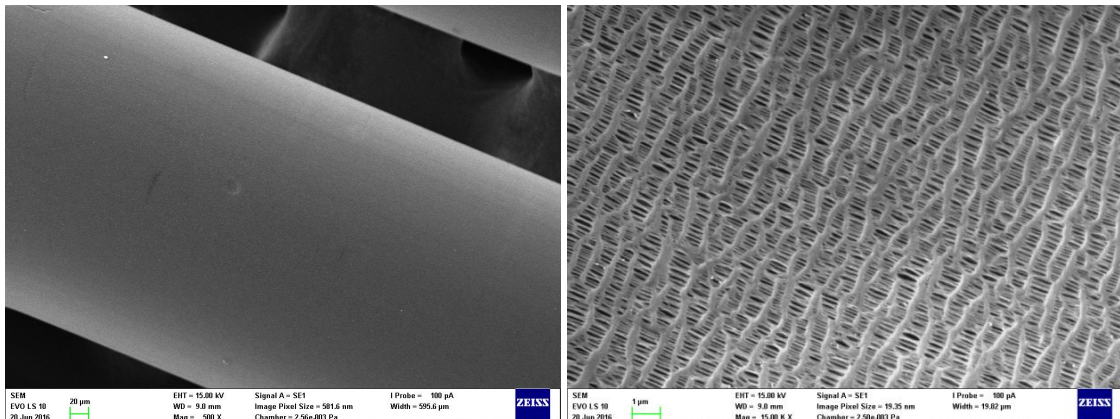


Fig. 1: SEM pictures of a HFM

RESULTS AND DISCUSSION

Fig. 2 shows the fractional efficiency of tested HFMs. The characteristics are shown in Table 2. The TMP of the tested HFMs was one order of magnitude lower than those reported by Wang et al. (2017), who prepared HFMs of polyvinylidene-fluoride for air purification. Compared to filters made of non-wovens, our HFMs had significantly higher TMP than those reported by Hung and Leung (2011), who tested nanofiber filters with TMP in the range of 5.4 to 74 Pa (at 5 cm/s) but comparable to HEPA filters tested by Bortolassi et al. (2017), which had their TMP in the range from 269 to 418 Pa (at 5 cm/s).

Table 2: Filtration performance characteristics of HFMs

HFM	P60	P80
MPPS (nm)	22.5	30
Efficiency, η (MPPS) (%)	97.01	86.58
TMP (5 cm/s) (Pa)	558.6 ± 3.6	284.6 ± 2.7

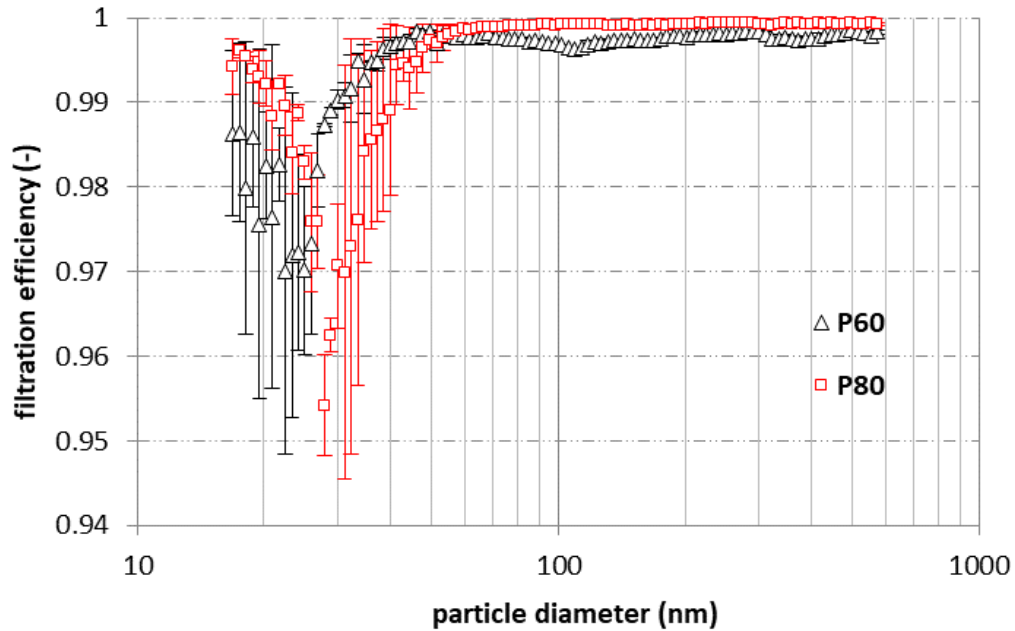


Fig. 2: Filtration efficiency in relation to particle size for different HFMs

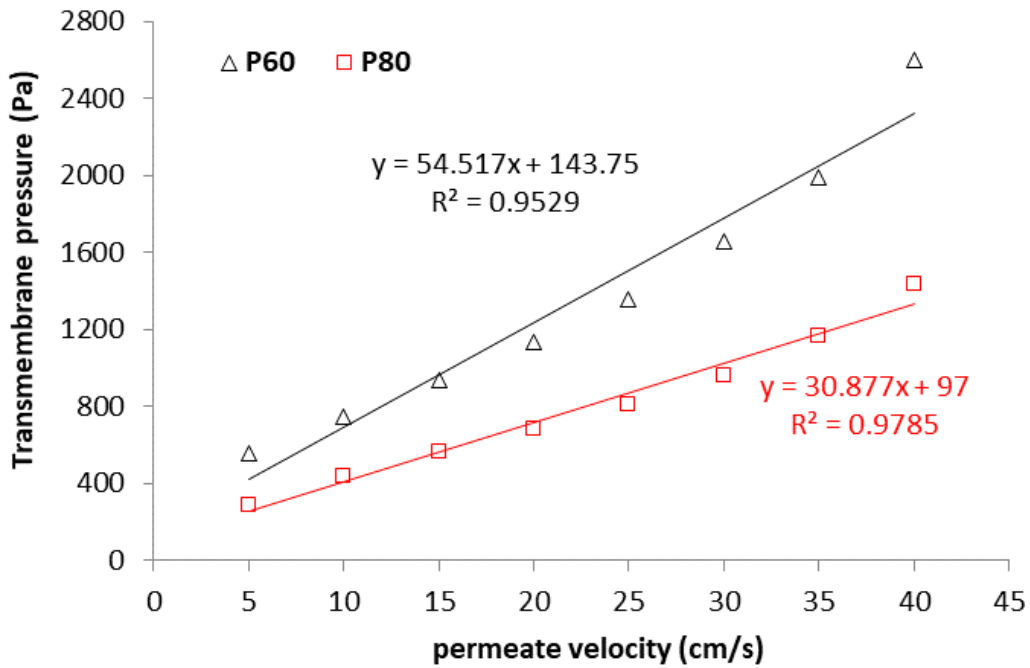


Fig. 3: TMP in relation to permeate velocity

CONCLUSION

Based on the results presented above, the following conclusions were made:

- The results show high efficiency for removal of submicron particles. The MPPS were in the range of 30 nm with high efficiency at a velocity of 5 cm/s and decreased in the following order: P60 > P80.
- TMP is rather higher compared to fibrous air filters. TMP of P60 was around 560 Pa at 5 cm/s. P80, with double the fibre diameter though half the filtration area, had *TMP* of 285 Pa at the same permeate velocity, which is comparable to fibrous HEPA filters. *TMP* remains the main problem to practical applicability as this parameter determines the energy consumption of the overall filtration process.

ACKNOWLEDGEMENT

The research leading to these results has received funding from the Ministry of Education, Youth and Sports under the National Sustainability Program I (Project LO1202).

REFERENCES

- Bortolassi, A.C.C.; Guerra, V.G.; Aguiar, M.L. Characterization and evaluate the efficiency of different filter media in removing nanoparticles, *Separation And Purification Technology*. 175, 79-86, (2017).
- Bulejko, P., Adamec, V., Schüllerová, B., Skeřil, R. Levels, sources, and health risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons in Brno, Czech Republic: a 5-year study, *Environmental Science And Pollution Research*. 23, 20462-20473, (2016a).
- Bulejko, P.; Svěrák, T.; Dohnal, M.; Pospíšil, J.; Krištof, O.; Kejík, P.; Kalivoda, J. Filtrační účinnost membrán na bázi dutých vláken při odstraňování částic ze vzduchu. In *Sborník XVII. výroční konference České aerosolové společnosti, 25. – 26. října 2016, Mikulov*. Praha: Česká aerosolová společnost, 65-68, (2016b). ISBN: 978-80-86186-85-6.
- Bulejko, P., Adamec, V.; Skeřil, R.; Schüllerová, B.; Bencko, V. Levels and Health Risk Assessment of PM₁₀ Aerosol in Brno, Czech Republic, *Central European Journal Of Public Health*. 25, 129-134, (2017a).
- Bulejko, P.; Dohnal, M.; Pospíšil, J.; Krištof, O.; Kejík, P.; Svěrák, T. Efficiency of hollow-fiber membranes for air filtration of submicron particles. In *44th International Conference of the Slovak Society of Chemical Engineering*. 495-499, (2017b). ISBN: 978-80-89597-58-1.
- EN 779:2012, Particulate air filters for general ventilation: Determination of the filtration performance (2012).
- Hung, C.-H.; Leung, W.W.-F. Filtration of nano-aerosol using nanofiber filter under low Peclet number and transitional flow regime, *Separation and Purification Technology*. 79, 34-42, (2011).
- Wang, L.-Y.; Yong, W.F.; Yu, L.E.; Chung, T.-S. Design of high efficiency PVDF-PEG hollow fibers for air filtration of ultrafine particles, *Journal of Membrane Science*. 535, 342-349, (2017).
- Zena Membranes s.r.o., www.zena-membranes.cz/.

CHARACTERIZATION OF AEROSOL GENERATED BY LASER ABLATION FOR INDUCTIVELY COUPLED PLASMA MASS SPECTROMETRY

Markéta HOLÁ¹, Jakub ONDRÁČEK², Hana NOVÁKOVÁ¹, Michal VOJTÍŠEK³, Jiří ŠPERKA⁴,
Marek HAVLÍČEK⁴, Viktor KANICKÝ^{1,5}

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

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

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

⁴ Czech Metrology Institute, Department of Primary Nanometrology and Technical
Length, Brno, Czech Republic, jsperka@cmi.cz

⁵ Department of Chemistry, Faculty of Science, Masaryk University, Brno, Czech
Republic, viktork@chemi.muni.cz

Keywords: Laser ablation, ICP-MS, EEPS, AFM, SEM

INTRODUCTION

Laser ablation (LA), together with inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) as a detection system, has become a routine method for the direct analysis of various solid samples. The product of laser ablation contains a mixture of vapour, droplets and solid particles. All components are finally transported to a plasma by a carrier gas in form of dry aerosol that includes mainly agglomerates of primary nanoparticles. Dry aerosol can be studied by different offline or online techniques. In general, characterisation of aerosols by their particle size distribution (PSD) represents indispensable tool for fundamental studies of the interaction of laser radiation with various materials. Many works have studied PSD of dry aerosol for different samples, and different ablation conditions (Hola *et al.*, 2010).

The laser ablation was performed with nanosecond laser (193 nm) on glass and steel samples using various ablation conditions (spot size, ablation mode, repetition rate, fluence). The aerosol characterization was made first by online PSD monitoring using Engine Exhaust Particle Sizer (EEPS) simultaneously with laser ablation - ICP-MS analysis. Second, the structure of the laser-generated particles was studied off-line using scanning electron microscopy (SEM) and atomic force microscopy (AFM).

EXPERIMENTAL SETUP

The particles produced by laser ablation of standard materials (glass NIST 610 and steel F4) were analysed by ICP-MS and various aerosol spectrometers (EEPS, APS and OPS) giving information about the physical properties of generated particulates. The arrangement of the experiment is shown in Figure 1.

The instrumentation of the LA-ICP-MS system consisted of an excimer laser ablation system Analyte G2 (Photo Machines Inc., Redmond, WA, USA) and ICP-MS with a quadrupole analyzer Agilent 7500ce and a collision-reaction cell (Agilent, Japan). The laser operates at a wavelength of 193 nm with a pulse duration ≤ 4 ns. Using helium as a carrier gas with a flow rate of 0.65 l min⁻¹, the aerosol was washed out from the chamber (HelEx) and transported through a polyurethane tube (i.d. 4 mm) to the aerosol

spectrometers and ICP-MS. Two ablation modes - spot and line scan - were performed. Spot ablation with different spot sizes and line scan ablation using 110 μm spot size and different scan speed were compared. Selected isotopes were monitored with the total integration time of 1 s which was similar to the EEPS scanning rate.

EEPS spectrometer is an aerosol instrument allowing to measure number size distribution in fixed particle size range of 5.6 – 560 nm with a high time resolution (down to 1 second per sample). The EEPS classifies the particles according to their mobility in electrostatic field and counts their number using set of 22 electrometers.

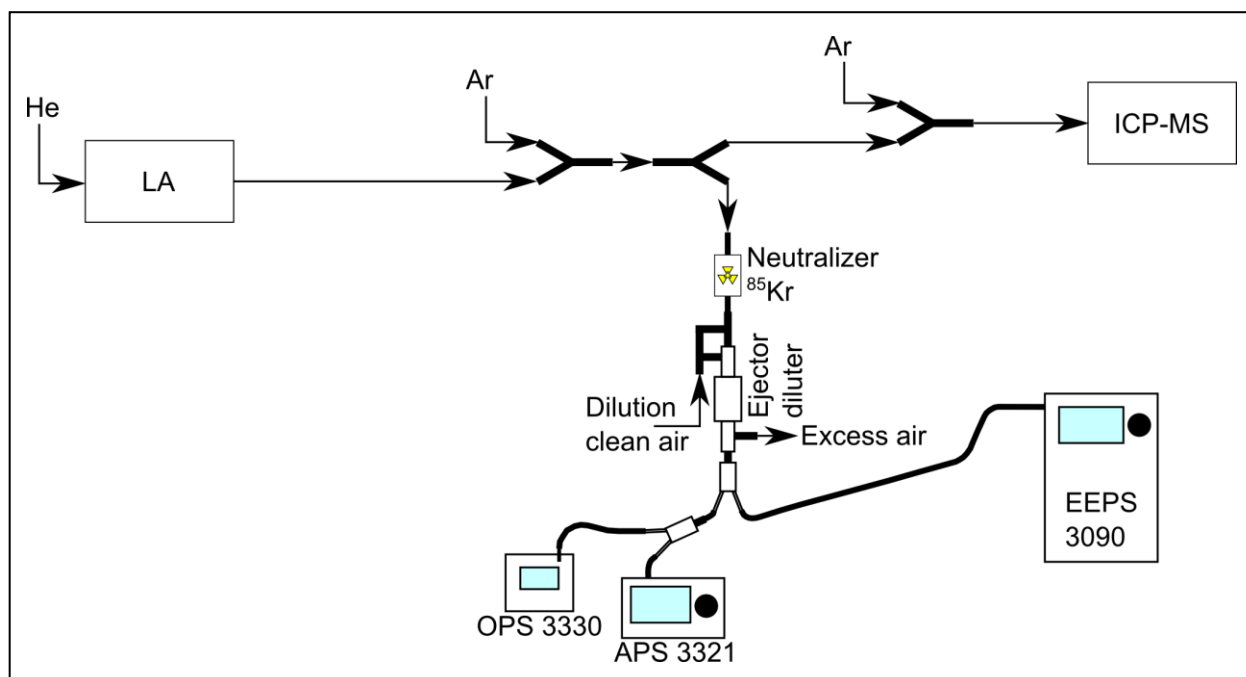


Fig. 1: Schematics of measurement set-up

The post-situ off-line measurements were made by SEM/AFM method after their collection on a polycarbonate membrane filter and Highly Oriented Pyrolytic Graphite (HOPG) substrate. The measurements were performed first using Bruker Icon AFM with ScanAssyst-Air probe in PeakForce QNM mode. Later, simultaneous surface characterization by SEM and SPM in the same coordination system (LiteScope SPM, Nenovision) was performed. Collected data was evaluated using Gwyddion free SPM analytical software (Nečas and Klapetek, 2012).

RESULTS AND CONCLUSIONS

The average size distributions (measured by EEPS for 80 s laser ablation) show very similar multimodal shape for both materials and both ablation modes (see Fig. 2). Spot ablation mode of both materials produces higher concentration of primary particles and lower concentration of largest particles compared to line ablation mode. The smaller particles represent the primary particles produced by laser ablation, the larger particles are most probably a product of coagulation/agglomeration of primary nanoparticles or particles originated from the droplets' solidification (Novakova *et al.*, 2016).

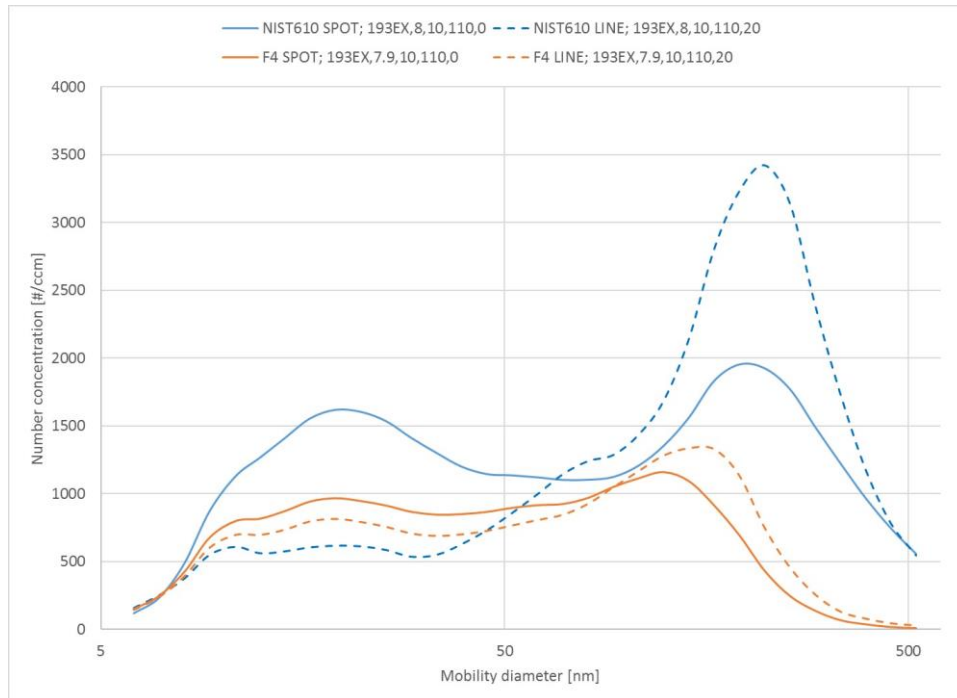


Fig. 2: Particle size distribution graphs (average of 80 s ablation).

The EEPS measurements can confirm different time resolved particle formation for different ablation modes. While the line ablation mode provides stable particle formation, the PSD is changing during ablation within one spot as shown in Fig. 3 for the NIST 610.

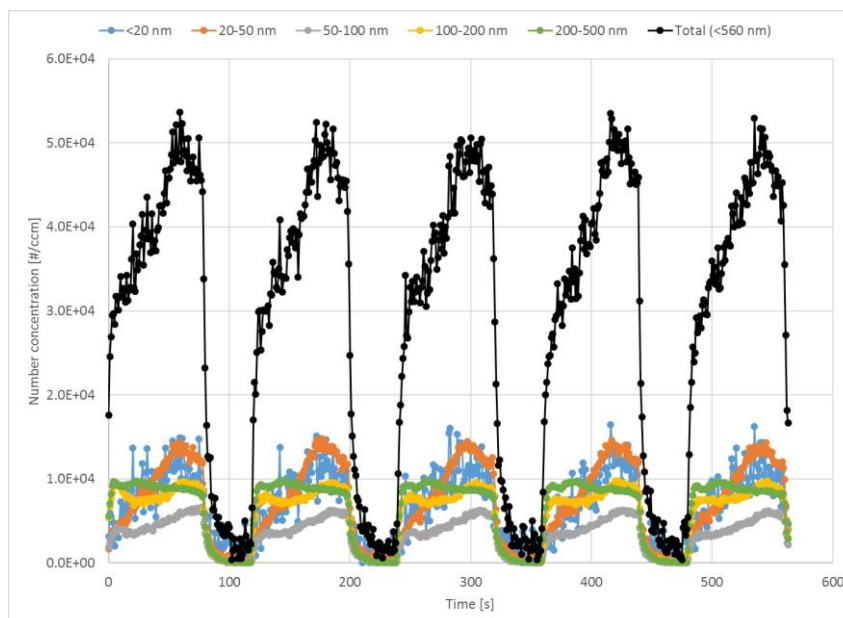


Fig. 3: Spot laser ablation (5 repetitions).

The structure of the agglomerated nanoparticles were visualised by SEM and AFM method. As an example of AFM measurement, particles from the spot laser ablation of the steel sample are shown in Fig. 4.

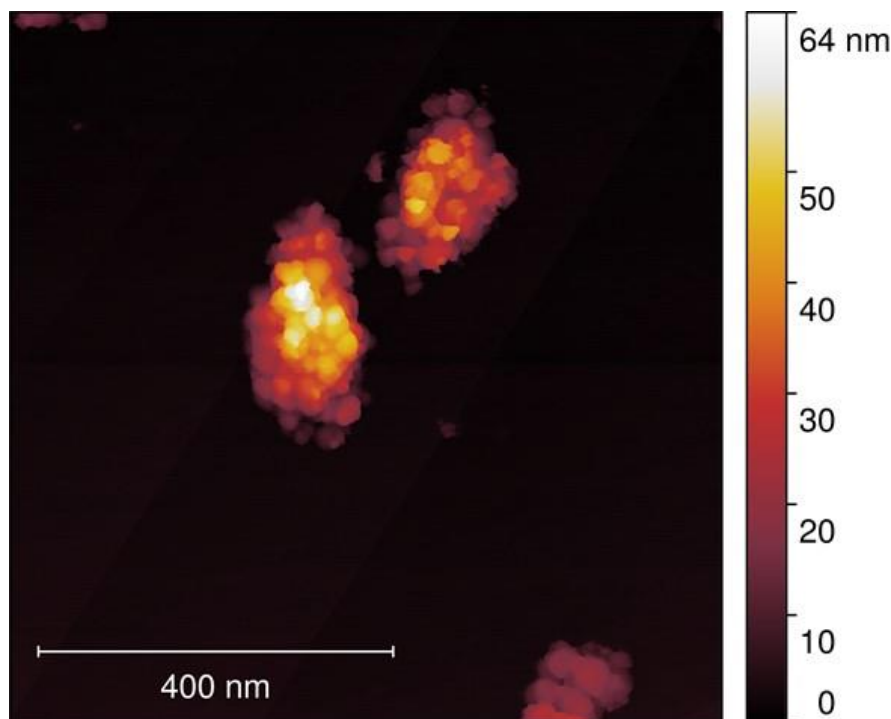


Fig. 4: AFM measurement of agglomerated nanoparticles.

ACKNOWLEDGEMENT

The results of this research have been acquired within CEITEC 2020 (LQ1601) project with financial contribution made by the Ministry of Education, Youths and Sports of the Czech Republic within special support paid from the National Programme for Sustainability II funds. The work was also supported by the Czech Science Foundation for grant P503/12/G147 and Czech Ministry of Education, Youth and Sports program NPU I (LO), project LO1311. The authors acknowledge CMI project n. 17601404 'Měření nepravidelných nanočástic'. Thanks go also to NenoVision company for measurement on LiteScope device.

REFERENCES

- Hola M., Konecna V., Mikuska P., Kaiser J., Kanicky V., Influence of physical properties and chemical composition of sample on formation of aerosol particles generated by nanosecond laser ablation at 213 nm, *Spectrochim. Acta B*, 65, 51–60, (2010).
- Nečas D. and Klapetek P., Gwyddion: an opensource software for SPM data analysis, *Central European Journal of Physics*, 10, no. 1, 181-188, (2012).
- Novakova H., Hola M., Vojtisek-Lom M., Ondracek J., Kanicky V., Online monitoring of nanoparticles formed during nanosecond laser ablation, *Spectrochimica Acta Part B*, 125, 52–60, (2016).

VELIKOSTNÍ DISTRIBUCE ČÁSTIC Z INHALÁTORŮ MDI A DPI

Lucie ONDRÁČKOVÁ, Ludmila MAŠKOVÁ, Jana KOZÁKOVÁ, Vladimír ŽDÍMAL

Ústav chemických procesů AV ČR, v.v.i., Praha, Česká Republika,
ondrackova@icpf.cas.cz

Klíčová slova: Inhalátory, Velikostní distribuce hmotnostní koncentrace

SUMMARY

The purpose of this research was to determine particle size distributions (PSDs) generated by two MDI inhalers and four DPI inhalers. Two methods (BLPI and APS) were compared and hygroscopicity of inhalants was evaluated. The results showed that the main modes positions of mass PSDs obtained by both methods were comparable. The differences of PSDs measured under ambient and respiratory tract conditions were minimal and did not influence the predicted deposition probability of inhalants.

ÚVOD

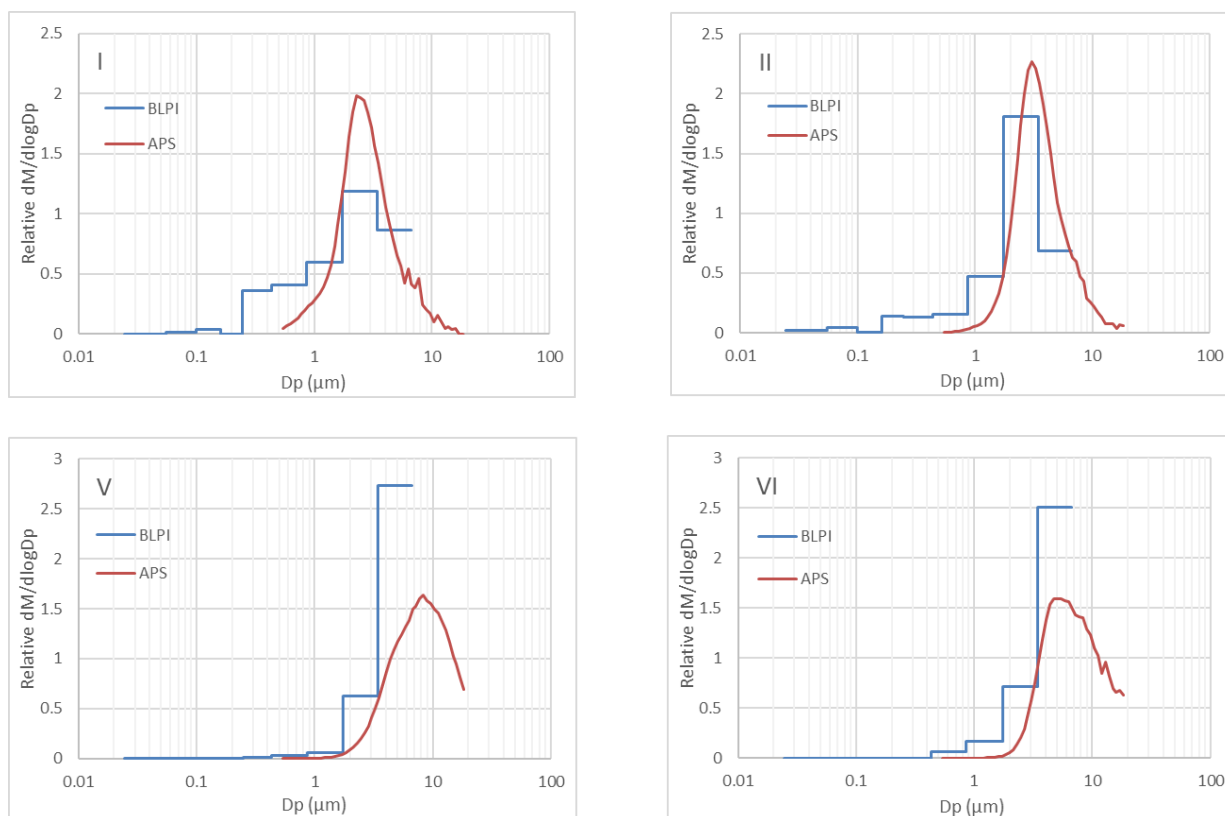
Inhalační aerosoly produkované inhalátory typu MDI (metered dose inhaler) a DPI (dry powder inhaler) představují nedílnou a velmi rozšířenou součást léčby pacientů s plicními chorobami, jako je astma a chronická obstrukční plicní nemoc (CHOPN). Klíčovým parametrem, jenž určuje místo a účinnost depozice v dýchacím ústrojí je velikostní distribuce částic aerosolu (Byron, 1990), která se může měnit v závislosti na složení léčiva a změně teploty a relativní vlhkosti při přechodu z inhalátoru do dýchacího ústrojí člověka. Velikostní distribuce hmotnostní koncentrace částic se v případě inhalátorů nejčastěji měří pomocí kaskádních impaktorů (Weda *et al.*, 2002). Tato metoda je však časově náročná a poskytuje malé rozlišení velikostního spektra. Měření velikostní distribuce pomocí spektrometrů měřících dobu průletu částice aerosolu je rychlejší a poskytuje vysoké rozlišení naměřených velikostních distribucí.

METODY MĚŘENÍ

V rámci této studie byly změřeny velikostní distribuce 2 inhalátorů MDI (I-II) a 4 inhalátorů DPI (III-VI). Měření probíhalo dvěma způsoby, v prvním případě se velikostní distribuce hmotnostní koncentrace měřila pomocí Bernerova nízkotlakého kaskádního impaktoru (BLPI), ve druhém případě jsme použili on-line spektrometr (APS). Vzorky inhalačního aerosolu z jednotlivých inhalátorů byly k přístrojům vedeny trasou simulující začátek dýchacího ústrojí člověka – dutinu ústní a první zatáčku za thorax. BLPI dělil částice do 10 velikostních tříd v rozmezí 25 nm – 10 μ m při průtoku 25 l/min. V případě měření pomocí APS byl průtok aparaturou 17.3 l/min a velikostní distribuce byly naměřeny v 52 velikostních třídách v rozmezí 0,5 – 20 μ m. Současně byla měřena a zaznamenávána intenzita bočního rozptylu světla na částicích. Všechna výše uvedená měření byla prováděna za laboratorních podmínek (t: 25 \pm 1 $^{\circ}$ C a RH: 45 \pm 5%). Vliv zvýšené teploty a vlhkosti na velikost částic byl měřen za podmínek blízkých se vlhkostí podmínkám v dýchacím ústrojí (t: 27 \pm 0,02 $^{\circ}$ C a RH: 95 \pm 0,5%).

VÝSLEDKY, DISKUSE, ZÁVĚRY

Porovnání velikostních distribucí hmotnostních koncentrací částic naměřených pomocí BLPI a APS pro dva inhalátory MDI (I a II) a dva inhalátory DPI (V a VI) za laboratorních podmínek je uvedeno na Obr. 1. Všechny naměřené distribuce byly monomodální s koncentračním maximem okolo 2-3 μm pro inhalátory MDI a 5-8 μm v případě inhalátorů DPI. Získané výsledky ukázaly, že polohy modů získané pomocí BLPI a APS jsou srovnatelné. Při měření velikostních distribucí za podmínek bližších podmínkám v dýchacím ústrojí se ukázal pouze nepatrný posun velikostních distribucí, což ukazuje, že není ovlivněno místo depozice léčiva v plicích.



Obr. 1: Velikostní distribuce hmotnostních koncentrací naměřených pomocí BLPI a APS pro 2 inhalátory MDI (I a II) a 2 inhalátory DPI (V a VI).

PODĚKOVÁNÍ

Autoři práce děkují za podporu grantům MŠMT LTC17010 „Studie účinnosti dodávky léků dávkovaných aerosolovými inhalátory na cílové místo v dýchacím ústrojí“ a COST Action MP1404 SimInhale “Simulation and pharmaceutical technologies for advanced patient-tailored inhaled medicines” (www.cost.eu).

LITERATURA

Byron P.R. (Ed.): Respiratory Drug Delivery, CRC Press, Boca-Raton, USA, (1990).
Weda M., Zanen P., De Boer A.H., Gjaltema D., Ajaoud A., Barends D.M., Equivalence testing of salbutamol dry powder inhalers: In vitro impaction results versus in vivo efficiency, *Int J Pharm.* 249, 247-255, (2002).

3D PRINTING AND PARTICLE EMISSIONS IN WORKPLACE

Jonna KANNOSTO¹, Henna ISHERWOOD¹

¹ Dekati Ltd., Kangasala, Finland, jonna.kannosto@dekati.fi

Keywords: 3D printer, Workplace, Emissions, ELPI, eFilter

INTRODUCTION

3D printing is a practical, cost-effective and fast way to produce prototypes and small-scale parts and these printers are becoming widely used both within industry and in private homes. However, the 3D printing may cause particle emissions in workplaces and homes and thereby increase health risk of workers and residents. Some studies of 3D printer particle emissions have already been made indicating significant ultrafine particle emissions from 3D printers during the printing (Stephens et al. 2013, Yi et al 2016). Ultrafine particles have been found to enter human lungs and deposit to bronchial and alveolar walls from where particles can penetrate tissue and absorb into the bloodstream (Sturm 2016). Hence ultrafine particles may not only endanger lungs but also heart, other organs and even brain by causing cardiovascular diseases, tumors and cancer (Raaschou-Nielsen et al. 2015). In this study, we measured real-time particle emissions in a workplace next to a 3D printer and workers' desks and in lunch and working areas. The aim of this research was to gather information on particle emissions from 3D printing and workers' exposure to these emissions during a workday.

EXPERIMENTAL SETUP

Measurements were made at a small electronics assembly company. The 3D printer was used inside a 150 m² room equipped with a normal office ventilation system placed in the ceiling. No local ventilation system or purifying cabin was installed around the 3D printer. Measurements were made with two High Resolution ELPI[®]+ (Dekati Ltd) and eFilter[™] (Dekati Ltd) instruments both operating at 1Hz sampling rate. Measurement instruments were located in three different places: 1) 10-40 cm from the nozzle of the 3D printer 2) next to the workers' desks and lunch area (background 1) and 3) in working area next to the reflow oven (background 2). During the 1st day of measurements, simultaneous measurements were made next to the printer and workers' desks and lunch area. During the 2nd measurement day, simultaneous measurements were made next to the workers' desks and the reflow oven. The reflow oven was not used during these measurements.

RESULTS AND CONCLUSIONS

Background particle concentration level measurements were made during the night and these levels were found to be very low with total particle number concentration levels around $1.5 \cdot 10^3 \text{ \#/cm}^3$. The 3D printer was found to produce a lot of very small particles ($\sim D_p 14 \text{ nm}$, see Fig. 1) with particle number concentration values varying due

to moving printing nozzle and size of the print object. During normal workdays, additional emissions in this workplace were produced by soldering and those particles were mixed with the 3D printer emissions (see Fig. 1). However, particles from the printer were found to dominate the overall emissions. More detailed results will be presented in the conference.

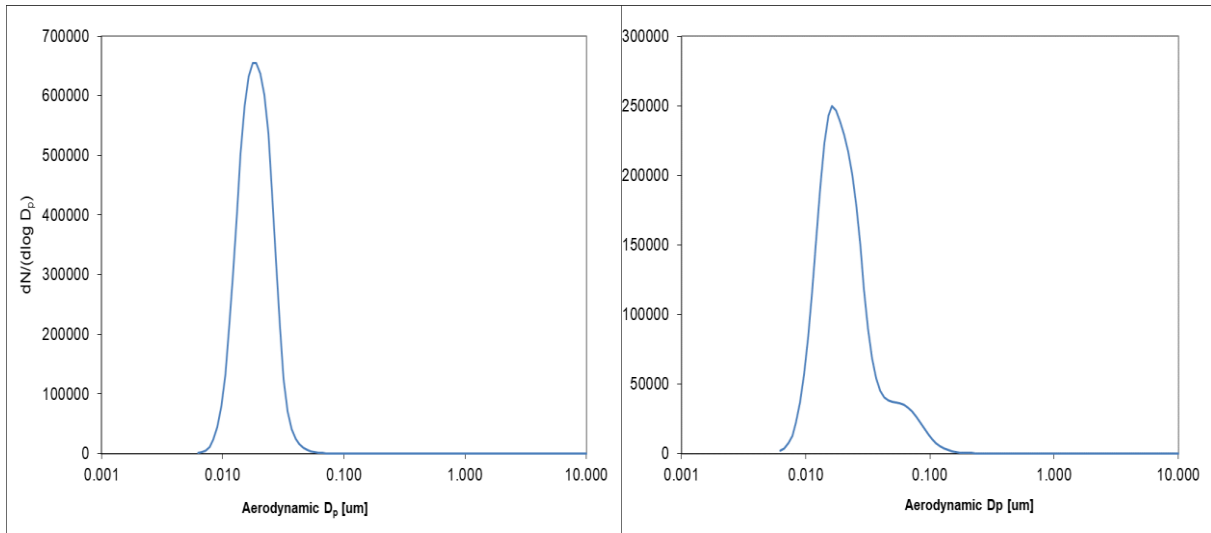


Fig. 1: Particle emissions during 3D printing. Measurement place is next to the reflow oven. Left: only particles from 3D printer. Normal room ventilation system was off. Right: 3D printer and other emissions such as soldering emissions

REFERENCES

- Stephens, B., Azimi, P., El Orch, Z., Ramos, T., Ultrafine particle emissions from desktop 3D printers, *Atmospheric Environment*, 79, 334-339, (2013).
- Yi J, LeBouf RF, Duling MG, et al. Emission of particulate matter from a desktop three-dimensional (3D) printer. *Journal of Toxicology and Environmental Health Part a.*, 79(11):453-465 (2016).
- Sturm R. Total deposition of ultrafine particles in the lungs of healthy men and women: experimental and theoretical results. *Annals of Translational Medicine.* 2016;4(12):234. doi:10.21037/atm.2016.06.05.
- O. Raaschou-Nielsen, R. Beelen, M. Wang, G. Hoek, Z.J. Andersen, B. Hoffmann, M. Stafoggia, et al, Particulate matter air pollution components and risk for lung cancer, In *Environment International*, Volume 87, 2016, Pages 66-73, ISSN 0160-4120, <https://doi.org/10.1016/j.envint.2015.11.007>.

PRVNÍ VYHODNOCENÍ MĚŘENÍ UJČ V PROJEKTU „ODCOM“ NA STANICÍCH V ÚSTÍ NAD LABEM A V LOMU

Helena PLACHÁ¹, Adéla HOLUBOVÁ ŠMEJKALOVÁ², Miroslav BITTER¹, Petr GOLL¹, Jan KUFEL¹

¹Český hydrometeorologický ústav, pobočka Ústí nad Labem, Česká Republika,
placha@chmi.cz

²Český hydrometeorologický ústav, Observatoř Košetice, Česká Republika
adela.holubova@chmi.cz

Klíčová slova: Atmosférické aerosoly, Těkavé látky, SMPS

SUMMARY

Project OdCom was started in 1st of April 2016 as response of increasing number of complaint of odor at germany part of Krušné hory. Main goal is to evaluate odor episodes by measurement of ultrafine particles number, determinate ratio of volatile compounds and to analyze toxicological risks. Only part of measurement (aerosol number concentration with and without termodenuder) is discussed in this abstract. Measurement of size distribution with thermodenuder at two stations in the Czech Republic (Ústí nad Labem, Lom) started in 2017.

ÚVOD

V Ústeckém kraji se kumuluje řada zdrojů těkavých látek ve venkovním ovzduší. Zdrojem jsou například hnědouhelné tepelné elektrárny, chemický průmysl a podobně. Tyto látky jsou často nositeli zápachu a to jak v přirozeném stavu, tak i po řadě vzájemných interakcí. V návaznosti na řadu stížností na zápach z německé strany Krušných hor vznikl v rámci projektu přeshraniční spolupráce Cíl 2 SN-CZ 2014-2020 Hallo Nachbar. Ahoj souse. projekt „ODCOM – Objektivizace stížností na zápach v Erzgebirgskreis a v Ústeckém kraji.“ Realizaci a financování tohoto projektu umožňuje Saská rozvojová banka (SAB), je řízen Saským státním ministerstvem životního prostředí a zemědělství. Realizačním obdobím projektu je 1. 4. 2016 – 31. 3. 2018, doba udržitelnosti projektu je 5 let po předání Závěrečné zprávy projektu. Cílem je objektivní vyhodnocení zápachových epizod, měření ultrajemných částic, zjišťování podílu těkavých látek v jednotlivých velikostních třídách, analyzování toxikologického rizika zapáchajících látek a zjišťování jejich možných zdrojů. Tento příspěvek je zaměřen na část projektu týkající se měření ultrajemných částic.

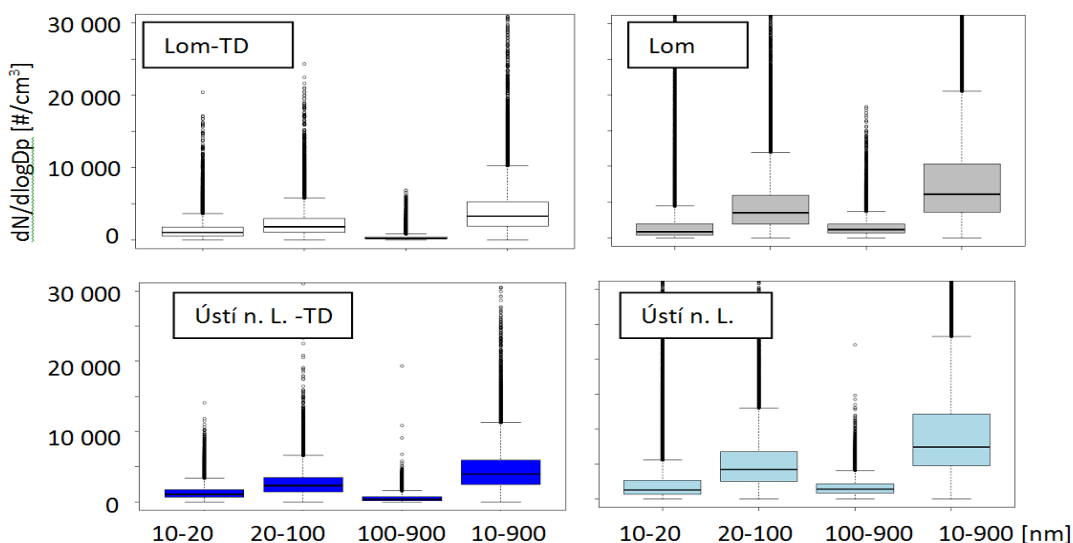
METODY MĚŘENÍ

Od roku 2012 je v kontejneru ČHMÚ v Ústí nad Labem a v Annaberku-Buchholzi provozováno měření velikostní distribuce částic spektrometrem SMPS (Scanning Mobility Particle Sizer Spectrometer, IFT Tropos). V roce 2016 byly na obě strany hranic (stanice Lom a Deutschneudorf) pořízeny další dva přístroje SMPS. Pro potřeby projektu

byly všechny přístroje vybaveny termodesorbéry. Od začátku roku 2017 je spuštěno měření v 5-minutových intervalech měření s termodenuderem a bez něj. Termodenuder (TD) s teplotou 300 °C slouží k odstranění těkavých látek navázaných na aerosolové částice ve vzorku, jež mohou být zdrojem zápachu. Kromě měření velikostní distribuce jsou kontinuálně měřeny i koncentrace znečišťujících látek v ovzduší (SO₂, NO-NO₂-NO_x, PM₁₀, PM_{2,5}, CO, O₃) a meteorologické prvky. Data z SMPS jsou po verifikaci předávána do společné databáze projektu, do imisní databáze kvality ovzduší (ISKO) a do databáze ACTRIS.

VÝSLEDKY

Prvních osm měsíců měření celková koncentrace na stanici Lom (pozaďová venkovská stanice v přírodní a průmyslové zóně) dosahovala průměrně 9168 částic na cm³, měření s TD snížilo celkový počet částic na méně než polovinu. Stanice Ústí nad Labem (pozaďová venkovská stanice v obytné a obchodní zóně) má průměrně 9680 částic, s TD 4739 částic na cm³. Nejvyšší počet částic byl na stanici Ústí nad Labem měřen během ledna a února, na stanici Lom byli zaznamenány nejvyšší hodnoty v červnu a červenci, kdy dominoval příspěvek nukleačního módu. Rozdíly mezi měření s TD a bez v měřeném spektru se projevují na obou stanicích podobně. Po průchodu vzorku telotou 300 °C dochází k snížení počtu zejména částic nukleačního a aitkenova módu (Obr. 1).



Obr. 1: Variabilita počtu částic (10-20 nukleační, 20-100 aitkenův, 100-900 akumulací, 10-900 celkový počet částic), leden-srpen 2017, stanice Lom a Ústí nad Labem, měření s a bez TD. Plné čáry v obdelnících označují medián, barevné obdelníky mezikvartilové rozpětí, svislé čáry jsou maximální nebo minimální hodnoty bez odlehlých hodnot, body odlehlé hodnoty.

PODĚKOVÁNÍ

Tento projekt dále získal finanční prostředky z programu Evropské unie pro výzkum a inovace Horizont 2020 na základě grantové dohody č. 654109 a je podporován ministerstvem Ministerstva školství, mládeže a tělovýchovy České republiky v rámci projektu podpory národní výzkumné infrastruktury ACTRIS - účast České republiky (ACTRIS-CZ - LM2015037).

AEROSOL MEASUREMENTS AND MODELLING AT CZECH METROLOGY INSTITUTE,INTRODUCTION OF AEROMET PROJECT

Jiří ŠPERKA, Marek HAVLÍČEK, Radek ŠLESINGER, Václav HORTVÍK, Miroslav VALTR,
Jan MARTINEK, Petr KLAPETEK

Czech Metrology Institute, Department of Primary Nanometrology and Technical Length,
Brno, Czech Republic,
jsperka@cmi.cz

Keywords: Scanning probe microscopy, Light scattering, AEROMET, Gsvit, Gwyddion

INTRODUCTION

This contribution will introduce a broad spectrum of activities concerning aerosol particle(s) measurements at Czech Metrology Institute (CMI). The first part of the presentation will describe current research topics on aerosols:

- Nanometrology instrumentation, especially Atomic Force Microscopy (AFM) measurements of regular and non-regular aerosol particles, data evaluation in Gwyddion software, modelling of particles, e.g. creation of virtual images and simulations of AFM measurements;
- Research focused on light scattering experiments of individual particles and outputs from software for modelling of light scattering on spherical particles;
- Employment of 3D printed parts for aerosol measurements, introduction of 3D printed enclosure for cheap particle sensor;
- Notes on ISO 21501 standard.

The second part of the presentation will introduce AEROMET project in general and activities of CMI within this project, especially numerical support for X-ray standing wave based measurements and development of GPU based geometrical optics solver for X-ray standing wave calculations and preprocessor for creating complex and more realistic particle geometries.

EXPERIMENTAL SETUP

Samples for AFM measurements were particles dispersed on microscope slide in water that was later evaporated. Particles used are following: (i) polymer spherical particles, (ii) gold nanorods, (iii) pollen particles. AFM measurements were performed using Bruker Icon instrument, experiment mode: PeakForce QNM in Air, used probe: ScanAssystAir. The measured data were evaluated using Gwyddion software (<http://gwyddion.net>).

FDTD solver Gsvit (<http://gsvit.net>) was used for near-field optics phenomena calculations.

RESULTS AND CONCLUSIONS

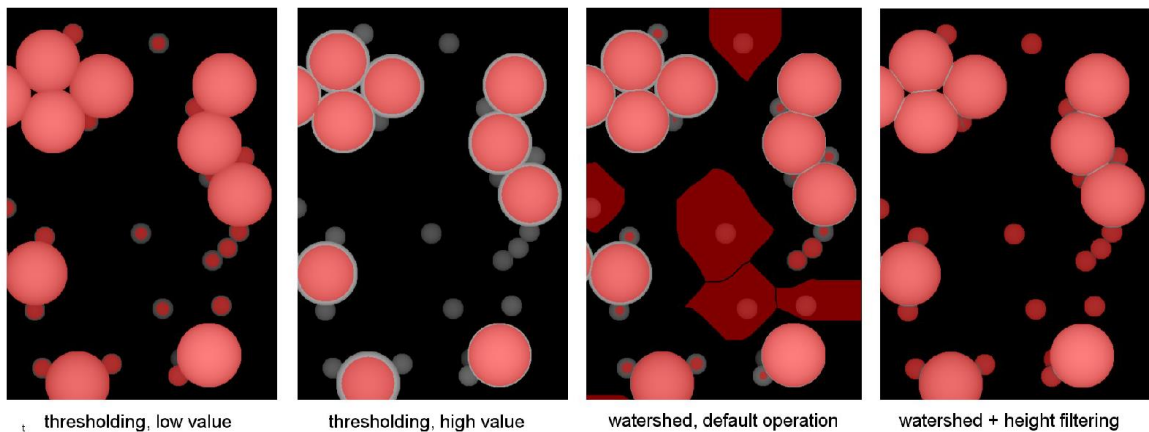


Fig. 1: Example of numerical simulation output and analysis of polydisperse particles: various options for segmentation.

Results of measured AFM data of spherical and non-spherical particles evaluated in Gwyddion software will be presented. Outputs of AFM data processing and their evaluation will be presented for comparison with real AFM measurements as well (see four images in Fig. 1 as an example of polydisperse particles modelling).

ACKNOWLEDGEMENT

This project has received funding from the EMPIR programme cofinanced by the Participating States and from the European Union's Horizon 2020 research and innovation programme. The authors also acknowledge CMI project n. 17601404 'Měření nepravidelných nanočástic'.

REFERENCES

AEROMET PROJECT official webpage: <http://www.aerometproject.com/>
Open Source FDTD Solver <http://gsvit.net>
Gwyddion Free SPM analysis Software <http://gwyddion.net>