

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

3. - 4. Listopadu 2011, Čejkovice

**PROCEEDINGS OF 12TH ANNUAL CONFERENCE
OF THE CZECH AEROSOL SOCIETY**

3rd – 4th November 2011, Čejkovice



Published by the Czech Aerosol Society

Vydala Česká aerosolová společnost

Editor: Petr Vodička

ISBN: 978-80-86186-31-3

OBSAH

Jiří SMOLÍK

ÚVOD..... 7

Martin BRANIŠ, Jan HOVORKA

IDENTIFIKACE ZDROJŮ AEROSOLU V OVZDUŠÍ MĚSTSKÉHO BYTU..... 9

Luboš FOREJT, Jiří HEMERKA

VLIV OKRAJOVÝCH PODMÍNEK V ČISTÉM PROSTORU NA OCHRANU PRACOVNÍKA
PŘED AEROSOLOVÝM ZNEČISTĚNÍM..... 15

Ludmila MAŠKOVÁ, Jiří SMOLÍK, Jakub ONDRÁČEK, Martina OHLÍDALOVÁ

AEROSOLOVÉ ČÁSTICE VE VNITŘNÍM PROSTŘEDÍ NÁRODNÍHO MUZEA..... 17

Jiří SMOLÍK, Ludmila MAŠKOVÁ, Naděžda ZÍKOVÁ, Jakub ONDRÁČEK

DEPOSITION OF AEROSOL PARTICLES ON FILTER SURFACES 19

Daniela ĎURČANSKÁ, Dušan JANDAČKA

KONCENTRÁCIE KOVŮ SLEDOVANÝCH V TUHÝCH ČASTICIACH PRODUKOVANÝCH
CESTNOU DOPRAVOU 25

Alena KOŘÍNKOVÁ, Helena DOLEŽALOVÁ WEISSMANNOVÁ

STANOVENÍ TĚŽKÝCH KOVŮ V PEVNÝCH ENERGETICKÝCH ODPADECH POMOCÍ
SEKVENČNÍ EXTRAKCE..... 31

Pavel MIKUŠKA, Kamil KŘŮMAL, Martin VOJTĚŠEK, Zbyněk VEČEŘA

SEZÓNŇNÍ ZMĚNY V KONCENTRACI KOVŮ A IONTŮ V MĚSTSKÉM AEROSOLU
V BRNĚ A ŠLAPANICÍCH 35

Jaroslav SCHWARZ, Vladimír HAVRÁNEK

CHEMICAL COMPOSITION OF PM_{2.5} AT RURAL BACKGROUND SITE KOŠETICE..... 37

Valeri LEVDANSKY, Jiří SMOLÍK, Vladimír ŽDÍMAL, Pavel MORAVEC

SIZE-DEPENDENT RATE CONSTANT OF CHEMICAL REACTIONS IN NANOSCALE PARTICLES..... 39

Zdeněk KOŽIŠEK, Pavel DEMO, Alexey SVESHNIKOV

KINETIC OF FORMATION OF CRYSTALLINE NUCLEI ON ACTIVE CENTERS 41

Valeri LEVDANSKY, Jiří SMOLÍK, Vladimír ŽDÍMAL, Pavel MORAVEC

INFLUENCE OF SIZE EFFECTS ON HOMOGENEOUS NUCLEATION INSIDE NANOPARTICLES 45

Kamil KŘŮMAL, Pavel MIKUŠKA, Zbyněk VEČEŘA

POROVNÁNÍ KONCENTRACÍ ORGANICKÝCH SLOUČENIN V PM₁ AEROSOLU
V BRNĚ A ŠLAPANICÍCH 47

Petr VODIČKA, Jaroslav SCHWARZ

DIURNAL TRENDS OF CARBONACEOUS AEROSOLS AT PRAGUE SUBURBAN STATION
DURING DIFFERENT SEASONS 51

Nela KUBÁTKOVÁ, Kamil KŘŮMAL, Pavel MIKUŠKA, Zbyněk VEČEŘA ANALÝZA SACHARIDŮ A MARKERŮ SPALOVÁNÍ DŘEVA V ATMOSFÉRICKÝCH AEROSOLECH	55
Petra POKORNÁ, Jan HOVORKA, Philip K. HOPKE, Naila SIDDIQUE ODHAD ZDROJŮ PM ₁₋₁₀ V OBCI BŘEZNO U CHOMUTOVA	59
Jan TOPINKA, Alena MILCOVÁ, Jana SCHMUCZEROVÁ, Martin MAZAČ, Martin PECHOUT, Michal VOJTÍŠEK-LOM COMPARISON OF GENOTOXICITY OF EXHAUST FROM A DIESEL, BIODIESEL AND RAPESEED OIL POWERED ENGINE – PILOT STUDY	65
Jiří HUZLÍK, Roman LIBČINSKÝ, Pavel MIKUŠKA IDENTIFIKACE ZDROJŮ RESUSPENDOVANÝCH PEVNÝCH ČÁSTIC STATISTICKÝMI METODAMI	69
Naděžda ZÍKOVÁ, Vladimír ŽDÍMAL SMPS SPEKTRA PŘI RŮZNÝCH METEOROLOGICKÝCH PODMÍNKÁCH.....	75
Jakub ONDRÁČEK, Petr VODIČKA LONG TIME MEASUREMENT OF AEROSOL HYGROSCOPICITY AT KOŠETICE BACKGROUND STATION.	79
Pavel MORAVEC, Jiří SMOLÍK, Snejana BAKARDJIEVA, Valeri V. LEVDANSKY GENERATION OF BINARY COO _x /SiO ₂ NANOPARTICLES FROM ORGANOCOMPOUND PRECURSORS	85

 **ECM ECO Monitoring**

Vážené kolegyně, vážení kolegové,

takže letos zase v Čejkovicích! Vypadá to, že se na Moravě daří nejen dobrému vínu, ale i konferenci České aerosolové společnosti, která je s dvaceti příspěvky zatím druhá největší. A to i ze zahraniční účasti. Témata zahrnují jak chování aerosolů ve vnitřním a vnějším ovzduší, jejich složení a identifikaci zdrojů, tak i stále populárnější nanočástice.

Tradiční byla účast našich členů na Evropské aerosolové konferenci v Manchesteru, které se sedmnácti příspěvky účastnilo patnáct členů. Letos jsme bohužel trochu zapomněli na skupinové foto našich účastníků, které bývá nedílnou součástí našeho sborníku. Snad to bylo způsobeno i větrným a deštivým počasím v Anglii. Určitě to napravíme příští rok v Granadě!

Tradiční je také sponzoring naší konference firmou ECM ECO Monitoring spol. s r.o., které tímto upřímně děkujeme.

Praha, 19. 10. 2011

Jiří Smolík
předseda ČAS



EAC 2013 PRAGUE
European Aerosol Conference
1-6 September 2013



IDENTIFIKACE ZDROJŮ AEROSOLU V OVZDUŠÍ MĚSTSKÉHO BYTU

Martin BRANIŠ, Jan HOVORKA

Univerzita Karlova, Přírodovědecká fakulta, Ústav pro životní prostředí, Albertov 6, 128 43 Praha 2
email: branis@natur.cuni.cz

Klíčová slova: Vnitřní prostředí, kvalita ovzduší, PM₁, PCA

SUMMARY

We studied indoor 24-hour concentrations of particulate matter below 1 μ m in aerodynamic diameter. The measurements were carried out in a residence situated in central Prague during one summer and two winter campaigns. Harvard impactors (HI) with air flow of 10 and 23 l/min were deployed and the aerosol concentrations were assessed by gravimetry. Chemical analysis of samples included black carbon, water soluble organic carbon, anions (Cl, SO₄²⁻, NO₃⁻), cations (NH₄⁺, Ca²⁺, K⁺, Na⁺) and metals (Cr, Cd, Pb and Ni). Besides, indoor temperature, humidity, NO, NO₂, NO_x, O₃ were measured as well. Human activity was registered in a diary. Supportive data on outdoor variables were collected as well: PM₁₀ (from the nearest fixed site monitor), PM_{2.5} (HI), SO₂, NO, NO₂, O₃, Black smoke (detected from PM_{2.5} HI filters), ambient temperature, humidity, wind speed and selected metals (Cr, Cd, Pb and Ni) were measured. Principal component analysis (PCA) with varimax rotation was deployed to apportion the sources of indoor aerosol. The PCA revealed 5, 6 and 7 factors for the first winter, second winter and summer campaigns respectively. The results showed that in most of the days measured the outdoor PM concentrations influenced the indoor ones. Exceptionally short excursions of higher PM concentrations were notice also indoors. Interestingly, besides the main factor – traffic, one of the most pronounced factors was related to chloride ions linked to Na, K and Ca cations. This effect was episodic and suggested a long range transport of sea salt aerosol. Mass closure showed that the largest part of the mass was attributed to unidentified fraction, presumably organic matter. From the analyzed fraction, black carbon, sulfate, ammonium and water soluble organic carbon were the most abundant compounds. We conclude that under natural ventilation conditions, road traffic this the e predominant contributor to fine indoor PM. Cooking, which was expected to be the main source of indoor aerosol was found to be one of the least important factors.

ÚVOD

Znečištění ovzduší aerosolem je věnována pozornost již několik desetiletí, zejména pro prokázané účinky na lidské zdraví (Pope a Dockery 2006). V souvislosti s tím je obvykle rutinně sledována frakce PM₁₀ nebo PM_{2.5}. O charakteristikách (složení, variabilitě) jemnějších frakcí, stejně jako o jejich zdravotních účincích je poměrně málo informací a dosavadní studie nepřinášejí konzistentní výsledky (Samet et al. (2007). V souvislosti s těmito fakty i s tím, že moderní člověk tráví až 90% svého času ve vnitřních prostorách budov (Echols et al., 1999), sledovali jsme během tří kampaní sezónní a denní variabilitu PM₁ (aerosol s aerodynamickým průměrem částic 1 μ m a menším) v ovzduší standardního bytu umístěného v rezidenční oblasti Prahy.

METODIKA

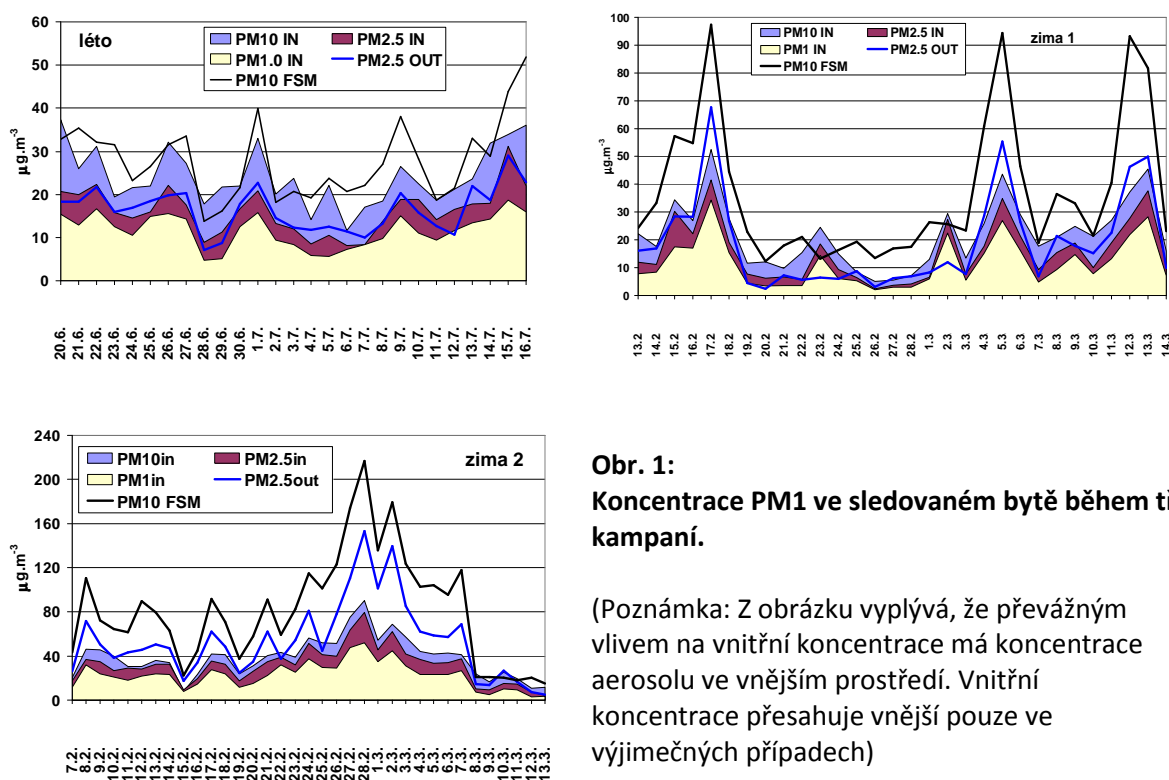
Měření probíhalo v rezidenční oblasti Prahy 6 – městské části Bubeneč v třípokojevém bytě v němž sídlila pětičlenná rodina. Byt byl vytápěn etážovým topením na zemní plyn. Hmotnostní koncentrace aerosolu byly zjišťovány pomocí nízkobjemového Harvard impaktoru. Sledovali jsme 24-hod. koncentrace PM₁₀, PM_{2.5} a PM₁ uvnitř a PM_{2.5} venku. Průtok impaktory byl měřen elektronickým bublinkovým průtokoměrem Gilian. Ke srovnání byla použita data PM₁₀ z nejbližšího

monitoru AIM (č. 776). Z mikroklimatických podmínek jsme dále měřili teplotu a relativní vlhkost a použili údaje o rychlosti větru (ČHMÚ Karlov). Hmotnostní koncentrace všech sledovaných frakcí aerosolu na filtrech byla určena gravimetricky (Sartorius, přesnost 10 µg),. Filtry byly 24 hodin před vážením ekvilibrovány na teplotu cca 20°C a konstantní relativní vlhkost (43 %) v exsikátoru (K₂CO₃). Ke zjištění aktivity osob v bytě bylo využito údajů z dotazníků.

Na filtrech s částicemi PM₁ byla nejprve provedena analýza obsahu BC použitím nedestruktivní optické metody (soot photometer). Poté byly rozpůleny keramickými nůžkami. Jedna část byla určena k analýze anorganických iontů (Cl, SO₄²⁻, NO₃⁻, NH₄⁺, Ca²⁺, K⁺, Na⁺) pomocí iontové chromatografie (Metrohm IC 690) a WSOC (analyzátor TOC s katalytickou oxidací, TOC-VCPH Shimadzu) a druhá ke stanovení vybraných kovů (Ni, Cr, Cd a Pb) za použití atomového absorpčního spektrometru s elektrotermickou atomizací v uhlíkové kyvetě (GFETA-AAS, 4100 ZL Perkin Elmer). Získaná data byla statisticky analyzována pomocí programu SPSS.

VÝSLEDKY A ZÁVĚRY

Koncentrace aerosolu vykazovaly ve všech kampaních výraznou denní variabilitu. Vnitřní hodnoty byla v převážně ovlivněny hodnotami vnějšími. Zimní koncentrace byly vyšší, než letní, přičemž nejvyšší hodnoty byly naměřeny během epizod ve druhé zimě. Dobrý soulad námi měřených hodnot s hodnotami M10 AIM ukazovaly na dobrou reprezentativnost našeho měření a minimální ovlivnění případnými místními zdroji (Obr. 1).

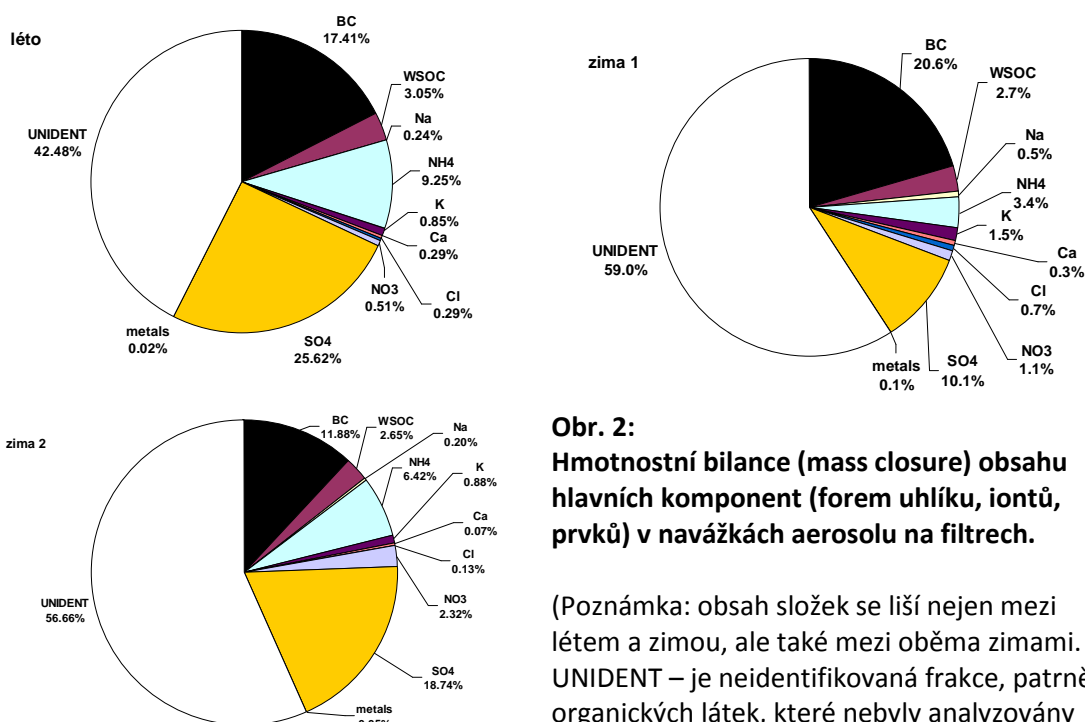


Obr. 1:
Koncentrace PM1 ve sledovaném bytě během tří kampaní.

(Poznámka: Z obrázku vyplývá, že převážným vlivem na vnitřní koncentrace má koncentrace aerosolu ve vnějším prostředí. Vnitřní koncentrace přesahuje vnější pouze ve výjimečných případech)

Hmotnostní bilanční analýzy (mass closure) ukázala, že největší složkou aerosolu na filtrech byla tzv. neidentifikovaná část. Podle současných znalostí se jednalo nejspíše o organickou hmotu. Vzhledem k malé navážce na filtrech nebylo možno analýzu organických složek zpracovat. vedle neidentifikované frakce byl zjištěn vysoký obsah uhlíku (forma „black carbon“), dále síranových

a amonných iontů. Z dalších složek stojí za zmínku WSOC a v letním období i nezanedbatelné množství dusičnanových iontů. Analýzy ukazují, že sekundární aerosol hraje v bilanci hmotnosti aerosolu (po uhlíkatých frakcích) významnou roli. Obsah kovů byl téměř na hranici stanovení a jeho hmotnostní obsah je téměř zanedbatelný (Obr. 2).



Obr. 2: Hmotnostní bilance (mass closure) obsahu hlavních komponent (forem uhlíku, iontů, prvků) v navážkách aerosolu na filtrech.

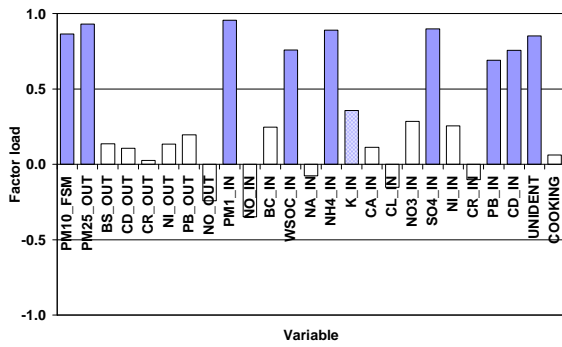
(Poznámka: obsah složek se liší nejen mezi létem a zimou, ale také mezi oběma zimami. UNIDENT – je neidentifikovaná frakce, patrně organických látek, které nebyly analyzovány vzhledem k relativně nízké navážce na filtrech)

Pokus o identifikaci zdrojů, které ovlivňují koncentraci PM_{10} v bytě ukázal dominantní vliv vnějšího prostředí. PCA odhalila pro každou kampaň několik faktorů, které se v některých aspektech liší, nicméně vykazují celou řadu podobných rysů. V letní kampani (Obr. 3) bylo zjištěno 7 faktorů, z nichž první dva jednoznačně ukazují na dopravní zdroj. Jednak jsem patrně o hmotnostně významný příspěvek „starého“ aerosolu (1. faktor) a o příspěvek čerstvého aerosolu vázaného na NO , obsah sazí (black carbon) a sekundární složky (síranové a amonné) ionty. Obě zimní kampaně (Obr. 4 a Obr. 5) jsou charakteristické vysokým vlivem dopravních zdrojů. První faktor vysvětluje přes 35% variability souboru u první a přes 40% u druhé zimy. Zajímavým zjištěním je, že ve všech případech je ve vnitřním ovzduší nalezen nezanedbatelný faktor (13,7%; 11,9% a 9,1%) ukazující na vliv Cl iontů ve spojení s K , Cl a Ca . jde patrně o průnik aerosolu, který má svůj původ v epizodách dálkového přenosu mořské soli. Pro tuto hypotézu bude třeba provést ještě doplňkové šetření zpětných trajektorií ve dne s zvýšenou koncentrací těchto iontů. Oproti očekávání jsme zaznamenali pouze malý vliv lidské činnosti – zejména vaření. Významnost tohoto faktoru je dokumentován pořadím důležitosti faktoru (a podílu vysvětlení variability souboru. V létě bylo vaření až 5. (7,7%) v první zimě 6. (4,8) a ve druhé zimě 4. (9,7%) faktorem v pořadí významnosti. PCA také ukázala, že zdroj kovů ve vnitřním prostředí je patrně též vázán na průnik z vnějšku. Výjimkou je možná Ni , zejména v zimě. Nicméně vysoký podíl stanovení pod mezí detekce nedovoluje učinit zásadní závěry. Ni je identifikován jako prvek související s vařením. I když s vysokou mírou pochybností je možno odhadnout, že určité množství tohoto prvku se dostává do ovzduší při užívání nerezového nádobí zahřívajícího na plynu.

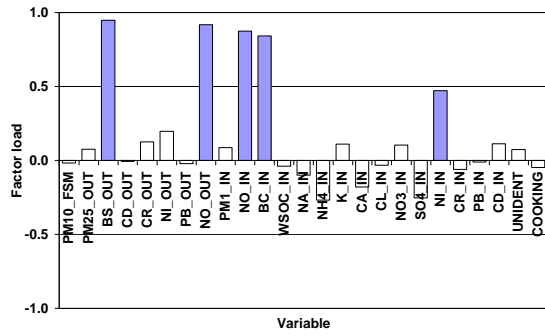
PODĚKOVÁNÍ

Projekt byl podpořen grantem MŠMT NPVII INAIR (č. 2B2B08077) a zčásti i grantem (URBAN-AEROSOL (č. EK EVK4-CT-2000-00018).

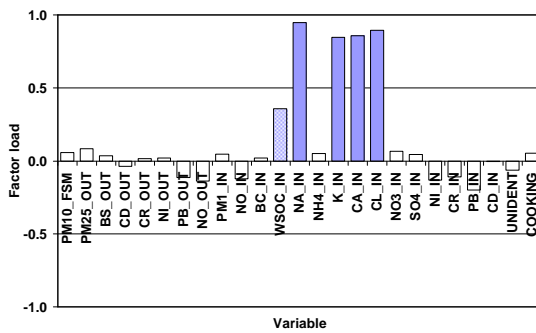
1



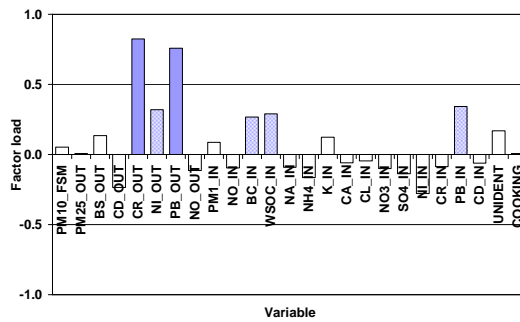
2



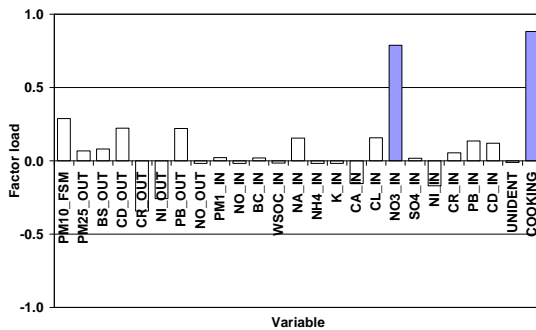
3



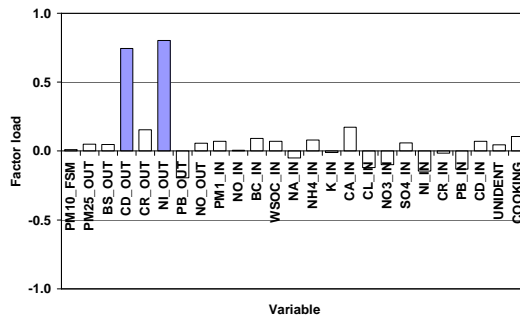
4



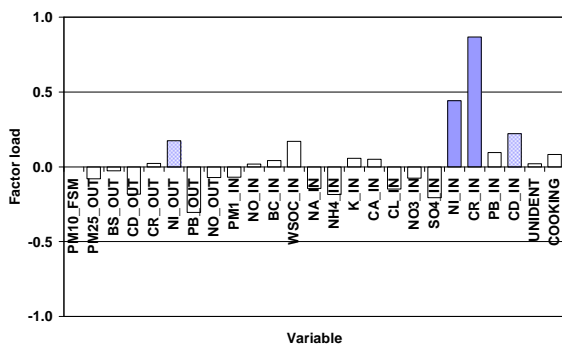
5



6



7

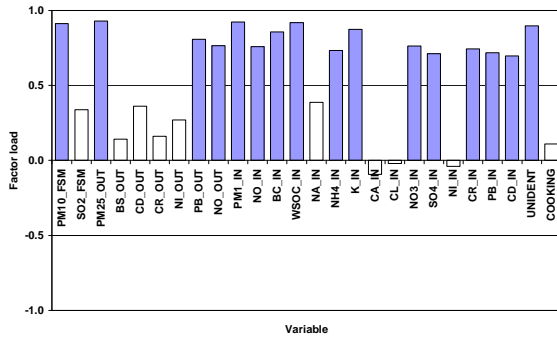


Obr. 3:

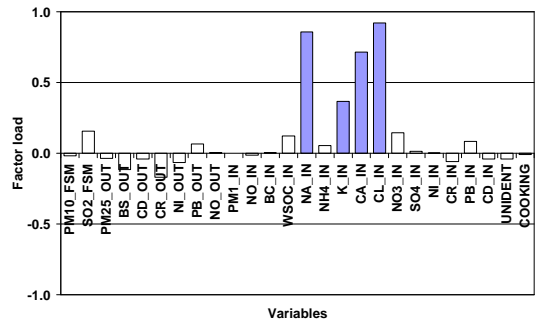
Výstup z PCA – identifikace sedmi hlavních zdrojů (sedm hlavních faktorů) ve vnitřním prostředí bytu v průběhu letní kampaně.

(Pozn.: Faktor 1 vysvětluje 28,5% variability souboru; 2 – 14,9%; 3 – 13,7%; 4 – 7,8%; 5 – 7,7; 6 – 5,6; 7 – 5,4).

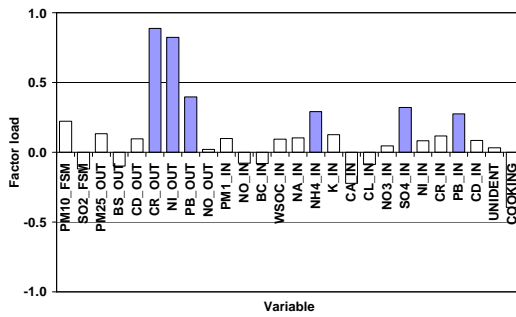
1



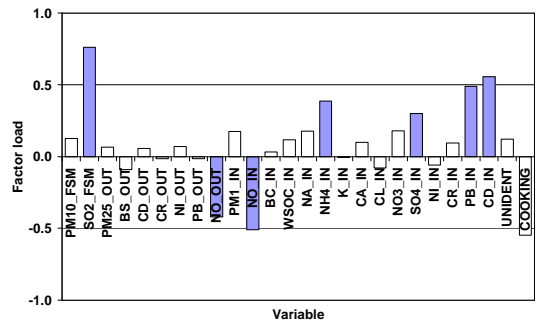
2



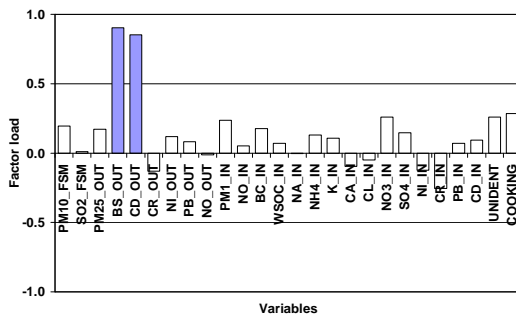
3



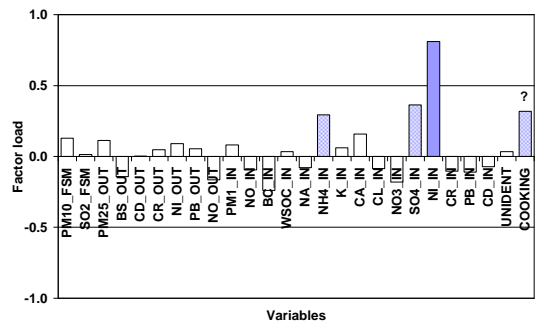
4



5

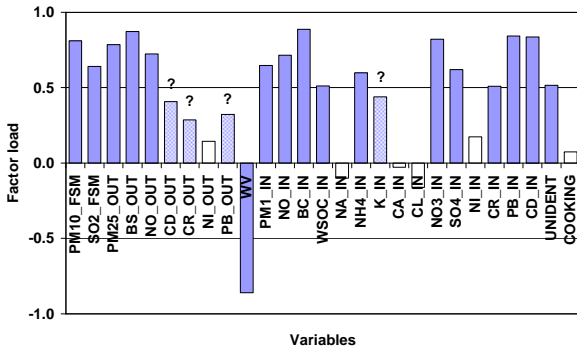


6

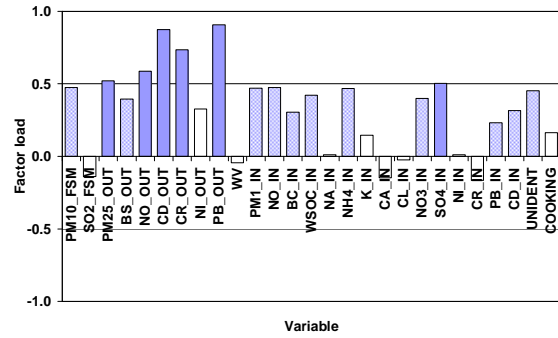


Obr. 4: Výstup z PCA – identifikace šesti hlavních zdrojů (hlavních faktorů) ve vnitřním prostředí bytu v průběhu 1. zimní kampaně. (Pozn.: Faktor 1 vysvětluje 41,3% variability souboru; 2 – 9,1%; 3 – 8,8%; 4 – 8,8%; 5 – 8,2; 6 - 4,8).

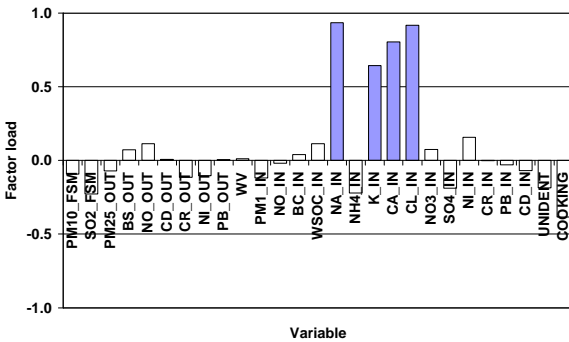
1



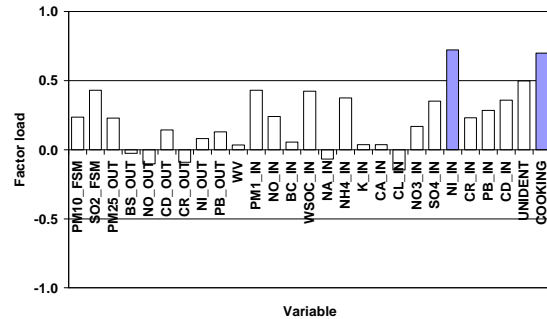
2



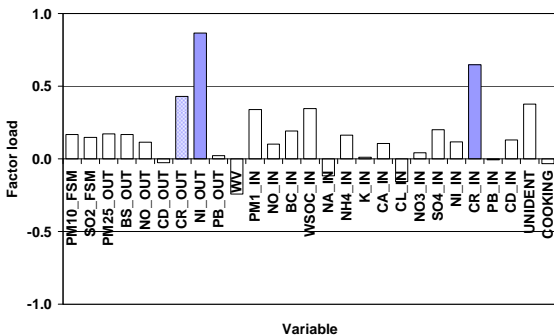
3



4



5



Obr. 5:

Výstup z PCA – identifikace pěti hlavních zdrojů (hlavních faktorů) ve vnitřním prostředí bytu v průběhu 2. zimní kampaně.

(Pozn.: Faktor 1 vysvětluje 35,8% variability souboru; 2 – 18,7%; 3 – 11,9%; 4 - 9,7%; 5 – 7,8).

LITERATURA

Echols, S.L., Macintosh, D.L., Hammerstrom, K.A., Ryan, P.B., 1999. Temporal variability of microenvironment time budgets in Maryland. *J. Exp. Anal. Environ. Epidemiol.* 9, 502-512.

Pope III, C.A. and Dockery, D.W., 2006. Health Effects of Fine Particulate Air Pollution: Lines that Connect. *J. Air Waste Manage. Assoc.* 56, 709–742.

Samet, J.M., Graff, D., Bernsten, J., Ghio, A.J., Huang, Y.-C.T., Devlin, R.B., 2007 A Comparison of Studies on the Effects of Controlled Exposure to Fine, Coarse and Ultrafine Ambient Particulate Matter from a Single Location. *Inhal Toxicol*, 19 (Suppl. 1), 29-32.

VLIV OKRAJOVÝCH PODMÍNEK V ČISTÉM PROSTORU NA OCHRANU PRACOVNÍKA PŘED AEROSOLOVÝM ZNEČIŠTĚNÍM

Luboš FOREJT a Jiří HEMERKA

Ústav techniky prostředí, Fakulta Strojní, ČVUT v Praze
email: lubos.forejt@fs.cvut.cz, jiri.hemerka@fs.cvut.cz

Klíčová slova: CFD, proudění vzduchu, šíření znečišťující látky, čistý prostor, 3D model

SUMMARY

Cleanroom air-conditioning is a highly energy demanding system. In some cases it is possible to reduce high air exchange rate in the room and to reduce the overall energy consumption. The article analyzes the effect of airflow reduction, setting differential supply velocity in a cleanroom ceiling, ratio between left and right side air exhaust and other boundary conditions. The results show how these changes impact the transport of contamination to a workplace and to a person's breathing zone.

ÚVOD

Čisté prostory patří mezi aplikace klimatizace s velkými nároky na provoz. Dle normy ISO 1644-4 je zavedena klasifikace ISO 2 až 8. Jednosměrný přívod vzduchu je požadován u prostorů nižších třídy ISO 2 až ISO 5, s výstupní rychlostí mezi 0,3 a 0,5 m/s. Intenzita výměny vzduchu tak dosahuje stonásobky objemů místnosti, což vede ke značným nákladům na provoz vzduchotechniky. Ředění a vytěsňování znečišťující látky vysoce čistým vzduchem však zaručují bezpečnost výrobku a ochranu pracovníka.

V některých případech je možné a i doporučené optimalizovat náklady snížením průtoku vzduchu v komunikačních zónách či vhodnou volbou uspořádání přívodu a odvodu vzduchu. Problematika šíření znečišťujících látek je v tomto příspěvku zúžena na prostory s nejednosměrným prouděním se zónou ochrany pracovníka, tj. prostory s vývinem znečišťujících látek, jako např. ve farmaceutickém průmyslu. Skoková změna rychlosti ve stropním přívodu vzduchu (mezi pracovní a komunikační zónou) vedoucí k úspoře provozních nákladů však může v některých případech působit negativně na šíření znečišťující látky. Příspěvek je proto zaměřen na numerickou analýzu vlivu uspořádání přívodu a odvodu vzduchu v čistém prostoru s ohledem na šíření škodliviny v oblasti pracovníka a v jeho dýchací zóně.

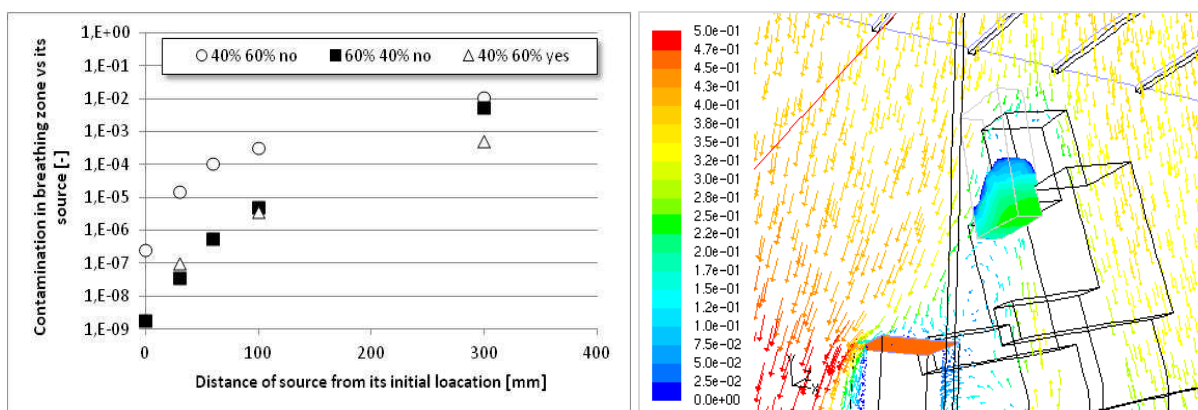
Jedná se o jedno z témat řešení Výzkumného záměru Technika životního prostředí, jehož širším cílem je návrh takového uspořádání přívodu a odvodu vzduchu, kde lze s respektováním šíření znečišťujících látek dosáhnout snížení intenzity výměny vzduchu a tím i snížení provozních nákladů.

METODA A VÝSLEDKY

Numerický 3D model čistého prostoru, popsáný v (Hemerka a kol. 2010, Forejt a Hemerka 2011), je 3-zónový model čistého prostoru s jednosměrným přívodem vzduchu stropem, odvodem vzduchu pracovním stolem a štěrbinou u podlahy v komunikační zóně a zdrojem znečišťující látky umístěným na pracovním stole. Model byl vytvořen v programu Fluent/Gambit a ověřen fyzikálními měřeními v laboratořích ÚTP FS ČVUT v Praze. Výpočtová oblast byla zasítována čtyřstěnnými buňkami, jejichž celkový počet byl 2 633 897. Nejmenší buňka měla velikost přepočtenou na hranu krychle 1,5 mm a největší 36 mm.

Sledovány byly následující případy, které mapují: a) vliv snížení objemového průtoku vzduchu o 25 % (vstupní rychlost vzduchu byla zmenšena z 0,4 m/s na 0,3 m/s); b) vliv skokové změny rychlosti ve stropě; c) vliv změny nastavení poměru odvodu vzduchu; d) a vliv mohutnosti zdroje

škodliviny; a e) vliv polohy zdroje znečišťující látky. Na Obr. 1 vlevo je například dokumentován vliv změny polohy zdroje znečišťující látky, kdy je posunutý blíže k pracovníkovi při dvou nastaveních poměru odsávání vzduchu mezi levou a pravou stranou (40:60 a 60:40). Na Obr. 1 vpravo je zobrazeno vektorové pole rychlostí v pracovní oblasti a koncentrační pole v dýchací zóně osoby.



Obr. 1: vlevo - Vliv polohy zdroje znečišťující látky na její koncentraci v dýchací oblasti pracovníka. Vpravo – Pole koncentrace v obálce okolo hlavy pracovníka a vektory rychlosti proudění vzduchu v dané oblasti.

Další výsledky ukázaly, že skokové změny rychlosti v přiváděném proudu vzduchu ze stropu mají spíše negativní vliv na šíření znečišťující látky (zhoršení podmínek). Poměr odsávání mezi levou a pravou stranou má významný vliv na ochranu pracovníka před znečišťující látkou. Při homogenním přívodu vzduchu ze stropu nemá pokles průtoku vzduchu vliv na koncentrační pole v pracovní oblasti. V případě, že se ve stropě rychlosti vzduchu skokově měnily, nedochází ke zhoršení podmínek jen v některých případech, kdy se přivádí znečišťující látka nízkou rychlostí 0,01 m/s. Snížení průtoku při mohutném zdroji, tj. 0,2 m/s, má vždy za následek zvýšený dosah znečišťující látky a tedy zhoršení ochrany pracovníka.

ZÁVĚRY

Nastavení okrajových podmínek proudění vzduchu významně ovlivňuje ochranu pracovníka z hlediska čistoty prostředí v jeho dýchací zóně. Skoková změna rychlosti ve stropě má za následek spíše zhoršení podmínek. Naopak vhodným nastavením odsávání vzduchu lze zachovat či zlepšit ochranu dýchací zóny pracovníka a to při současném snížení celkového průtoku vzduchu.

PODĚKOVÁNÍ

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

LITERATURA

ČSN EN ISO 14644-4. Čisté prostory a příslušné řízené prostředí – Část 4: Návrh, konstrukce a uvádění do provozu. Český normalizační institut, (2001).

Hemerka J., Forejt L., Vybíral P. 2D a 3D model šíření znečišťujících látek v čistém prostoru. *Sborník konference České aerosolové společnosti*, 13-18, (2010).

Forejt L. a Hemerka J. Vliv uspořádání přívodu a odvodu vzduchu v čistém prostoru na šíření škodliviny v oblasti pracovníka. *Časopis VVI*, 4a, 91-98, (2011).

AEROSOLOVÉ ČÁSTICE VE VNITŘNÍM PROSTŘEDÍ NÁRODNÍHO MUZEA

Ludmila MAŠKOVÁ^{1,2}, Jiří SMOLÍK¹, Jakub ONDRÁČEK¹, Martina OHLÍDALOVÁ³

¹Ústav chemických procesů AV ČR, v.v.i., Praha, email: maskova@icpf.cas.cz

²Univerzita Karlova v Praze, Přírodovědecké fakulta, Praha ³Národní muzeum, Praha

Klíčová slova: vnitřní prostředí, početní velikostní distribuce, muzeum

SUMMARY

Particulate matter (PM) can be harmful for works of art by causing soiling and chemical damage, depending on particle size and chemical composition. The aim of this study was to investigate concentrations and sources of airborne PM in the indoor environment of the National Museum in the centre of Prague and in a small town Terezín, and to establish the relationship between the indoor and outdoor environment. The measurements have been done during two intensive campaigns and included particle number concentrations and size distributions. Time variation of fine particles concentration in Prague indicated outdoor origin with traffic as the most probable source. The concentration of coarse particles revealed periodic increase and decrease, corresponding to beginning and end of visiting hours, indicating visitors as a source of these particles.

ÚVOD

Aerosolové částice představují závažné riziko pro předměty uložené v muzeích a depozitářích. Částice primárně znečišťují povrchy, ale hrubší částice bývají abrasivní a při manipulaci mohou napomáhat mechanickým poškozením. Jemné částice pak mohou být acidické nebo alkalické povahy a bývají též hygroskopické, z toho plyne, že vedle chemické degradace mohou způsobovat i navlhání při změnách relativní vlhkosti (Hatchfield, 2002, Nazaroff a kol., 1990).

Cílem této práce bylo zjistit jaké jsou koncentrace částic ve dvou různých typech vnitřního prostředí Národního muzea (NM), a to v historické budově v Praze a depozitáři v Terezíně. Dále pak definovat vztah mezi vnitřním a vnějším ovzduším a na základě těchto údajů stanovit možné zdroje částic ve vnitřním prostředí.

MĚŘENÍ

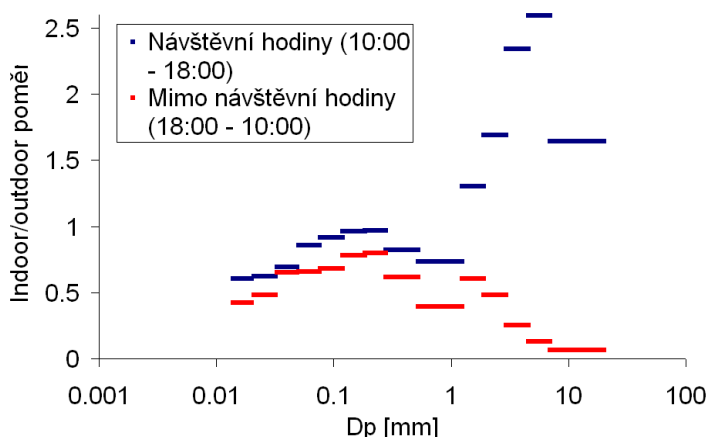
V NM proběhly dvě intenzivní osmidenní měřicí kampaně. První na jaře 2010 v expozici pravěku v historické budově NM v Praze a druhá na podzim 2011 v depozitáři historického textilu v budově bývalých Magdeburských kasáren v Terezíně. Během těchto kampaní byly sledovány početní koncentrace a velikostní distribuce částic ve rozmezí od 14 nm do 20 μm . Koncentrace a distribuce částic byly měřeny přístroji Scanning Mobility Particle Sizer (SMPS 3936, TSI, USA) a Aerodynamic Particle Sizer (APS 3321, TSI, USA). Ve vnitřním prostředí byla dále pomocí přístroje PS32 (Sensotron, Polsko) kontinuálně měřena teplota, relativní vlhkost a koncentrace oxidu uhličitého. V NM v Praze probíhaly návštěvní hodiny každý den od 10 do 18 hod. Na začátku návštěvních hodin byla okna v expozici otevřena a na jejich konci zavřena. Depozitář NM v Terezíně není přístupný veřejnosti a mimo návštěv restaurátorů a konzervátorů je uzavřený.

VÝSLEDKY

Ze srovnání časových průběhů koncentrací jemných částic ve vnitřním a vnějším ovzduší NM v Praze bylo zjištěno, že jemné částice pocházejí převážně z venkovního ovzduší a jejich zdrojem je

s největší pravděpodobností doprava. Vnitřní koncentrace hrubých částic vykazovaly periodický růst začínající na počátku návštěvních hodin, s maximem na konci návštěvní doby a následným poklesem v průběhu noci k počátečním hodnotám. Ze zmíněného průběhu je zřejmé, že zdrojem těchto částic byli návštěvníci. Toto zjištění je podpořeno faktem, že se stejnou periodicitou docházelo i k nárůstu a poklesu koncentrací oxidu uhličitého, vydechovaného návštěvníky.

Vliv penetrace a depozice částic je pro jednotlivé velikostní frakce uveden na obrázku 1, kde jsou za celou kampaň porovnány průměrné koncentrace částic ve vnitřním a vnějším ovzduší pro návštěvní hodiny (10:00-18:00) a dobu mimo ně (18:00-10:00). Z obrázku je patrné, že v době, kdy expozice byla zavřena, nejspíše do vnitřního prostředí pronikaly částice o průměru zhruba 0,1 až 1 μm , naopak ultrajemné a hrubé částice byly silně ovlivněny depozicí. Situace v průběhu návštěvních hodin byla odlišná. Částice pronikaly otevřenými okny do vnitřního ovzduší mnohem snadněji a koncentrace hrubých částic ve vnitřním prostředí převyšovaly koncentrace ve vnějším ovzduší. To potvrzuje návštěvníky jako zdroj těchto částic.



Obr. 1: Srovnání průměrných vnitřních/vnějších koncentrací pro jednotlivé velikostní frakce v návštěvních hodinách a mimo ně.

ZÁVĚRY

Cílem kampaně v NM v Praze bylo zjistit koncentrace aerosolových částic ve vnitřním ovzduší a identifikovat zdroje částic, které pak mohou být deponovány na uložených exponátech. Výsledky ukázaly, že zdrojem jemných částic byla především doprava a hrubých částic návštěvníci. Z důvodu zhodnocení vlivu jiného typu prostředí proběhla v nedávné době další měřící kampaň v NM v Terezíně, kde se nacházejí rozsáhlé depozitáře. Srovnání výsledků bude sloužit k optimalizaci péče o historické předměty.

PODĚKOVÁNÍ

Tento projekt je podporován grantem Grantové agentury Univerzity Karlovy číslo 307111.

LITERATURA

Hatchfield P. B., *Pollutants in the Museum Environment*, Practical Strategies for Problem Solving in Design Exhibition and Storage. Archetype Publications, London, (2002).

Nazaroff W. W., Salmon L. G., Cass, G. R., Concentration and Fate of Airborne Particles in Museums. *Environ. Sci. Technol.* 24, 66-77, (1990).

DEPOSITION OF AEROSOL PARTICLES ON FILTER SURFACES

Jiří SMOLÍK¹, Ludmila MAŠKOVÁ^{1,2}, Naděžda ZÍKOVÁ^{1,3}, Jakub ONDRÁČEK¹

¹Department of Aerosol and Laser Studies, Institute of Chemical Process Fundamentals ASCR, v.v.i.,

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

³Department of Meteorology and Environment Protection, Faculty of Mathematics and Physics,
Charles University in Prague
email: smolik@icpf.cas.cz

Keywords: Aerosol particles, Deposition, Filter surface

INTRODUCTION

Airborne particles deposited on cultural heritage artefacts have many negative effects. Beside soiling and abrasion of surfaces particles can also cause material deterioration by chemical reactions. Ultrafine atmospheric particles, penetrating indoors from the outdoor environment, contain soot and organic matter from traffic that are hygroscopic and effective for transport of acids. Fine particles consist of secondary organic matter, ammonium sulphate and ammonium nitrate, and sometimes sulphuric acid. Coarse particles, formed predominantly by resuspended dust, contain crustal elements and in the indoor environment also alkaline particles emitted from concrete structures (Nazaroff et al., 1993, Hatchfield, 2005). Dry deposition is considered to occur by a combination of Brownian and eddy diffusion and gravitational settling (Nazaroff and Cass, 1989, Lai and Nazaroff, 2000) where prevailing deposition mechanism depends on the particle size. Coarse particles are deposited on upward-facing surfaces by gravitational settling and fine particles predominantly by diffusion on surfaces of any orientation. In principle the submicron particles can penetrate by diffusion also between books and even into the gaps between pages and thus can be deposited on the inner surfaces of books. To test this hypothesis we examined deposition of particles on Whatman filters located on the free shelf of the library.

MODELLING AND MEASUREMENTS

In order to characterize indoor particulate matter (PM) in the Baroque Hall of the National Library in Prague and determine penetration of outdoor PM into the indoor environment, we measured size resolved particle number concentrations and mass size distributions of indoor and outdoor PM using Scanning Mobility Particle Sizer (SMPS 3936L, TSI, USA), Aerodynamic Particle Sizer (APS, 3321, TSI, USA), and two Berner type Low Pressure Impactors (BLPI, 25/0.018/2, Hauke Austria). The collected samples were analysed gravimetrically, by Ion Chromatography (IC) and Particle Induced X-Ray Emission (PIXE), giving mass, ionic, and elemental size distributions. The results showed that the average concentrations of size fractions 10 – 100 nm and 100 nm - 1µm of the indoor PM were of the order 10³ particles/cm³. The IC analyses revealed that the major water-soluble inorganic component of submicron indoor PM was ammonium sulphate with maximum concentration centred at about 300 nm (Andělová et al., 2010). During the measurement we also performed a simple experiment in which we investigated deposition and possible penetration of submicron particles into gaps between books and even between pages of books. To test it we placed twelve bunches of ten Whatman filters No. 542 (circles, 70 mm), fixed in open Petri dishes on a free shelf of the library. Bunches were exposed for three, six, nine, and twelve months (VII.-IX.2009, VII.-XII.2009, VII.2009-III.2010, and VII.2009-VI.2010). Each bunch contained ten filters, which were gently loosened to increase the distance between them (Fig.1). Exposed filters were examined by Scanning Electron Microscopy (SEM) and Ion Chromatography (IC).



Fig. 1: Whatman filters fixed in Petri dishes

To estimate penetration of particles between filters and subsequent deposition on inner surfaces we modelled transport of particles by Brownian diffusion between two parallel discs (Fig. 2) put into environment with constant particle number concentration n_0 . The particle concentration was described by the equation

$$\frac{\partial n}{\partial t} = D \left(\frac{1}{r} \frac{\partial n}{\partial r} + \frac{\partial^2 n}{\partial r^2} + \frac{\partial^2 n}{\partial z^2} \right), \quad (1)$$

where n is the particle number concentration, t is the time, r and z are the radial and axial distances, respectively, and D is the particle diffusion coefficient (Hinds, 1999)

$$D = \frac{kTC_c}{3\pi\eta d_p}, \quad (2)$$

where k is the Boltzmann's constant, T is the temperature, C_c is the slip correction factor, η is the air viscosity, and d_p is the particle diameter. The slip correction factor C_c is given by

$$C_c = 1 + \frac{\lambda}{d_p} \left[2.34 + 1.05 \exp \left(-0.39 \frac{d_p}{\lambda} \right) \right], \quad (3)$$

where mean free path λ for air at standard conditions is 0.066 μm . The solution of the equation (1) with boundary conditions

$$\begin{aligned} n &= n_0 & \text{for } r &= R, \quad z \geq 0 & \text{and } t \geq 0, \\ n &= 0 & \text{for } r &\geq 0, \quad z = 0 & \text{and } t \geq 0, \\ n &= 0 & \text{for } r &\geq 0, \quad z = Z & \text{and } t \geq 0, \\ \frac{\partial n}{\partial r} &= 0 & \text{for } r &= 0, \quad z \geq 0 & \text{and } t \geq 0, \end{aligned} \quad (4)$$

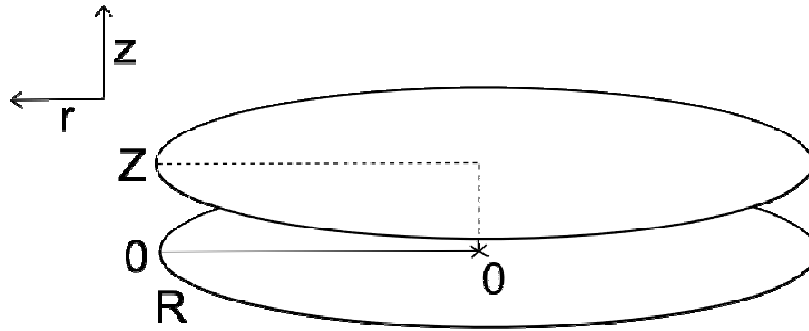


Fig. 2: Diagram of two parallel discs

gives the concentration gradient $\partial n/\partial z$ at filter surfaces $z = 0, z = Z$ and using Fick's law the rate of particle deposition per unit area of surface

$$J = -D \frac{\partial n}{\partial z} \Big|_{z=0, z=Z} \quad (5)$$

The equation (1) was solved numerically for particle sizes $d_p = 10, 100,$ and 1000 nm, gap width $Z = 1$ and 5 mm with disc radius $R = 3.5$ cm and constant particle number concentration $n_0 = 1 \cdot 10^3$ particles/cm³. An example of steady state concentration profile of 1000 nm particles in 5 mm gap is shown in Fig 3.

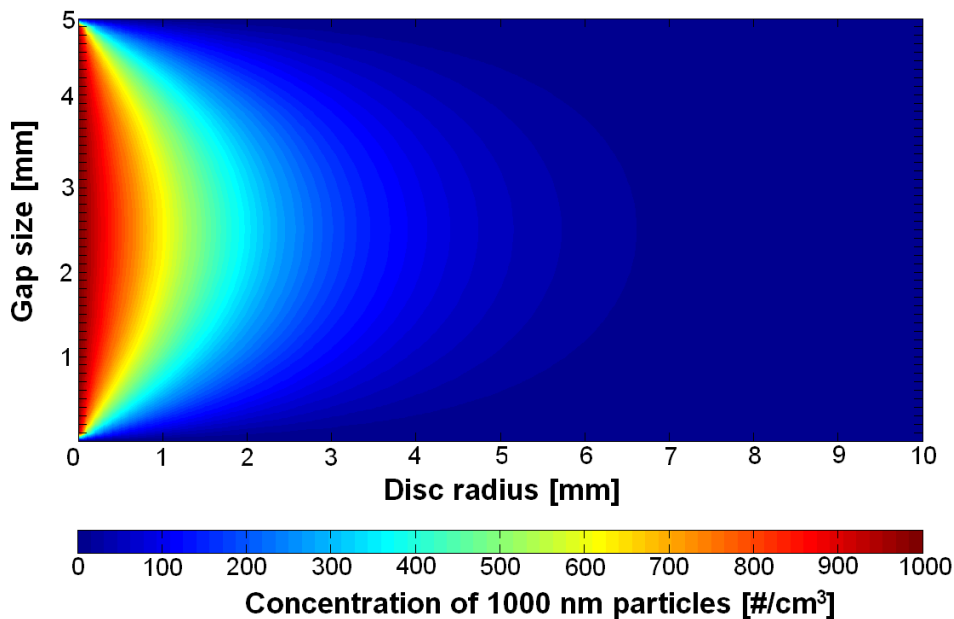


Fig. 3: Concentration profiles of 1000 nm particles in 5 mm gap between filters

From Fig 3 it can be seen that concentration gradient at both surfaces decreases with the distance from the edge of discs. Thus the rate of particle deposition on surfaces and hence also amount of deposited particles decrease with increasing distance from the edge (see Eq. 5). To estimate the deposition of particles and their distribution on discs we calculated the amount of particles deposited on inner surfaces during one year of exposition (i. e. $J.t$), assuming again constant particle concentration $n_0 = 1 \cdot 10^3$ particles/cm³ during the whole period. The results are shown for individual cases in Fig 4. As can be seen, smaller particle penetrate faster and deeper between filters by diffusion resulting in higher number concentrations of deposited particles.

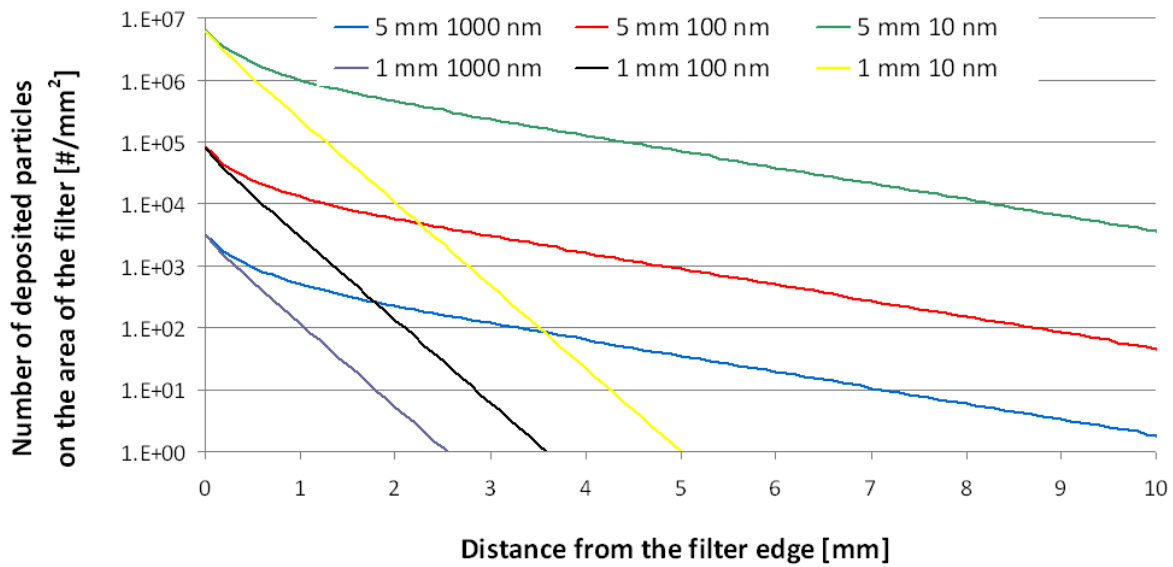


Fig. 4: Number of particles deposited per unit area of surface

But the situation is quite different if we consider mass of deposited particles. Mass of deposited particles, calculated assuming for simplicity spherical particles of unit density, is shown in Fig. 5. In this case more material is transported by larger particles.

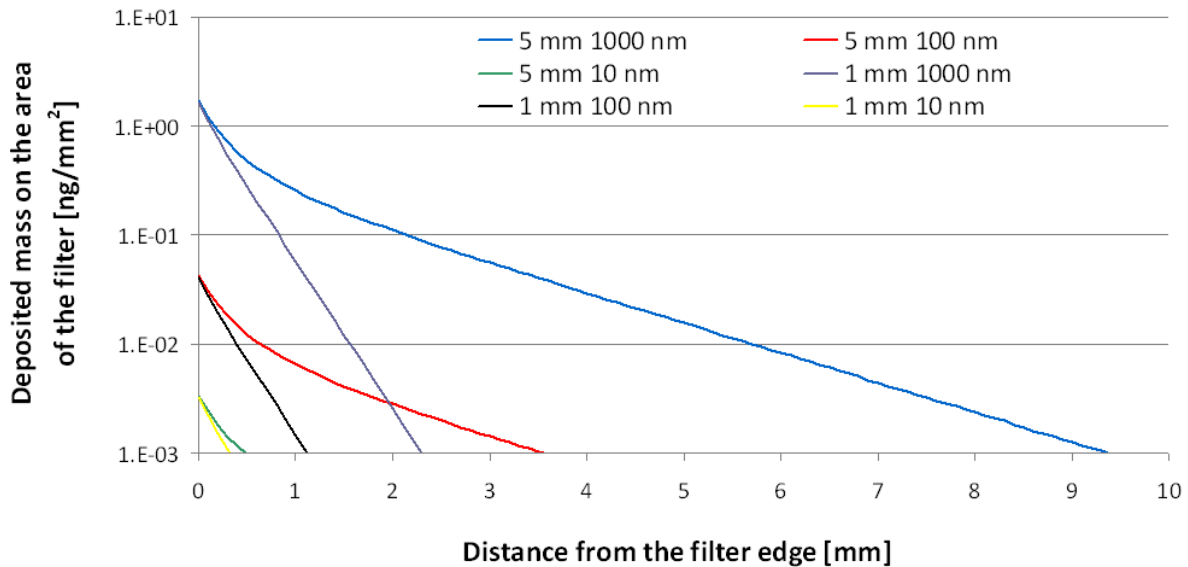


Fig. 5: Mass of particles deposited per unit area of surface

To summarize the results: simple model showed that submicron particles can penetrate by diffusion between two parallel sheets of filter followed by deposition on filter surfaces. The particle penetration and deposition depends on particle size and width of the gap, with the depth of the penetration limited by parallel diffusional deposition on filter surfaces. Smaller particles penetrate faster and deeper resulting in higher particle number concentration of deposited particles but higher mass is transported by larger particles.

Exposed filters were analysed by Ion Chromatography (IC). Since the bunches were not exactly planar but slightly convex the downward-facing surface of the last filter could be exposed as well. Thus, we analysed the top (first), internal (second) and bottom (tenth) filter from two bunches

after each period. Results from the parallel study (Andělová et al., 2010) showed that ammonium sulphate formed up to 60% of mass of water-soluble part of indoor submicron PM. Since the ammonium sulphate is stable compound, sulphate was used as a marker for deposited particles. Results of analyses, corrected for the blank values, are shown in Fig. 6. As can be seen, sulphate concentration on all filters increased with time. Substantially higher sulphate concentrations were found on the top predominantly due to larger exposed area. This results were confirmed by statistical analysis (Wilcoxon test, $p < 0.05$), which showed significant differences only between the top and other two filters. The results clearly show that submicron particles penetrated between filters with transport governed at least to the downward-facing surface of the bottom filter by diffusion.

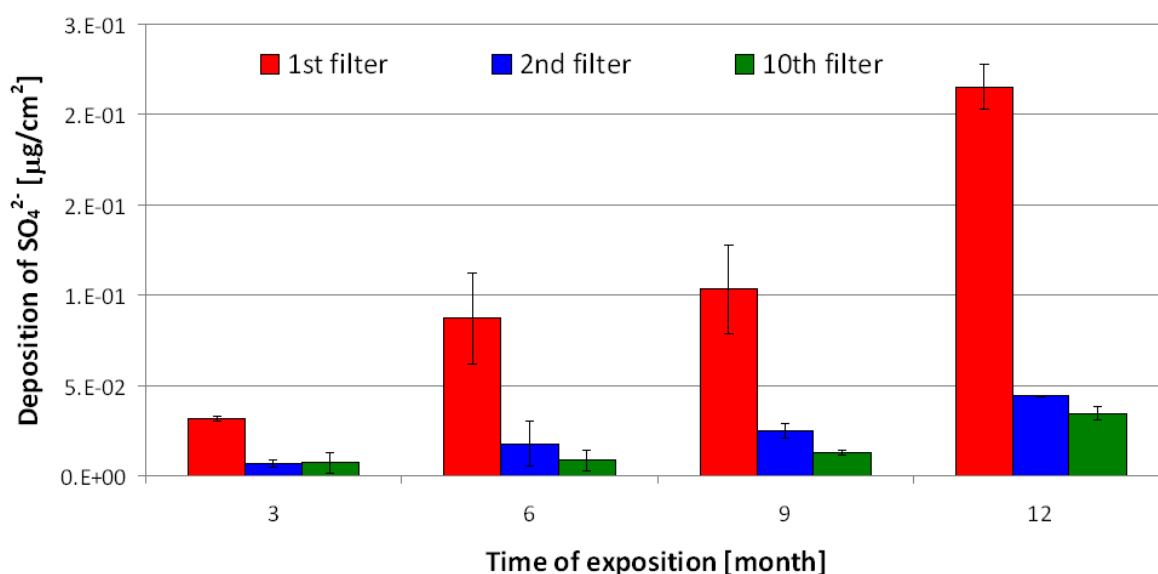


Fig. 6: Concentration of sulphate ion deposited on the top (first), internal (second) and bottom (tenth) filters during three, six, nine, and twelve months long exposition. Average values obtained from two parallel bunches, the bars represent the standard deviations.

CONCLUSIONS

To test if the indoor submicron particles can penetrate by diffusion into gaps between books or even between pages of books, we exposed twelve bunches of Whatman filters to the indoor air fixed in open Petri dishes on a free shelf of the library. Bunches were exposed for three, six, nine, and twelve months and analysed after each period by Scanning Electron Microscopy (SEM) and Ion Chromatography (IC). The penetration and deposition of particles has been modelled assuming Brownian diffusion between two parallel discs. The simple model showed that the particle penetration and deposition depend on particle size and width of the gap, with the depth of the penetration limited by parallel diffusional deposition on filter surfaces. Smaller particles penetrate faster and deeper resulting in higher particle number concentration of deposited particles but higher mass is transported by larger particles. The results of modelling have been qualitatively confirmed by Ion Chromatography using sulphate as marker for deposited particles.

ACKNOWLEDGEMENT

This work is a part of the research project no. DF11P01OVV020 supported by the Ministry of Culture of the Czech Republic.

LITERATURE

- Andělová L., Smolík J., Ondráčková L., Ondráček J., López-Aparicio S., Grøntoft T., Stankiewicz J., Characterization of Airborne Particles in the Baroque Hall of the National Library in Prague, *e-Preservation Science*, 7, 141-146 (2010).
- Hatchfield P.B., *Pollutants in the Museum Environment*, Archetype Publications Ltd., London, (2005).
- Hinds W.C., *Aerosol Technology, Properties, Behavior, and Measurements of Airborne Particles*, 2nd Ed., John Wiley & Sons, Inc, New York (1999), Chpt. 7 *Brownian Motion and Diffusion*.
- Lai A.C.K., Nazaroff W.W., *Modeling Indoor Particle Deposition from Turbulent Flow onto Smooth Surfaces*, *J. Aerosol Sci.*, 31(4) 463-476 (2000).
- Nazaroff W.W., Cass G.R., *Mass-Transport Aspects of Pollutant Removal at Indoor Surfaces*, *Environment International*, 16, 567-584 (1989).
- Nazaroff W.W., Ligocki M.P., Salmon L.G., Cass G.R., Fall T., Jones M.C., Liu H.I.H., Ma T., *Airborne Particles in Museums*, J. Paul Getty Trust, (1993).

KONCENTRÁCIE KOVŮ SLEDOVANÝCH V TUHÝCH ČASTICIACH PRODUKOVANÝCH CESTNOU DOPRAVOU

Daniela ĎURČANSKÁ, Dušan JANDAČKA

Katedra cestného staviteľstva, Stavebná fakulta Žilinskej univerzity v Žiline, Slovensko
email: Daniela.Durcanska@fstav.uniza.sk

Kľúčové slová: pevné častice, cesta, cestná doprava, znečistenie ovzdušia, PM₁₀, ťažké kovy

SUMMARY

Dustiness represents a big problem in department of air pollution in the surrounding of highways. Dust air pollution is marked mainly in cities with heavy street pattern and heavy traffic. A mass of dust particles includes particles from different sources, with different dimensions, and different chemical composition in the air. Each characteristic of particulate matter – PM predestines their time of abidance in ambient air, their ability of long-distance transport and especially their toxicity for environment – health of population. Chemical composition of particulate matter is determining factor of pollution for human organism. Primary source of particulate matter could be estimate following chemical composition. First of all, the need for protection health of population is determining for urgency detect quantity of particulate matter in the air. Realized measurements are basis of set limiting steps for decrease pollution.

ÚVOD

Emisie z jednotlivých zdrojov v ovzduší vytvárajú veľmi zložitú zmes z hľadiska kvalitatívneho aj kvantitatívneho. Ich zloženie je výsledkom časovej a priestorovej distribúcie zdrojov, ich veľkosti a vlastností daných polutantov na jednej strane a meteorologických a klimatických podmienok danej oblasti na strane druhej.

Katedra cestného staviteľstva Stavebnej fakulty Žilinskej univerzity dlhodobo rieši problematiku sledovania tvorby tuhých častíc z cestnej dopravy a ich chemického zloženia v závislosti od druhu povrchu vozoviek a intenzity dopravy (Heider a kol., 2009, Decký, Ďurčanská, 2008).

Ťažké kovy patria medzi základné skupiny kontaminujúcich látok, ktoré sa sledujú v rôznych zložkách životného prostredia. Ide o pomerne rozsiahlu skupinu kontaminantov, ktoré sa vyznačujú variabilnými zdrojmi svojho pôvodu a v mnohých prípadoch aj rôznymi názormi odbornej verejnosti na ich pôsobenie na zdravotný stav obyvateľstva.

Predmetom európskeho monitoringu sú najmä prvky: As, Cd, Hg a Pb. Tieto sa všeobecne považujú za nepriaznivé pre ľudí. Nebezpečné môžu byť aj niektoré ďalšie prvky, ktoré sú v malom množstve v pôdach a rastlinách potrebné, keď sa však nahromadia vo veľkom množstve, môžu pôsobiť ešte toxickejšie než skôr uvedené prvky. Takto sa môžu prejaviť mnohé ďalšie: Cr, Co, Sn, Sb, Cu, Ni, Ag, Au, Zn, Mo, W, Mn, Fe a ďalšie (Ďurža, 2003).

Tieto prvky sa viažu na jemné častice aerosólov. Ťažké kovy sa dostávajú do životného prostredia cestou prírodných a antropogénnych procesov. Prírodné zdroje zahrňujú in situ zvetrávacie procesy a atmosférickú depozíciu kovov, oceánické procesy a vulkanické erupcie. Antropogénne zdroje zahrňujú spaľovanie fosílnych palív na výrobu elektrickej energie, ťažbu a spracovanie rúd, priemyselné procesy, poľnohospodárske aktivity a neustále sa zvyšujúcu prevádzku motorových vozidiel.

Výsledky aktuálneho celoštátneho sčítania dopravy z roku 2010 ukazujú, že došlo ku nárastu dopravy oproti roku 2005 na diaľniciach a rýchlostných cestách o 25 %, a na cestách I. a II. triedy

o 10 až 11 % a na cestách III. triedy sa doprava zvýšila v priemere o 18 % s medziročným nárastom 3,5 %. To je nárast, ktorý je o 10 % vyšší, ako boli prognózy (Maštena, 2011).

MERANIE

Merania pevných častíc sa uskutočňujú pri mestskej komunikácii v centre Žiliny. Tieto merania sú súčasťou doktorandského výskumu, ktorý je zameraný na vplyv cestnej dopravy na výskyt tuhých častíc. Cieľom je dlhodobé sledovanie pomerného zastúpenia tuhých častíc v ovzduší PM_{10} , $PM_{2,5}$ a $PM_{1,0}$ a ich správanie vzhľadom na okolité podmienky. V druhej fáze sledovania sa realizuje chemický rozbor tuhých častíc a stanovenie ich možného zdroja.

Meracie stanovište je umiestnené na ulici Vojtecha Spanyola pri Regionálnom úrade verejného zdravotníctva (RUVZ). Pre zisťovanie množstva tuhých častíc v ovzduší je používaná referenčná metóda podľa STN EN 12341 a STN EN 14907.

Na meranie sú používané nízko objemové vzorkovače LECKEL LVS3 v počte 3 kusy. Súbežne sú merané tri frakcie tuhých častíc PM_{10} , $PM_{2,5}$ a $PM_{1,0}$. Tuhé častice sú zachytávané na nitrocelulóзовé filtre priemeru 47 mm a gravimetricky vyhodnocované.

Intenzita dopravy sa zaznamenáva kontinuálne automatickým detektorom pre sčítanie dopravy SIERZEGA SR4. Počas meraní sa kontinuálne sledujú aj klimatické podmienky (teplota, vlhkosť ovzdušia, intenzita a smer vetra) meteostanicou WS888 (obr. 1).

Monitorovanie ovzdušia pozdĺž komunikácií prebieha v týždenných meracích cykloch.



Obr. 1: Meracie stanovište – Žilina, mesto (vzorkovače Leckel LVS3 vľavo, sčítacie zariadenie dopravy SIERZEGA SR4 v strede a meteostanica WS 888 vpravo)

Zdroj	Druhy produkovaných kovov
Doprava - obrus krytu vozovky	Al, Ca, Mg, Na , K, C, Si
- obrus súčastí karosérie	Cu, Cr, Pb, Cd, As, Sb , Sn
- obrus brzdového obloženia	Cu, Sb, Ba
- spaľovanie pohonných hmôt	Mo, V
- namáhanie katalyzátora	Pt, Pa, Rh (platinové kovy)
Spaľovne uhlia a odpadov	As, Al, Zn, Sb, Cu , Cd, Hg, Se, Cr, Co
Priemysel	As, Sb, V, Ni, Cu, Mn, Pb , Ag, Ce, Co, Cr, In
Spaľovanie biomasy	K
Pôdny a mestský prach	Al, Fe, Mn, Cu , Cr, Th, Ti

Tab. 1: Zdroje kovov obsiahnutých v pevných časticiach - všeobecne (Adamec a kol., 2008, Weinbruch, Ebert, 2004, McCullum, Kindziarski, 2001, Gatari a kol., 2006)

Tuhé častice vznikajúce pri spaľovacom procese v doprave sa vyskytujú v zhlukoch agregátov guľovitých častíc, ale určovanie pôvodu častíc len na základe ich tvaru je málo preukazné. Preto sme sa pri riešení tohto problému zamerali na sledovanie PM odoberaných na lokalitách, kde dokážeme pomerne presne definovať pôsobiaci zdroje s tým, že sa podrobne sledujú vybrané chemické charakteristiky tuhých častíc.

Na identifikáciu alebo stanovenie prítomnej chemickej formy sledovaného prvku vo vzorke tuhých častíc využívame spektroskopickú metódu. Spolupracujeme s Geologickým ústavom Prírodovedeckej fakulty Univerzity Komenského v Bratislave.

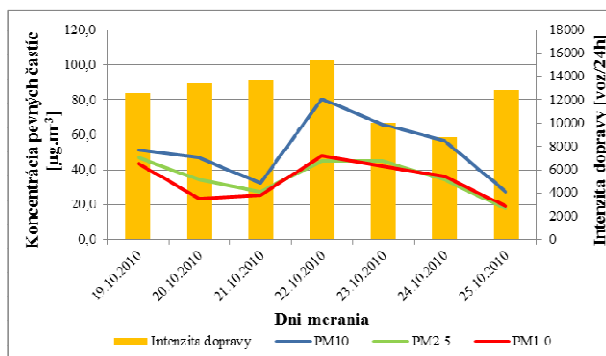
Pred stanovením anorganických škodlivín sú filtre so zachytenými tuhými časticami PM₁₀ rozložené zmesou kyselín (HNO₃ a HF) a oxidačných činidiel s následným stanovením množstva kovov metódou hmotnostnej spektrometrie s indukčne viazanou plazmou ICP MS (Perkin-Elmer ELAN 6000,USA).

V rámci riešenia výskumného projektu bolo vybratých 14 kovov (sú zvýraznené v tab.1), ktoré sú sledované v rámci odobraných vzoriek ovzdušia pozdĺž cestných komunikácií za účelom sledovania ich množstva a pomeru vo frakcii PM₁₀.

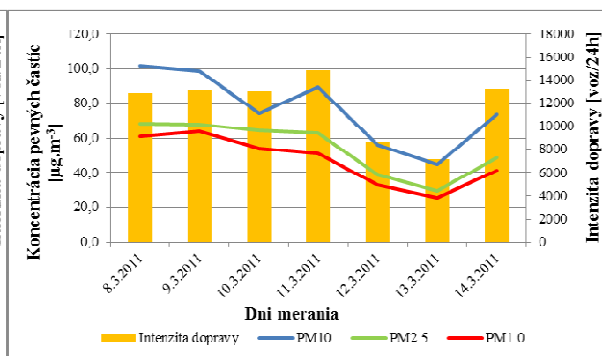
Zatiaľ máme k dispozícii výsledky obsahov kovov vo frakcii PM₁₀ z obdobia august a október 2010 a marec a apríl 2011.

VÝSLEDKY

Na nasledujúcich obrázkoch (Obr. 2 – Obr. 3) sú znázornené koncentrácie jednotlivých frakcií tuhých častíc a intenzita dopravy počas dvoch meracích cyklov – október 2010 a marec 2011. V koláčových grafoch je znázornené priemerné percentuálne zastúpenie sledovaných kovov v PM₁₀ v rovnakom období.



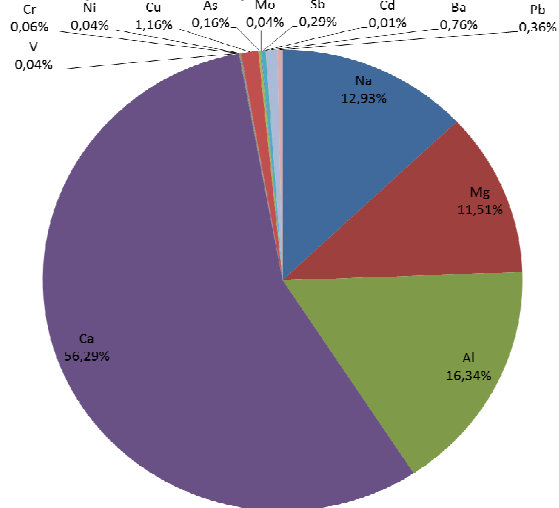
Obr. 2: Pomer koncentrácií PM₁₀ a intenzity dopravy – október 2010



Obr. 3: Pomer koncentrácií PM₁₀ a intenzity dopravy – marec 2011

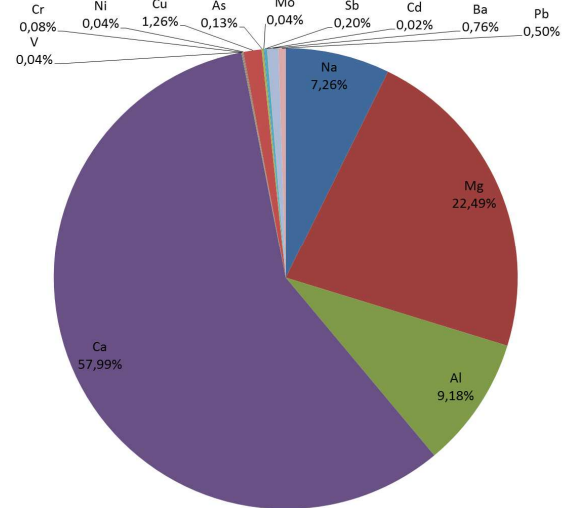
Sledované kovy predstavujú približne 5,09 % (október 2010) až 6,98 % (marec 2011) z celkovej hmotnosti pevných častíc PM₁₀. Najväčšie zastúpenie majú predpokladané prvky pochádzajúce z obrusu krytu vozovky (Al, Ca, Mg, Na). Napríklad koncentrácia Ca sa pohybuje v množstvách 16255 ≤ Ca ≤ 62000 µg/g PM₁₀. Predstavujú až 98 % zo skupiny sledovaných kovov pre identifikovanie pôsobenia cestnej dopravy, ako možného zdroja pevných častíc.

Priemerné percentuálne zastúpenie kovov za obdobie 10.8. - 22.8.2010



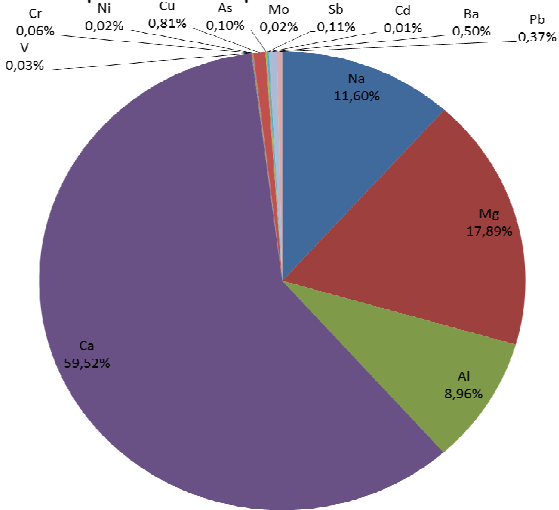
Obr. 4: Priemerné percentuálne zastúpenie kovov - august 2010

Priemerné percentuálne zastúpenie kovov za obdobie 19.10. - 25.10.2010



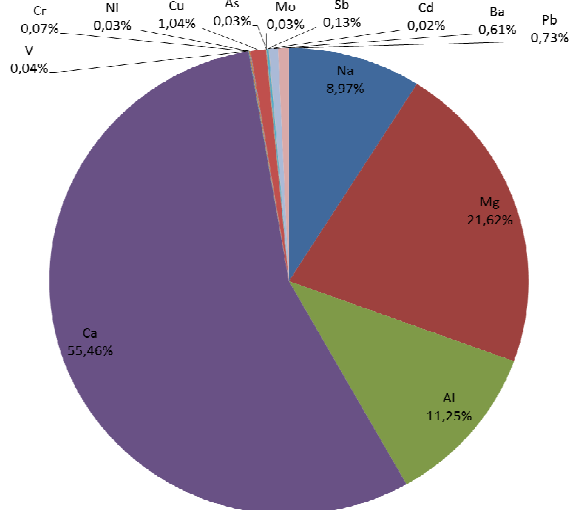
Obr. 5: Priemerné percentuálne zastúpenie kovov - október 2010

Priemerné percentuálne zastúpenie kovov za obdobie 8.3. - 14.3.2011



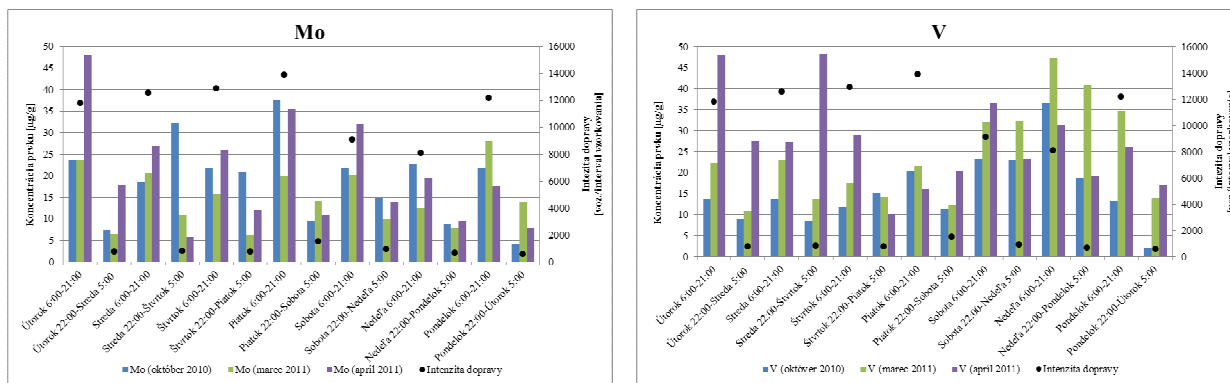
Obr.6: Priemerné percentuálne zastúpenie kovov - marec 2011

Priemerné percentuálne zastúpenie kovov za obdobie 11.4. - 17.4.2011



Obr.7: Priemerné percentuálne zastúpenie kovov - apríl 2011

Z pohľadu škodlivosti na zdravie obyvateľstva sú dôležité hlavne prvky s karcinogénnymi účinkami ako As, Cd, Cr, Ni, ktoré môžu pochádzať z rôznych súčastí karosérie automobilov. Tieto prvky predstavujú približne 0,15 - 0,27 % z celkové množstva skúmaných prvkov vo frakcii PM₁₀. Tieto prvky ani zďaleka nedosahujú stanovené limitné hodnoty na ochranu zdravia ľudí, ale môžu prispieť k identifikovaniu vplyvu automobilovej dopravy na množstvo pevných častíc v ovzduší.



Obr. 8: Prvky prezentujúce spaľovanie pohonných hmôt – október 2010 (19.10.-25.10.2010)/marec 2011 (8.3.-14.3.2011)/apríl 2011 (11.4.-17.4.2011)

ZÁVERY

Výsledky obsahov vybraných kovov vo frakcii PM₁₀ sú vyhodnotené zatiaľ len z piatich meracích cyklov z obdobia august 2010 až apríl 2011. Preto v tejto fáze výskumu máme len priebežné výsledky o príspevku automobilovej dopravy k tvorbe pevných častíc. Zvolené kovové prvky, ktoré sledujeme, sa skutočne nachádzajú v skúmanej frakcii pevných častíc v pomeroch, ktoré sme predpokladali. Vplyv intenzity dopravy na obsahy jednotlivých prvkov nie je zatiaľ až taký jednoznačný. Merania sledujeme ako celodenné aj rozdelené na nočnú a dennú prevádzku. Napriek tomu, že pokles dopravy v noci je mnoho násobný, neprejavil sa na pomere koncentrácií sledovaných frakcií PM ani na pomere a zložení sledovaných kovov.

Daný fakt môže byť spôsobený rôznymi vedľajšími vplyvmi, ktoré pôsobia počas meraní. Hlavne meteorologickými podmienkami, pôsobením vetra, zrážkami a taktiež polohou meracieho stanovišťa – jedná sa o kaňon ulice. Nezanedbateľný vplyv na koncentrácie pevných častíc a tým pádom aj koncentrácie sledovaných prvkov môžu mať aj iné zdroje produkujúce tuhé častice. Sú to hlavne stacionárne zdroje, ktoré môžu počas vykurovacej sezóny produkovať pevné častice a nemusia sa nachádzať v bezprostrednej blízkosti meracieho stanovišťa (diaľkový prenos). V mieste merania nepredpokladáme veľký príspevok lokálneho vykurovania, čo vyplynulo z vykonaného anketového prieskumu.

V meraniach sa naďalej pokračuje, aby bolo k dispozícii relevantné množstvo výsledkov a mohli byť realizované štatistické analýzy (faktorová analýza).

Dôležité merania budú hlavne z letných období, kde sú minimalizované požadové vplyvy a prenosi (vykurovanie a zimná údržba ciest v meste). Dúfame, že výsledky z týchto ďalších meraní prispejú k dosiahnutiu našich cieľov.

POĎAKOVANIE

Práca vznikla s podporou grantovej úlohy VEGA 1/0508/11 v nadväznosti na úlohu 1/0673/08.

LITERATÚRA

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

- DECKÝ, M., ĎURČANSKÁ, D.: Vplyv prevádzkovej spôsobilosti vozoviek na imisie od cestnej dopravy, Záverečná správa GÚ 1/0673/08.
- ĎURŽA, O.: Využitie pôdnej magnetometrie v environmentálnej geochemii ťažkých kovov, Acta Geologica Universitatis Comenianae, Nr. 58, 2003, pp. 29-55.
- GATARI, M. J., BOMAN, J., WAGNER, A., JANHÄLL, S., ISAKSON, J.: Assessment of inorganic content of PM_{2,5} particle sampled in a rural area north-east of Hanoi, Vietnam. Science of the total environment 368, 2006.
- HEIDER, M., FOLKESON, L., CONTER, M., RAMŠAK, M., CHOLAVA, R., ADAMEC, V., LIČBINSKY, R., ĎURČANSKÁ, D., DECKÝ, M.: SPENS – Sustainable Pavements for European New Member States. Guidelines for the environmental assessment of Various pavement types including recommendations to roads authorities in NMS, In: Sixth framework programme. Sustainable Surface Transport. Activity report, Vienna 2009, p.97, <http://spens.fehrl.org>.
- MAŠTENA, V.: Celoštátne sčítanie dopravy v roku 2010 – SR, Silniční obzor 7- 8/2011.
- McCULLUM, K., KINDZIERSKI, W.: Analysis of particulate matter origin in ambient air at high level. Department of Civil and Environmental Engineering, University of Alberta, Edmonton, Alberta. 2001.
- STN EN 12341:1999 Kvalita ovzdušia. Určenie frakcie PM₁₀ rozptýlených suspendovaných častíc. Referenčná metóda a skúšobné postupy v teréne na dôkaz referenčnej rovnocennosti meracích metód.
- STN EN 14907: 2005 Ochrana ovzdušia. Vonkajšie ovzdušie. Štandardná gravimetrická metóda merania na zisťovanie hmotnostnej frakcie PM_{2,5} rozptýlených suspendovaných častíc.
- WEINBRUCH, S., EBERT, M.: Source apportionment of atmospheric aerosols based on electron microscopy, Technical University of Darmstadt. 2004.

STANOVENÍ TĚŽKÝCH KOVŮ V PEVNÝCH ENERGETICKÝCH ODPADECH POMOCÍ SEKVENČNÍ EXTRAKCE

Alena KOŘÍNKOVÁ^{1,2}, Helena DOLEŽALOVÁ WEISSMANNOVÁ²

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

² Chemická fakulta, Vysoké učení technické v Brně
email: korinkova@iach.cz

Klíčová slova: Tessierova extrakce, AAS, Olovo, Měď, Kadmium

SUMMARY

This study deals with the determination of metal in energetic waste, such as fly ash, dross, loge ash and product of desulphurization, etc., coming from four Moravian heating plants. Extraction of metals was performed according to Tessier. Magnesium chloride, sodium acetate, hydroxylamin hydrochloride in acetic acid, hydrogen peroxide in nitric acid and hydrofluoric acid were used as extraction agents. Extraction proceeded at temperatures of 25 °C and 40 °C. Lead, copper and cadmium were determined using an atomic absorption spectrometer (F AAS and ET AAS).

ÚVOD

Teplárny jsou ve městech nejrozšířenějším zdrojem výtopového tepla. Dochází zde ke spalování uhlí a biomasy, případně dalších paliv, čímž vznikají různé pevné energetické odpady (popel, popílek, škvára,...), které ve většině případů obsahují i těžké kovy původně obsažené v palivu. Tyto kovy mohou být nebezpečné pro zdraví lidí i životní prostředí. Jedná se o látky karcinogenní a toxické.

Práce se zabývá stanovením vybraných kovů (olovo, měď, kadmium) v pevných energetických odpadech, jako je úletový popílek, škvára, ložový popel, produkt odsíření apod. pomocí Tessierovy extrakce.

MĚŘENÍ

Měření vybraných kovů (olova, mědi, kadmia) bylo provedeno na vzorcích popílku, popele, směsi škváry a popele a produktu desulfurizace (Ramos a kol., 1997; Fuentes a kol., 2004). Tyto vzorky pocházely ze čtyř moravských tepláren a vznikly ve dvou typech spalovacích kotlů při spalování hnědého uhlí, černého uhlí a biomasy, případně směsi výše uvedených paliv. Prvním typem spalovacího kotle byl atmosférický fluidní kotel, jehož podstatou je spalování nahrubo umletého paliva v proudu vzduchu, které se chová jako kapalina. Proces hoření v tomto typu kotle je velmi rychlý a snadno regulovatelný. Druhým typem spalovacího kotle byl práškový kotel, kde se rozemleté palivo spaluje v letu v prostoru ohniště. Nosným médiem paliva do ohniště je vzduch, spaliny nebo jejich směs.

Vzorky (navážka 2 g) byly extrahovány Tessierovou extrakcí (Tessier a kol., 1979). Nejprve byl vzorek s 20 ml extrakčního činidla 24 hodin extrahován při zvolené teplotě (25 °C nebo 40 °C), poté byl zfiltrován a dosušen v exsikátoru do konstantní hmotnosti. V kapalně fázi po filtraci byly měřeny vybrané kovy (Pb, Cu, Cd) a pevná fáze sloužila jako vzorek pro další extrakční činidlo. Poslední krok extrakce byl odlišný a po 24hodinové extrakci bylo nutno směs odpařit a vzorek rozpustit v kyselině dusičné, ve které byly posléze měřeny kovy.

Jako extrakční činidla byl použit chlorid hořečnatý (1M $MgCl_2$), ze kterého byla vyextrahována vyměnitelná frakce, pro druhý krok byl použit octan sodný (1M CH_3COONa), který poskytl frakci vázanou na uhličitany a třetím extrakčním činidlem byl hydroxylamin hydrochlorid v kyselině octové (1M $NH_2OH.HCl$ v 25% CH_3COOH), z něhož byla měřena frakce vázaná na oxidy a hydroxidy železa a manganu. Pro čtvrtý krok byl použit peroxid vodíku v kyselině dusičné (H_2O_2 v HNO_3), který poskytl frakci vázanou na organickou hmotu a sulfidy a posledním extrakčním činidlem byla kyselina fluorovodíková (HF), ve které byla měřena reziduální frakce.

Měření koncentrací proběhlo pro olovo a měď na atomovém absorpčním spektrometru s plamenovým atomizátorem (FAAS) a pro kadmium s využitím atomové absorpční spektrometrie s elektrotermickým atomizátorem (ETAAS). (Komárek, 2000)

VÝSLEDKY

Celkové koncentrace analyzovaných kovů při teplotách 25 °C a 40 °C jsou na Obr. 1 (olovo) a Obr. 2 (měď). Celkové koncentrace závisely na jednotlivých teplárnách, ale tyto rozdíly nebyly výrazné. Obrázek 3 znázorňuje koncentrace olova ve studovaných vzorcích (popílek, ložový popel,...) a v závislosti na teplotě extrakce. Olovo i měď měla velmi podobné koncentrace ve všech vzorcích, u kadmia došlo k větším rozdílům, ale také nebyly příliš výrazné.

Koncentrace olova v ložovém popelu byla u první teplárny nejvyšší při 25°C. Třetí a čtvrtá teplárna měla téměř stejné koncentrace. Koncentrace všech tří kovů byly ve vzorcích všech 4 tepláren větší v úletovém popílku než v ložovém popelu.

Popisky v grafech:

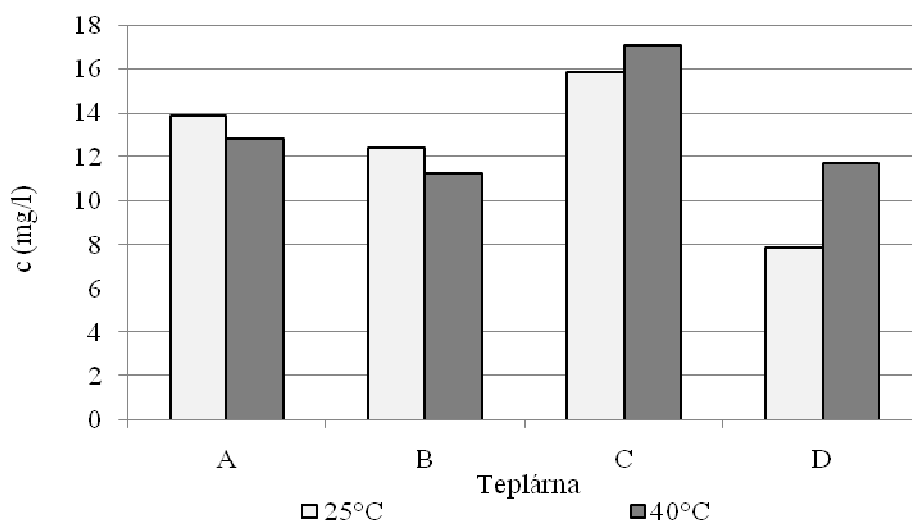
A, B, C, D – jednotlivé teplárny

1 – ložový popel

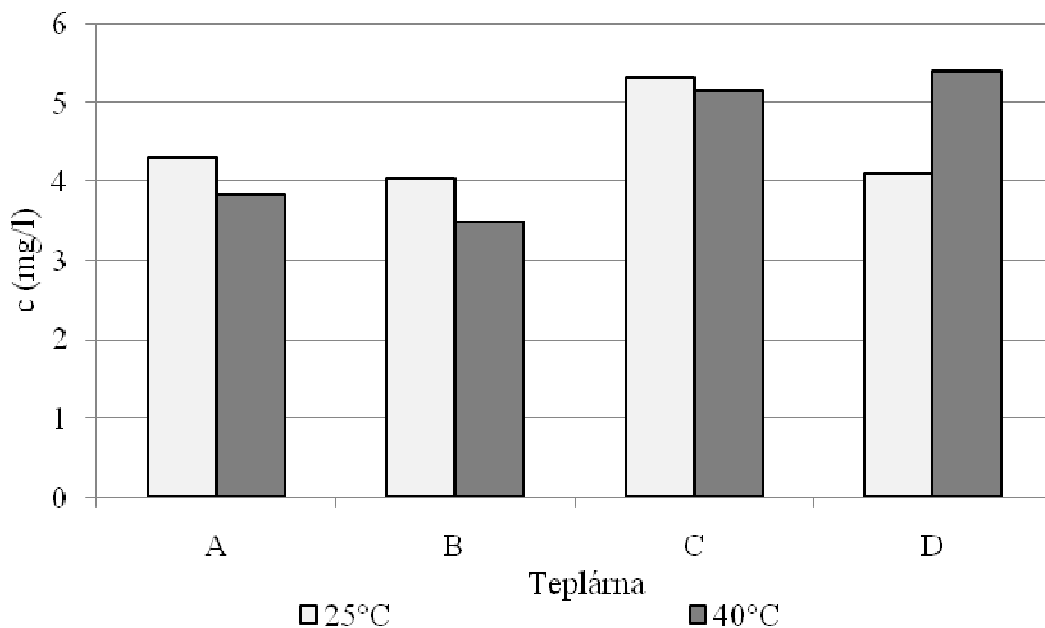
1* - hydrosměs popele a škváry

2 – úletový popílek

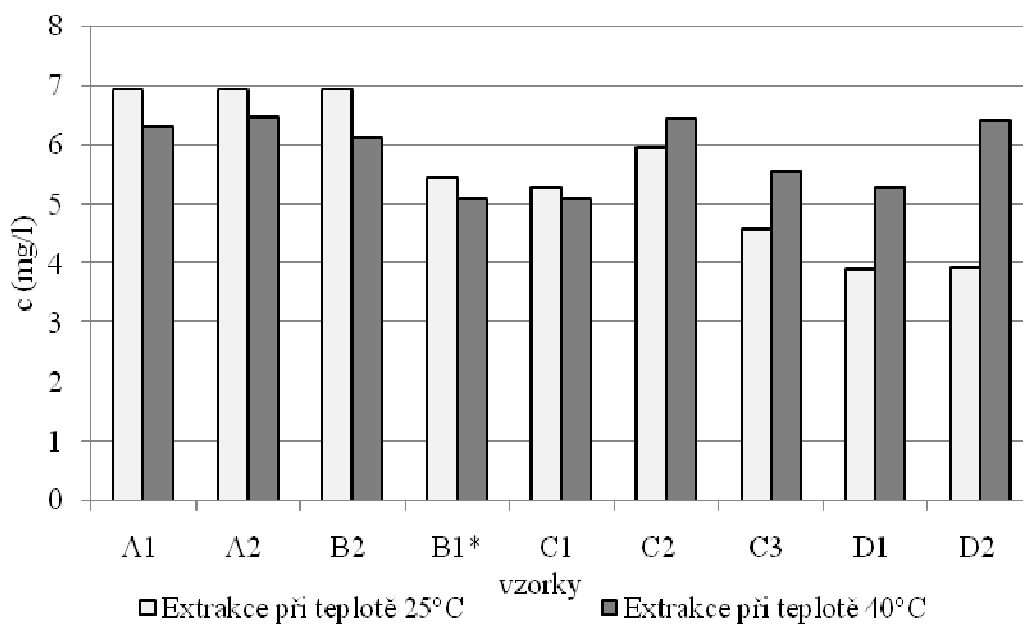
3 – produkt desulfurizace



Obr. 1: Celkové koncentrace olova v jednotlivých teplárnách při 25 °C a 40 °C



Obr. 2: Celkové koncentrace mědi v jednotlivých teplárnách při 25 °C a 40 °C



Obr. 3: Suma koncentrace olova ve všech extrakčních frakcích u jednotlivých vzorků při teplotách 25 °C a 40 °C.

ZÁVĚR

Koncentrace všech tří vybraných prvků (olova, mědi, kadmia) byly v úletovém popílku vyšší než v ložovém popelu.

Olovo bylo nejvíce vázáno ve vyměnitelné frakci. Měď se nejvíce nacházela ve frakci vázané na oxidy železa a manganu a frakci vázané na organickou hmotu a sulfidy. Kadmium bylo vázané především na organickou hmotu a sulfidy.

Celkové koncentrace kovů byly ve všech čtyřech teplárnách velmi podobné, tzn. že tyto koncentrace příliš nezávisí na spalovaném palivu.

PODĚKOVÁNÍ

Práce byla podporována projektem NAKI DF11P01OVV028 (2011-2015).

LITERATURA

- FUENTES, A., LLORÉNS, M., SÁEZ, J., SOLER, A., AGUILAR, I., ORTUÑO, J. F., MESEGUER, V. F., Simple and sequential extractions of heavy metals from different sewage sludges, *Chemosphere*, 54, s. 1039- 1047 (2004)
- KOMÁREK, J., *Atomová absorpční spektrometrie*, Masarykova univerzita, Brno, 2000, 1. vyd., 85 s., ISBN 9788021025004
- RAMOS, L., HERNANDEZ, L. M., GONZALEZ, M. J. Sequential fractionation of copper, lead, cadmium and zinc in soils from or near Donana National Park, *Journal of Environmental Quality*, 1, s. 259-264 (1997)
- TESSIER, A., CAMPBELL, P. G. C., BISSON, M., Sequential extraction procedures for the speciation of particulate trace metals, *Anal. Chem.*, 51, č. 7, s. 844 – 851 (1979)

SEZÓNÍ ZMĚNY V KONCENTRACI KOVŮ A IONTŮ V MĚSTSKÉM AEROSOLU V BRNĚ A ŠLAPANICÍCH

Pavel MIKUŠKA, Kamil KŘŮMAL, Martin VOJTĚŠEK, Zbyněk VEČEŘA

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

Klíčová slova: atmosférický aerosol, městský aerosol, kovy, ionty, emisní zdroje

SUMMARY

Urban aerosol particles in the size fraction PM₁ were collected in Brno and Šlapanice in winter and summer of 2009 and 2010. Aerosols were analysed for ions and metals.

Local traffic in summer and coal and wood combustion during household heating in winter were identified as the main emission sources of aerosols in both towns. Secondary aerosol components formed a significant part of aerosol during the whole year.

ÚVOD

Atmosférické aerosoly ovlivňují zemské klima změnou radiační rovnováhy v atmosféře, účastní se na snížení viditelnosti, přispívají k okyselování a eutrofizaci půd a vodních zdrojů a podílí se na produkci smogu (Seinfeld a Pandis, 1998). Vedle negativních vlivů na životní prostředí působí aerosoly škodlivě také na lidské zdraví (Brunekreef a Holgate, 2002). Dlouhodobá expozice vysokým koncentracím atmosférického aerosolu se projevuje zvýšením úmrtnosti, počtu nádorových onemocnění plic a kardiovaskulárních onemocnění. Škodlivost atmosférických aerosolů na lidské zdraví je dána nejen velikostí jejich částic, ale i jejich chemickým složením. Znalost chemického složení atmosférických aerosolů je nezbytná jak pro určení potenciálního zdravotního rizika aerosolů, tak při identifikaci emisních zdrojů aerosolů.

EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Aerosolové částice ve frakci PM₁ byly vzorkovány v zimním a letním období 2009 a 2010 v Brně a ve Šlapanicích po dobu 1 týdne. Vzorky aerosolů pro následnou analýzu kovů byly odebírány 24 hod pomocí velkoobjemového vzorkovače (DHA-80, 30 m³/h, Digitel) na nitrátcelulóznové filtry (porozita 3 μm, průměr 150 mm, Sartorius). Vzorkování aerosolu pro analýzu iontů probíhalo paralelně na teflonové filtry (porozita 1 μm, průměr 47 mm, typ Zefluor, PALL) pomocí nízkoobjemového vzorkovače (průtok 1 m³/hod). Interference plyných polutantů (NH₃, NO₂, HNO₃, HONO, SO₂, O₃, HCl, V OC, ...) byly během vzorkování eliminovány použitím anulárního difúzního denuderu, který byl zařazen mezi cyklonový inlet (1 μm, URG) a teflonový filtr. Denuder odstranil z analyzovaného vzduchu plynné polutanty, zatímco aerosoly procházely denuderem beze změny a byly zachyceny na teflonovém filtru. Exponované nitrátcelulóznové filtry byly rozloženy v konc. HNO₃ v mikrovlnném rozkladném zařízení UniClever (Plazmatronika) a analyzovány metodou ICP-MS (Agilent) na obsah 15 toxických kovů (Al, K, Ca, Fe, Mn, Zn, Cu, Pd, Cd, Ba, As, Pb, V, Ni a Sb). Exponované teflonové filtry byly extrahovány v deionizované vodě v ultrazvukové lázni a extrakt byl analyzován na obsah ve vodě rozpustných iontů pomocí iontové chromatografie (ICS-2100, Dionex) na obsah 11 iontů (dusičnan, síran, dusitan, fluorid, chlorid, šfavelan, Na⁺, K⁺, NH₄⁺, Ca²⁺ a Mg²⁺).

VÝSLEDKY

Analyzované kovy a především analyzované ionty tvoří v zimním období významný podíl hmotnosti atmosférických aerosolů frakce PM₁, kovy 4,5-4,9% (Šlapanice-Brno) a ionty 37,1-40,7%

(Šlapanice-Brno), zatímco v letním období jejich příspěvek k PM1 byl mnohem menší, kovy 1,4-1,8% (Šlapanice-Brno) a ionty 24,6-18,7% (Šlapanice-Brno).

Koncentrace kovů v zimním období byly obecně vyšší než během letní kampaně. Během zimní kampaně byly koncentrace kovů ve Šlapanicích vyšší než v Brně, zatímco během letní kampaně byly koncentrace kovů na obou lokalitách zhruba srovnatelné. Nejvyšší průměrné koncentrace v zimní kampani byly zjištěny pro olovo a draslík (Obr. 1), pocházející ze spalování dřeva a uhlí, zatímco v letní kampani byly vysoké koncentrace nalezeny pro olovo, draslík, vápník, hliník a zinek.

Mezi analyzovanými ionty byly v zimním období zjištěny nejvyšší koncentrace pro dusičnany, sírany a amonné ionty. Vysoký podíl dusičnanů (12-20%, Šlapanice-Brno), síranů (12-10%) a amonných iontů (8-9%) na celkové hmotnosti zachycených aerosolů indikuje významný příspěvek sekundárních aerosolů k celkové koncentraci PM1 na obou odběrových lokalitách. V průběhu letní kampaně podíl síranů (11-12 %) na celkové hmotnosti aerosolů ve frakci PM1 se příliš nezměnil, zatímco u amonných iontů byl zjištěn pokles na cca 4-6% a podíl dusičnanů na celkové hmotnosti aerosolů frakce PM1 klesl na 1-2%.

ZÁVĚRY

Vyšší koncentrace aerosolů, kovů i iontů v průběhu zimních kampaní než během letních kampaní v roce 2009 i 2010 svědčí o větším znečištění ovzduší v zimním období. Koncentrace aerosolů a sledovaných kovů a iontů v Brně a Šlapanicích byly v daném období zhruba srovnatelné. Na znečištění se podílí jak místní, tak regionální emisní zdroje, zanedbat nelze ani příspěvek dálkového transportu aerosolů. Jako hlavní emisní zdroje znečištění byly identifikovány v zimním období spalování dřeva a uhlí především v rámci vytápění domácností, v zimě i létě pak ještě doprava. Významný příspěvek sekundárních reakcí ke složení aerosolů je pozorovatelný v průběhu celého roku.

PODĚKOVÁNÍ

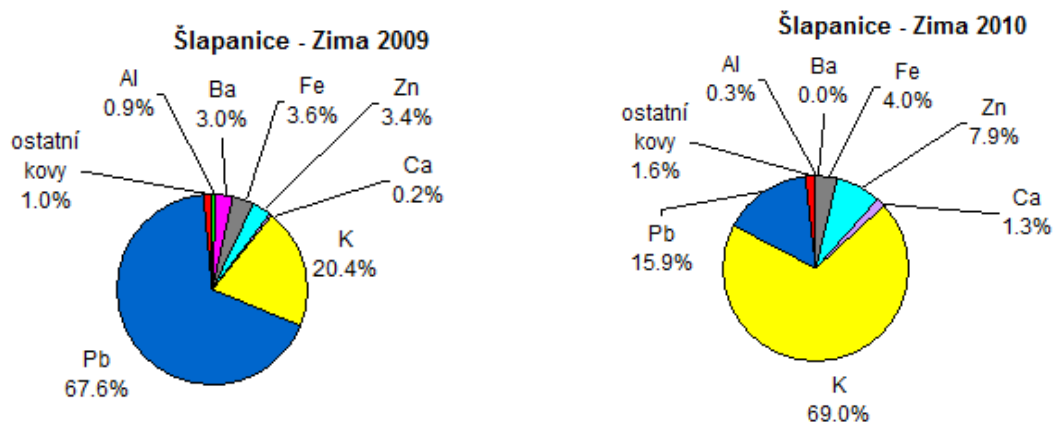
Tato práce byla podporována grantem Ministerstva životního prostředí č. SP/1a3/148/08, grantem GA ČR č. P503/11/2315 a výzkumným záměrem Ústavu analytické chemie AV ČR, v.v.i., č. AV0 Z40310501.

LITERATURA:

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

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

Obr. 1: Podíl analyzovaných kovů na celkovém obsahu kovů v PM1 aerosolu během zimní kampaně 2009 a 2010 ve Šlapanicích.



CHEMICAL COMPOSITION OF PM_{2.5} AT RURAL BACKGROUND SITE KOŠETICE

Jaroslav SCHWARZ¹, Vladimír HAVRÁNEK²

¹Departement of Aerosol and Laser Studies, Institute of Chemical Process Fundamentals AS CR, v.v.i., Prague, email: schwarz@icpf.cas.cz

²Nuclear Physics Institute AV CR, v.v.i., Řež at Prague

Key words: PM_{2.5}, elemental composition, chemical composition

INTRODUCTION

PM_{2.5} generally represents fine fraction of atmospheric aerosol. Fine particles may remain in the atmosphere for days or even weeks and therefore they may be transported over long distances. Moreover, they may increase the background levels of atmospheric aerosol mass far from their origin. They have important adverse health effects and in the same time, they influence climate due to their direct and indirect effects on Earth radiative balance. To know the origin of PM_{2.5} aerosol, its chemical composition can serve as the diary of contacts with aerosol sources and transformations. Therefore it is necessary to study PM_{2.5} chemical composition if the fine aerosol sources should be revealed. A rural background site study can serve as a basis enabling to determine the real influence of larger sources like cities or an industry.

EXPERIMENTAL

PM_{2.5} mass and its chemical composition was studied daily from October 2009 till October 2010 at the rural background site Košetice. A Leckel sequential sampler equipped with a PM_{2.5} sampling head was used. TEFLON (Pall, USA) 47 mm membrane filters were used to collect airborne particles. The samples were analyzed gravimetrically, then the 16 mm circle was cut out and analyzed by an ion chromatography (IC). The rest was analyzed for elemental composition by Particle induced X-ray Emission analysis (PIXE), Rutherford Back Scattering analysis, and Proton Elastic Scatter Analysis (PESA). The preliminary results obtained by IC and PIXE are presented in this paper.

RESULTS

The averages, medians and percentiles of individual species concentrations during the whole one year sampling period at rural background site Košetice are shown in Fig. 1. The species are sorted by their average content in PM_{2.5} aerosol. The ratio between the averages and medians shows the influence of the highest values on total averages. It can be seen that some elements and ions (e.g. SO₄²⁻, S, K, Mg²⁺, Br, Cu) has this ratio small while others (Ba, Si, Cl⁻) larger.

The main species among analyzed ones in PM_{2.5} mass are sulphates (or sulphur), nitrates and ammonium as can be expected. The next most abundant element was potassium, but its concentrations were about one order of magnitude lower comparing to the main species. Silicon, chloride anion, sodium cation, iron, aluminum, zinc and calcium have their concentrations about 5 to 10 times lower in comparison with potassium. Lead, magnesium cation, bromine, titanium, manganese, and copper have the average concentrations between 1 to 10 ng/m³. The rest of depicted elements arsenic, selenium, and vanadium were the real trace elements having even lower concentrations below 1 ng/m³. The relatively low concentrations of crustal elements like Si, Al, Fe and Ca that are usually the main species in the aerosol coarse mode show that coarse particles are quite well separated by PM_{2.5} inlet or that the coarse mode at Košetice site has only a limited importance.

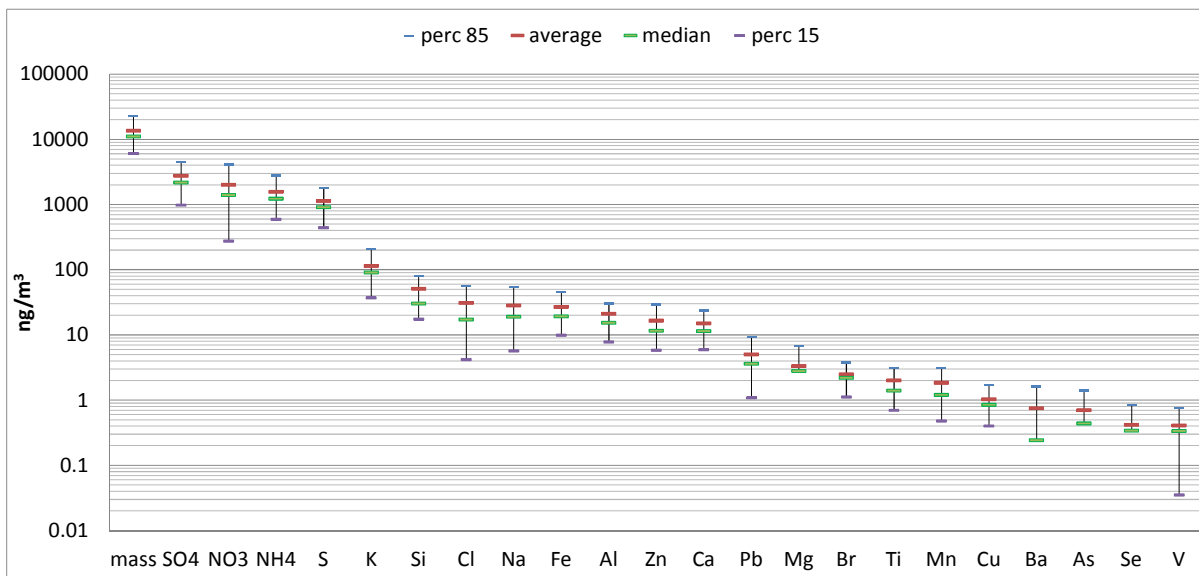


Fig. 1: The averages, medians and percentiles of PM_{2.5} and individual species concentrations during the whole one year sampling period at rural background site Košetice.

The elements or ions having more than 50% of values below detection limits and element having comparable values and their uncertainties were not included into Fig. 1. It is clear just by looking at ion and total average mass that large part of the mass was not determined by PIXE and IC analysis. However, we supposed that additional analysis (PESA and RBS) results (not shown here) close this gap by determination of lighter elements. This enable us to get also an idea about PM_{2.5} carbonaceous aerosol mass.

CONCLUSIONS

The PM_{2.5} mass and its chemical composition was studied on daily basis at rural background site Košetice. The preliminary data on average, median and low and high percentiles were presented. The further data analysis will continue and the results will be compared with similar data from 1994 by Krejci R. (unpublished results).

ACKNOWLEDGEMENTS

The support of Czech science foundation by grants No. 205/09/2055 and P209/11/1342 is greatly acknowledged.

SIZE-DEPENDENT RATE CONSTANT OF CHEMICAL REACTIONS IN NANOSCALE PARTICLES

Valeri LEVDANSKY^{1,2}, Jiří SMOLÍK², Vladimír ŽDÍMAL², Pavel MORAVEC²

¹Heat and Mass Transfer Institute NASB, Minsk, Belarus, email: vlev5@yahoo.com

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

Keywords: Size effect, Nanoparticles, Chemical reactions

INTRODUCTION

It is known that many processes occurring in heterogeneous systems with nanoscale objects are characterized by some specific features due to size dependence of parameters describing processes in question. This can in particular affect nanoparticle formation. Some problems related to the trapping of impurity molecules by nanoparticles were considered in (Levdansky et al., 2009). Here we study the influence of the size effect on chemical reactions inside nanoparticles.

RESULTS AND DISCUSSION

Let us consider the size dependence of chemical reaction occurring in the nanoscale particle. The rate of bimolecular chemical reaction j can be written as (Keizer, 1987)

$$j = k^* n_A n_B, \quad (1)$$

where n_A and n_B are the number densities of reactants A and B, k^* is the effective rate constant for bimolecular chemical reaction that is given by

$$k^* = \frac{k_d k_r}{k_d + k_r}, \quad (2)$$

where $k_d = 4\pi DR_0$, D is the sum of the diffusion coefficients D_A and D_B for the components A and B, R_0 is the effective radius at which the reaction can occur, k_r is the rate constant for intrinsic bimolecular chemical reaction (without the diffusion effect).

The values of D and k_r for nanoparticle D_p and k_{rp} are given by

$$D_p = D'_{Ap} \exp\left(-\frac{E_{dAp}(d)}{kT}\right) + D'_{Bp} \exp\left(-\frac{E_{dBp}(d)}{kT}\right), \quad (3)$$

$$k_{rp} = k'_{rp} \exp\left(-\frac{E_{rp}(d)}{kT}\right). \quad (4)$$

Here k is the Boltzmann constant, T is the temperature, E_{dAp} and E_{dBp} are the activation energies for diffusion of components A and B in the nanoscale particle, E_{rp} is the activation energy for intrinsic bimolecular chemical reaction in the nanoparticle. Pre-exponential factors D'_{Ap} , D'_{Bp} and k'_{rp} are assumed further for simplicity to be constant and equal to the values for a bulk matter.

The influence of the size effect on the value of D_p is related to a decrease in the activation energy for diffusion of reactants with a reduction in the particle size due to size dependence of the cohesive energy (Vanithakumari and Nanda, 2008). It leads to an increase in the value of k_d .

A decrease in the cohesive energy in the nanoscale particle with a reduction in its size can lead also to an increase in k_{rp} .

Taking into account the relation between the activation energy for diffusion of components in small particles and their melting temperature by analogy with (Vanithakumari and Nanda, 2008) and allowing for size dependence of the melting temperature according to (Rekhviashvili and Kishtikova, 2006), we can obtain equation for the size-dependent rate constant of chemical reaction in the nanoscale particle. Figure 1 shows the dependence of the dimensionless rate constant of chemical reaction for the diffusion controlled regime $k^* = k_{dp}/k_{d\infty}$, where $k_{d\infty}$ is the value of k_d without considering the size effect, on the dimensionless particle diameter $d^* = d/\delta$, where d is the particle diameter, δ is the Tolman length. For simplicity we assume that $E_{dAp} = E_{dBp}$ (e.g., such condition takes place in recombination of atoms inside the nanoparticle). It is seen from Fig. 1 that k^* increases with a decrease in the particle size.

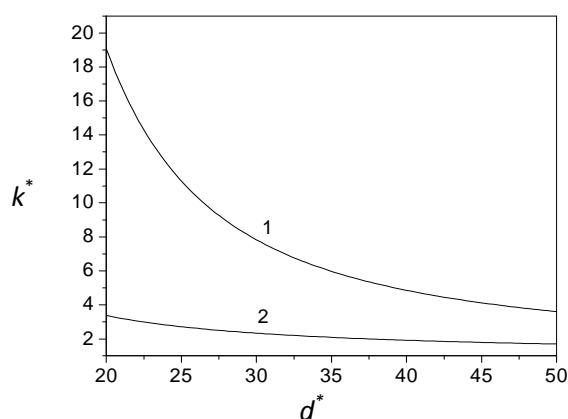


Fig. 1: Dependence of k^* on d^* in the diffusion controlled regime of chemical reaction; 1: $E_{d\infty}/kT = 17$, 2: $E_{d\infty}/kT = 7$, $E_{d\infty}$ is the activation energy for diffusion of reactant molecules in a bulk matter.

CONCLUSIONS

Thus, it is shown that the influence of the size effect on chemical reactions in nanoscale particles can be related to a dependence of the activation energies for diffusion of atoms (molecules) in the nanoparticle and for intrinsic chemical reaction on the particle size.

ACKNOWLEDGEMENTS

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

REFERENCES

- Keizer J. (1987) Diffusion effects on rapid bimolecular chemical reactions, *Chem. Rev.* **87**, 167-180.
- Levdansky V.V., Smolík J., Moravec P. (2009) Impurity Trapping by Aerosol Particles, *Aerosol Air Quality Res.* **9**, 257-265.
- Rekhviashvili S.Sh., Kishtikova E.V. (2006) On the temperature of melting of nanoparticles and nanocrystalline substances, *Tech. Phys. Lett.* **32**, 439-441.
- Vanithakumari S.C., Nanda K.K. (2008) A universal relation for the cohesive energy of nanoparticles, *Phys. Lett. A* **372**, 6930-6934.

KINETIC OF FORMATION OF CRYSTALLINE NUCLEI ON ACTIVE CENTERS

Zdeněk KOŽÍŠEK, Pavel DEMO, Alexey SVESHNIKOV

Institute of Physics AS CR, Cukrovarnická 10, 162 53 Praha
email: kozisek@fzu.cz

Keywords: nucleation on active centers, crystallization

INTRODUCTION

Nuclei of a new phase are formed due to fluctuation within parent phase. At this process it is necessary to overcome some energy barrier (so-called nucleation barrier), which depends on the conditions (temperature, supersaturation, etc.) of phase transition process. Nuclei of a new phase are created by **homogeneous nucleation** (nuclei are formed at arbitrary site within volume of a parent phase; any molecule serves as nucleation site, where new nucleus can be formed) or by **heterogeneous nucleation** (nuclei are formed on walls of the vessel, on substrate, heterogeneities, impurities etc.). **Nucleation on active centers** is a special case of heterogeneous nucleation. Active centers are sites on surface or within volume of supersaturated (or supercooled) parent phase, where nucleation process occurs preferentially. Nucleation barrier on these centers is lower in comparison with homogeneous nucleation and thus the probability of formation of nuclei is higher. At atmospheric conditions, nuclei are usually formed at various impurities, which serve as active centers. In many cases we do not know the origin of active centers. On the other hand in some cases nucleation agent is added to the parent phase [e. g. polymer crystallization (Okada et al., 2007; Kožíšek et al., 2011)] or on the substrate (Kumomi et al., 1999) to initialize formation of nuclei. In this work we focus on formation of crystalline nuclei on active centers placed on substrate, but our model can be applied also to vapor-liquid or liquid-solid phase transition.

KINETIC MODELS OF NUCLEATION ON ACTIVE CENTERS

Nuclei of a new phase are formed after some time delay needed to form critical size. In standard nucleation theory after some time delay nucleation rate (i.e. the number of nuclei formed on unit surface per unit time) increases to a steady state value. The total number of nuclei then increases linearly with time and at the final stage mean distance of nuclei decreases and thus coalescence occurs. In this case the non-steady state analytical approach to nucleation rate is known (Kashchiev, 2000).

It is known that at nucleation on active centers the total number of nuclei increases with time to reach the number of active centers, N_A . Standard theory of nucleation on active centers uses the solution of kinetic equation describing homogeneous nucleation kinetics and moreover introduces one additional equation to incorporate the decrease of active centers during nucleation (Kashchiev, 2000):

$$\frac{dZ(t)}{dt} = J_A [N_A - Z(t)], \quad (1)$$

where $Z(t)$ denotes the number of supercritical nuclei at time t and J_i is the number of critical nuclei formed on unit surface per active centrum. Avrami (1939, 1940) derived analytical solution of the total number of nuclei:

$$Z(t) = N_A \left(1 - \exp \left(- \int_0^t J_A(t') dt' \right) \right). \quad (2)$$

Behavior of $Z(t)$ determined by Eqs. (2) quite well describes the total number of nuclei known from experimental data. In this work we use Kashchiev (2000) analytical approach to non-steady nucleation rate, J_A .

We have shown that one does not need additional equation (1) to describe nucleation kinetics on active centers well – for details see Kožíšek et al. (1998). Formation of nuclei is described within standard nucleation theory by Zeldovich-Frenkel kinetic equation:

$$\frac{dF_i}{dt} = c_{i-1}F_{i-1} - [c_i + e_i]F_i + e_{i+1}F_{i+1} = J_{i-1} - J_i \quad (3)$$

where the attachment (c_i) and detachment (e_i) frequencies are determined by standard way, J_i is the nucleation rate for the nucleus formed by i molecules and F_i denotes the number of nuclei of size i . Decrease of active centers during phase transition process is taken into account using the following boundary condition:

$$F_1(t) = N_A - \sum_{i>1} F_i(t), \quad (4)$$

where F_i is the number of nuclei formed by i molecules. Moreover, in this work we consider that the parent phase is encapsulated and that is why we included also the following condition:

$$N_1(t) = N_T - \sum_{i>1} iF_i(t), \quad (5)$$

where N_T is the total number of molecules within system and N_1 is the number of molecules within supersaturated vapor. At higher supersaturations nucleation rate is high and one could include the decrease of supersaturation.

RESULTS AND DISCUSSION

We have solved kinetic equations (3) numerically to determine the size distribution of nuclei, $F_i(t)$. The total number of supercritical nuclei is given by:

$$Z(t) = \sum_{i>i^*} F_i(t). \quad (6)$$

where i^* is the critical size of nucleus. The total number of nuclei increases with time (after time delay) and reaches the number of active centers, N_A , at sufficiently long time. Numerical (full line) and analytical (dashed line) solutions of the total number of supercritical nuclei are similar – see Fig. 1. This behavior corresponds very well to known experimental data.

The total number of nuclei increases with time (after time delay) and reaches the number of active centers, N_A , at sufficiently long time. Numerical (full line) and analytical (dashed line) solutions of the total number of supercritical nuclei are similar – see Fig. 1. This behavior corresponds very well to known experimental data.

As the total number of nuclei reaches N_A , no new nuclei are formed (all active centers are depleted) and thus nucleation rate would go to zero. In our model nucleation rate has such behavior, but analytical solution used in Eq. (2) (Kashchiev, 2000) goes to the steady-state, J_S – see Fig. 2.

In difference of standard model, our model describes nucleation rate well.

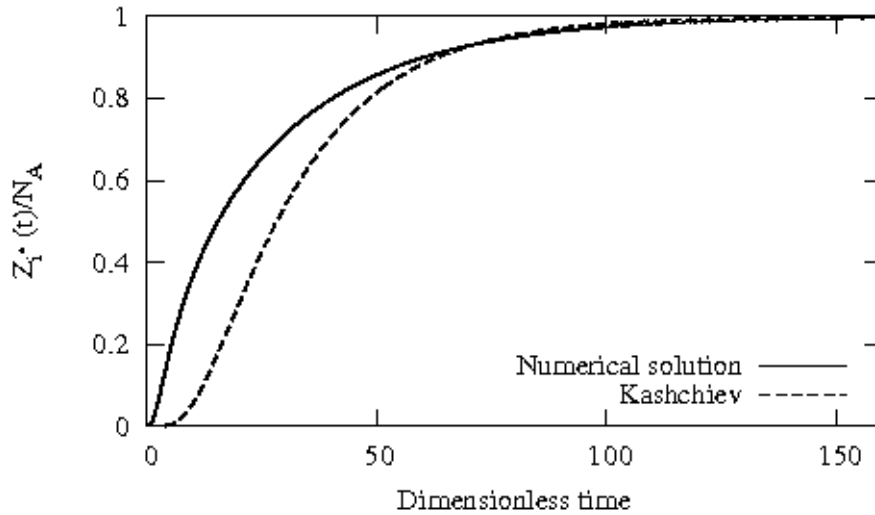


Fig. 1: Total number of nuclei as a function of dimensionless time determined by numerical solution of kinetic equations (full line) and by analytical solution (dashed line).

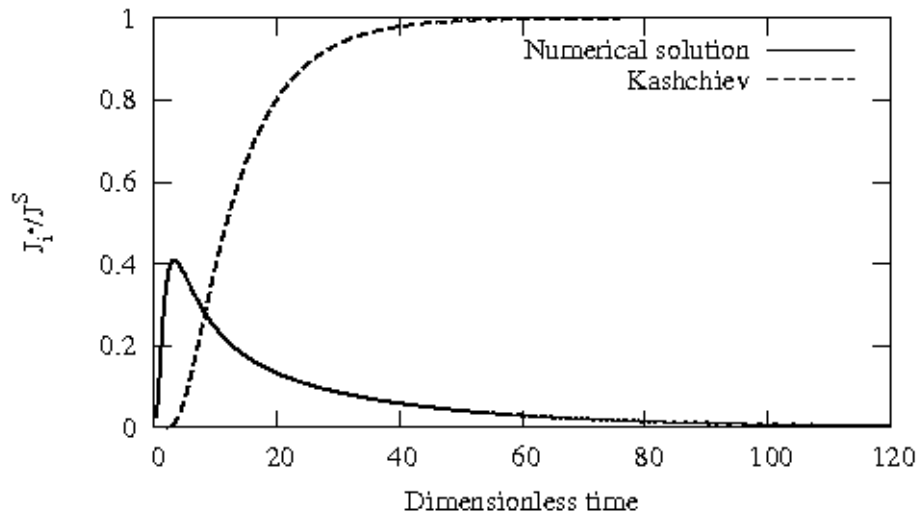


Fig. 2: Nucleation rate as a function of dimensionless time determined by numerical solution of kinetic equations (full line) and by analytical solution (dashed line).

The number density of nuclei, F_i , at shorter times decreases with the nucleus size, i , and with increasing time some extremum in the size distribution appears – see Fig. 3. This extremum qualitatively corresponds to the experimental measurement of the size distribution of crystalline nuclei on substrate formed on active centers – for details see Kumomi et al. (1999).

CONCLUSION

Standard model of nucleation on active centers introduced one additional equation to include the depletion of active centers. In our model depletion of active centers is taken into account through boundary condition and thus no additional equation is needed. Both models describe well the total number of nuclei. Our model also describes well nucleation rate and the size distribution of nuclei.

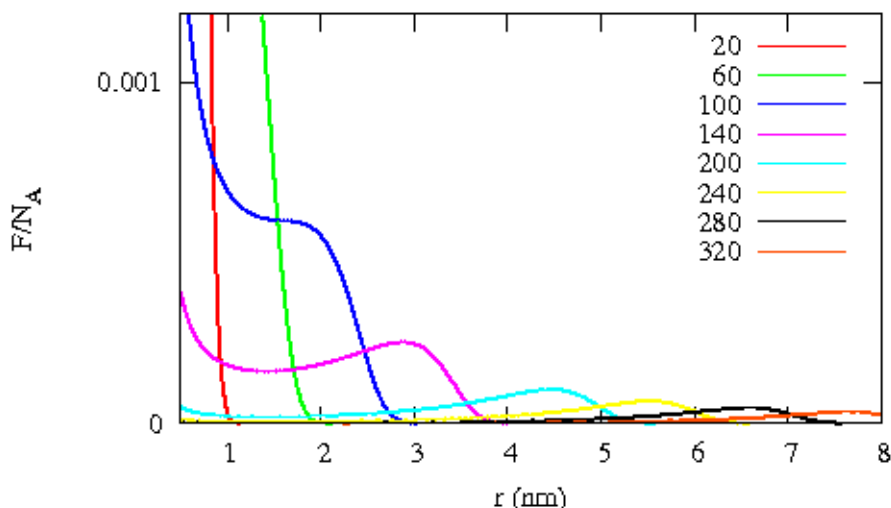


Fig. 3: The number of nuclei normalized by the number of active centers N_A as a function of their radius r at dimensionless times 20, 60, 100, 140, 200, 240, 280, and 320.

ACKNOWLEDGEMENTS

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

REFERENCES

- Okada K., Watanabe K., Wataoka I., Toda A., Sasaki S., Inoue K., Hikosaka M. (2007). Size distribution and shape of nano-nucleus of polyethylene simultaneously determined by SAXS, *Polymer*. **48**, 382.
- Kožíšek Z., Hikosaka M., Okada K., Demo P. (2011). Size distribution of folded chain crystal nuclei of polyethylene on active centers. *J. Chem. Phys.* **134**, 114904.
- Kumomi H., Shi F. (1999). Alternative Origin of Log-Normal Size Distributions of Crystallites in Controlled Solid-Phase Crystallization of Amorphous Si Thin Films. *Phys. Rev. Lett.* **82**, 2717.
- Kashchiev D. (2000). Nucleation: Basic theory with Applications. Butterworth-Heinemann, Oxford edition, Oxford Press, pp. 366-370.
- Avrami M. (1939). Kinetics of Phase Change. I General Theory. *J. Chem. Phys.* **7**, 1103.
- Avrami M. (1940). Kinetic of Phase Change. II Transformation-Time Relations for Random Distribution of Nuclei, *J. Chem. Phys.* **8**, 212.
- Kožíšek Z., Demo P., Nesladek M. (1998). Transient nucleation on inhomogeneous foreign substrate. *J. Chem. Phys.* **108**, 9835.

INFLUENCE OF SIZE EFFECTS ON HOMOGENEOUS NUCLEATION INSIDE NANOPARTICLES

Valeri LEVDANSKY^{1,2}, Jiří SMOLÍK², Vladimír ŽDÍMAL², Pavel MORAVEC²

¹Heat and Mass Transfer Institute NASB, Minsk, Belarus, email: vlev5@yahoo.com

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

Keywords: Size effect, Nanoparticles, Nucleation

INTRODUCTION

It is known that many physicochemical processes in aerosol systems with nanoscale particles and in nanoparticles themselves depend on the particle size. The influence of size dependence of the condensation coefficient on gas-phase nucleation was discussed in (Levdansky et al., 2010). Some problems related to nucleation in confined space, in particular the depletion effect of the ambient phase, were considered in (Kožíšek et al., 2011; Schmelzer and Abyzov, 2011). Here we study the size effects in homogeneous nucleation inside nanoparticles related to size dependence of the effective rate constant for the attachment of monomers to the critical cluster.

RESULTS AND DISCUSSION

Let us consider the situation when supersaturation of one component in the two-component nanoparticle takes place that can lead to nucleation of this component. The nucleation rate J_n by analogy with (Ring, 2001) can be written as

$$J_n = k_z k_{\text{eff}} n N_c = k_z k_{\text{eff}} n^2 \exp\left(-\frac{W}{kT}\right), \quad (1)$$

where k is the Boltzmann constant, T is the temperature, k_{eff} is the effective rate constant for the attachment of monomers to the critical cluster allowing for both diffusion of monomers to the critical cluster and their incorporation into the cluster, k_z is the Zeldovich factor, n is the number density of monomers, N_c is the number density of critical clusters, W is the work of critical cluster formation.

Taking into account both the diffusion and kinetic resistance in respect to the attachment of monomers to the critical cluster, the value of k_{eff} in view of (Vorob'ev, 2003) can be written as

$$k_{\text{eff}} = \frac{2\pi d_c D_m}{1 + \frac{2D_m}{k_s d_c}}, \quad (2)$$

where d_c is the diameter of the critical cluster, D_m is the diffusion coefficient of monomers in the nanoparticle (further for simplicity diffusion of clusters is neglected), k_s is the rate constant of the heterogeneous process related to the incorporation of monomers located in the vicinity of the critical cluster into the cluster. The value of k_s and D_m are given by

$$k_s = k_{s0} \exp\left(-\frac{Q_c}{kT}\right), \quad (3)$$

$$D_m = D_{m0} \exp\left(-\frac{Q_p}{kT}\right). \quad (4)$$

Here Q_c and Q_p are the activation energies accordingly for the incorporation of monomers into the critical cluster and for diffusion of monomers in the nanoparticle, the pre-exponential factors k_{s0} and D_{m0} are assumed further to be constant for simplicity.

Taking into account Eqs. (2)-(4), in view of (Vanithakumari and Nanda, 2008; Rekhviashvili and Kishtikova, 2006) we can write for the value of k_{eff} the following equation:

$$k_{\text{eff}} = \frac{2\pi d_c D_{m0} \exp\left(-\frac{\beta_p Q_{d\infty}}{kT}\right)}{1 + 2k_{s0}^{-1} d_c^{-1} D_{m0} \exp\left(\frac{\beta_c Q_{c\infty} - \beta_p Q_{d\infty}}{kT}\right)}, \quad (5)$$

where $\beta_p = \exp[-4/(1+d_{p0})]$, $\beta_c = \exp[-4/(1+d_{c0})]$, $d_{c0} = d_c/\delta_c$, $d_{p0} = d_p/\delta_p$, d_p is the nanoparticle diameter, δ_c is the Tolman length for the critical cluster, δ_p is the Tolman length for the nanoparticle, $Q_{c\infty}$ and $Q_{p\infty}$ are the values of Q_c and Q_p for a bulk matter.

In the case when the second term in the denominator of Eq. (5) is much less than unity the diffusion controlled regime for nucleation takes place. In the opposite case, the kinetic controlled regime of nucleation is realized. The size dependence of the activation energies for diffusion of monomers in the nanoparticle and their incorporation into the critical cluster leads to the size dependence of the effective rate constant for the attachment of monomers to the critical cluster.

CONCLUSIONS

Thus, it is shown that the influence of the size effect on the rate of homogeneous nucleation in nanoscale particles can be related to size dependence of activation energies for diffusion of monomers in the nanoparticle and their incorporation into the critical cluster.

ACKNOWLEDGEMENTS

This work was supported by GAAVCR projects IAA400720804, IAA200760905 and GACR project 101/09/1633.

REFERENCES

- Kožíšek Z., Sato K., Ueno S., Demo P. (2011) Formation of crystal nuclei near critical supersaturation in small volumes, *J. Chem. Phys.* **134**, 094508-1– 094508-9.
- Levdansky V.V., Smolík J. Moravec P. (2010) Size effects in physicochemical transformations in aerosol systems with nanoparticles, *Int. Commun. Heat Mass Transfer* **37**, 593-595.
- Rekhviashvili S.Sh., Kishtikova E.V. (2006) On the temperature of melting of nanoparticles and nanocrystalline substances, *Tech. Phys. Lett.* **32**, 439-441.
- Ring T.A. (2001) Nano-sized cluster nucleation, *Adv. Colloid Interface Sci.* **91** 437-499.
- Schmelzer J.W.P., Abyzov A.S. (2011) Thermodynamic analysis of nucleation in confined space: Generalized Gibbs approach, *J. Chem. Phys.* **134**, 054511-1– 054511-11.
- Vanithakumari S.C., Nanda K.K. (2008) A universal relation for the cohesive energy of nanoparticles, *Phys. Lett. A* **372**, 6930-6934.
- Vorob'ev A.Kh. (2003) Diffusion Problems in Chemical Kinetics, Moscow University Press, Moscow.

POROVNÁNÍ KONCENTRACÍ ORGANICKÝCH SLOUČENIN V PM1 AEROSOLU V BRNĚ A ŠLAPANICÍCH

Kamil KŘŮMAL, Pavel MIKUŠKA, Zbyněk VEČEŘA

Ústav analytické chemie, Akademie Věd ČR, v.v.i., Veveří 97, 602 00 Brno
email: krumal@iach.cz

Klíčová slova: anhydridy monosacharidů, polyaromatické uhlovodíky, hopany,
monokarboxylové kyseliny.

SUMMARY

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

Aerosols were sampled in two seasons (winter and summer) in two towns in 2009. Higher concentrations of aerosols and organic compounds were found in winter season, which resulted from increased combustion of biomass, coal and other organic material while traffic was the most significant source of aerosols in summer.

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. Abychom uvedené zdroje aerosolů mohli od sebe odlišit a zcela jasně je identifikovat, musíme z velkého množství organických látek přítomných v částicích aerosolu vybrat organické sloučeniny, tzv. molekulové markery, které jednoznačně daný zdroj určují (Alves, 2008; Křůmal a kol., 2010; Simoneit, 2002).

Byly sledovány především anhydridy monosacharidů (emise ze spalování biomasy) a polyaromatické uhlovodíky (emise z dopravy a z nedokonalého spalování). Další skupinou sledovaných organických markerů byly hopany a sterany (doprava, spalování uhlí) a mastné kyseliny (úprava masných výrobků). Markery byly sledovány ve velikostní frakci PM1, protože z hlediska zdravotního působení aerosolu na člověka je tato frakce nejškodlivější.

EXPERIMENTY

Anhydridy monosacharidů, polyaromatické uhlovodíky (PAU), hopany a sterany a monokarboxylové kyseliny byly analyzovány v městském aerosolu ve frakci PM1 na dvou lokalitách (Brno a Šlapanice) v zimě a létě 2009. PM1 aerosol byl odebíráán pomocí velkoobjemového vzorkovače DHA-80 (Digitel) na křemenné filtry o průměru 150 mm (průtok vzduchu $30 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$).

Anhydridy monosacharidů byly z částí filtrů extrahovány dichlormethanem v ultrazvukové lázni, extrakty byly odpařeny pod proudem dusíku do sucha a derivatizovány směsí

(*N*-methyl-*N*-trimethylsilyltrifluoroacetamid + 1% trimethylchlorosilan) obsahující pyridin. Takto derivatizované vzorky byly odpařeny do sucha, rozpuštěny v hexanu a analyzovány pomocí GC-MS. Extrakce PAU, hopanů a steranů probíhaly směsí hexan/dichlormethan (2:1 v/v). Extrakty byly frakcionovány na koloně se silikagelem. Hexanová frakce obsahovala hopany a sterany a hexan/dichlormethanová frakce obsahovala PAU. Po zkoncentrování frakcí následovala analýza na GC-MS. Monokarboxylové kyseliny byly z částí filtrů extrahovány methanolem, esterifikovány (BF₃/methanol) a analyzovány na GC-MS (Křůmal a kol., 2010; Křůmal, 2011).

VÝSLEDKY A DISKUSE

Byly analyzovány:

- anhydridy monosacharidů: levoglukosan, mannosan a galaktosan
- hopany a sterany: 17 α (H),21 β (H)-hopan, 22*R*-17 α (H),21 β (H)-homohopan, 22*S*-17 α (H),21 β (H)-homohopan, 17 α (H),21 β (H)-norhopan a $\alpha\alpha\alpha$ (20*R*)-cholestan
- polyaromatické uhlovodíky: fluoren, fenanthren, anthracen, reten, fluoranthen, pyren, benzo[*a*]anthracen, chrysen, benzo[*b*]fluoranthen, benzo[*k*]fluoranthen, benzo[*a*]pyren, benzo[*e*]pyren, dibenzo[*a,h*]anthracen, perylen, indeno[1,2,3-*c,d*]pyren a benzo[*g,h,i*]perylene
- monokarboxylové kyseliny: C7 – C20 monokarboxylové kyseliny, kyselina palmitolejová (*cis*-hexadec-9-enová) a kyselina olejová (*cis*-oktadec-9-enová).

Anhydridy monosacharidů slouží jako hlavní marker spalování biomasy (dřeva). Vyšší koncentrace byly nalezeny v zimě (vytápění domácností) hlavně ve Šlapanicích. V létě byly koncentrace mnohem nižší, což svědčí o menší intenzitě spalování biomasy, ale také o možné degradaci anhydridů monosacharidů vlivem reakce s OH radikály, jejichž koncentrace jsou v letním období naopak vyšší než v zimním období.

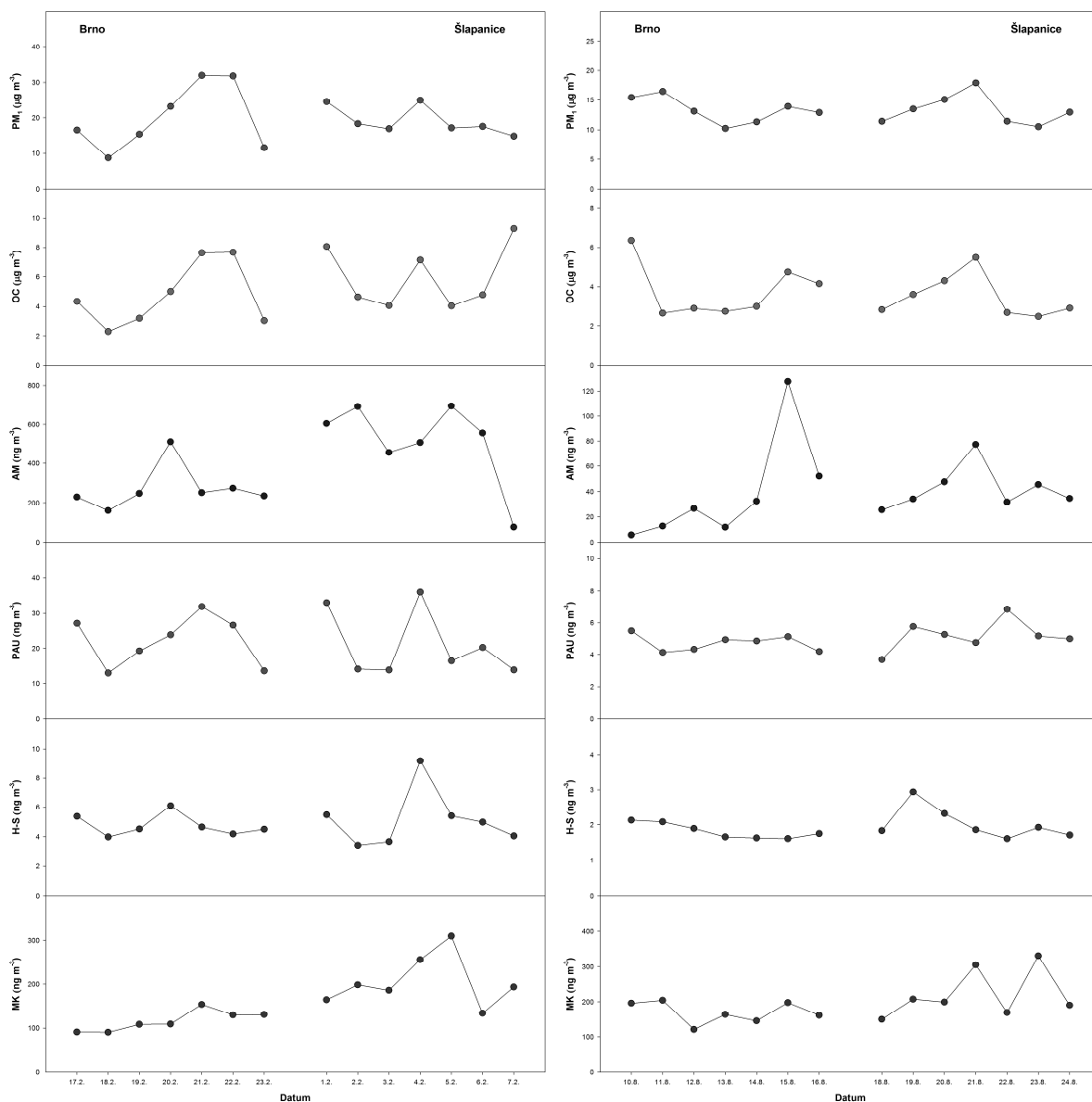
Mezi organické markery dopravy a spalování uhlí patří hopany a sterany. Sterany se do ovzduší emitují pouze z motorových olejů, zatímco hopany jak z dopravy (motorové oleje), tak ze spalování uhlí. Vyšší koncentrace hopanů byly nalezeny v zimě v Brně i ve Šlapanicích, zatímco koncentrace $\alpha\alpha\alpha$ (20*R*)-cholestanu byly v zimě i v létě obdobné. Obě lokality byly emisemi z dopravy zatíženy v obou ročních obdobích stejně. V zimě byly navíc zatíženy emisemi ze spalování uhlí.

Pro identifikaci spalování různých typů uhlí se užívají diagnostické poměry *R*- a *S*- isomerů 17 α (H),21 β (H)-homohopanu. Hodnoty homohopanového indexu [*S*/(*S*+*R*)] byly podobné na obou lokalitách. V zimě byl index nižší než v létě, protože koncentrace *R*- isomeru byly mnohem vyšší. Množství *R*- isomeru ve spalinách je závislé na typu spalovaného uhlí. Rozpoznat přesný typ uhlí, který byl během zimního období spalován, je obtížné. Hodnota indexu se nejvíce blíží emisím ze spalování směsi hnědého a černého uhlí.

Další sledovanou skupinou organických sloučenin byly polyaromatické uhlovodíky (PAU). Emise PAU pocházejí především z nedokonalého spalování a z dopravy. Emise PAU byly vyšší v zimním období, kde převažovaly hlavně PAU se 4 benzenovými jádry. V létě byly v mírné převaze PAU s 5 jádry. Mezi PAU můžeme nalézt jednotlivé markery pro emise z automobilů s naftovými (nižší PAU) nebo benzínovými (vyšší PAU) motory, spalování jehličnatého dřeva (reten) atd. Je však velmi obtížné od sebe tyto zdroje emisí PAU rozlišit.

Nejvyšší koncentrace monokarboxylových kyselin byly nalezeny pro kyseliny hexadekanovou, tetradekanovou, *cis*-oktadec-9-enovou, ikosanovou a oktadekanovou. Naopak nejnižší koncentrace byly zjištěny pro kyselinu heptanovou, undekanovou a tridekanovou. Koncentrace mastných kyselin (markery pro úpravu masných výrobků) byly vyšší především v létě ve Šlapanicích.

Sumy průměrných hmotnostních koncentrací během jednotlivých dní znázorňuje Obr. 1. Na Obr. 1 vlevo je vidět souvislost mezi růstem a poklesem hmotnostních koncentrací PM₁, OC, PAU a hopanů v zimě ve Šlapanicích.



Obr. 1: Analyzované organické sloučeniny v aerosolové frakci PM1 v Brně a Šlapanicích v zimě a v létě 2010.

ZÁVĚR

Z dosažených výsledků lze konstatovat, že spalování dřeva, uhlí a jiných materiálů bylo hlavním zdrojem aerosolů v zimě. Vyplývá to z vyšších koncentrací anhydridů monosacharidů, ale také PAU a 22R-17 α (H),21 β (H)-homohopanu. Koncentrace PAU byly sice v zimním období podstatně nižší než koncentrace anhydridů monosacharidů, ovšem ve vzorcích aerosolů byla analyzována pouze malá část těchto PAU sloučenin. V létě byla nejvýznamnějším zdrojem organického aerosolu doprava, což potvrzují i výpočty někdy zavádějících diagnostických poměrů pro PAU a vyšší hodnoty homohopanového indexu.

PODĚKOVÁNÍ

Tato práce byla podporována grantem Ministerstva životního prostředí SP/1a3/148/08, projektem Ministerstva kultury NAKI DF11P01OVV028 a výzkumným záměrem Ústavu analytické chemie AV ČR, v.v.i., AV0Z40310501.

LITERATURA

- Alves C. A., Characterisation of solvent extractable organic constituents in atmospheric particulate matter: an overview, *An. Acad. Bras. Cienc.* 80, 21-82, (2008).
- Křůmal K., *Analýza organických markerů pro identifikaci zdrojů atmosférických aerosolů*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 102 s., (2011).
- Křůmal K., Mikuška P., Vojtěšek M., Večeřa, Z., Seasonal variations of monosaccharide anhydrides in PM1 and PM2.5 aerosol in urban areas. *Atmos. Environ.* 44, 5148-5155, (2010).
- Simoneit B. R. T., Biomass burning - a review of organic tracers for smoke from incomplete combustion. *Appl. Geochem.* 17, 129-162, (2002).

DIURNAL TRENDS OF CARBONACEOUS AEROSOLS AT PRAGUE SUBURBAN STATION DURING DIFFERENT SEASONS

Petr VODIČKA and Jaroslav SCHWARZ

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

Keywords: Carbonaceous aerosol, Organic carbon, Elemental carbon, Seasonal variations

INTRODUCTION

Carbonaceous aerosol usually create the major part of particulate matter and thus represents an important fraction of the atmospheric aerosol with an impact on the effects associated with environmental air pollution and climate changes, lower visibility as well as health. As aerosols contain a complex mixture of organic compounds, their analyses are simplified by the measuring of two main parts of carbonaceous aerosol – the organic and elemental carbon (OC and EC). This simplification is useful especially in the case when we want to study daily trends of carbonaceous aerosols. This work offers insight into diurnal oscillations of EC and OC at Prague suburban site (Central Europe) during different seasons. The observed seasonal trends were compared with correlations for gaseous pollutants and meteorological variables and used to characterize the origin of these aerosols.

EXPERIMENTAL

Measurements were done at a suburban site located in the typical residential area in the northwest suburbs of Prague-Suchdol (50°7'36.473" N, 14°23'5.513" E, 285 m ASL), on the edge of the plateau above Prague. The sampling head was installed 4 m above ground on the roof of the building in the campus of the Institute of Chemical Process Fundamentals (ICPF). The distance from the nearest road (10,000-15,000 cars daily) is about 250 m. Nearest residential houses are located 30 m south and are heated by gas with the optional fireplaces working occasionally in the evenings. In the same direction is the center of Prague with about 1 million population. Nearest residential houses with coal and biomass local heating are located in north and northwest direction in the old part of Prague-Suchdol. The site is classified as an urban background station. The automatic immission monitoring station (AIM, owner Czech Hydrometeorological Institute) is located within ICPF campus 50 m from the sampling point and data from this station (PM₁₀, trace gases (SO₂, NO, NO₂, NO_x, O₃), temperature, humidity, wind speed, wind direction and global radiation) are available.

The monitoring of EC and OC aerosol concentrations was made by field semi-online OC/EC analyzer from Sunset Laboratory Inc. (www.sunlab.com) equipped with PM_{2.5} cyclone. Measurements were taken in two-hour intervals which well represents daily cycle. The thermal-optical analysis was made by modified EUSAAR_2 protocol (Cavalli et al., 2010) that takes about 15 minutes and instrument makes the automatic optical corrections for charring during each measurement.

For this study, one year data from September 2009 to August 2010 were taken and more than 3468 measurements covered 79% of the period. From this, it is covered 90% of spring (March – May; 989 samples), 77% of summer (Jun – Aug; 848 samples), 62% of autumn (Sep – Nov; 677 samples) and 88% of winter (Dec – Feb; 954 samples). Such data volume is a good base both for establishing representative diurnal trends and to find the dependence on meteorological parameters.

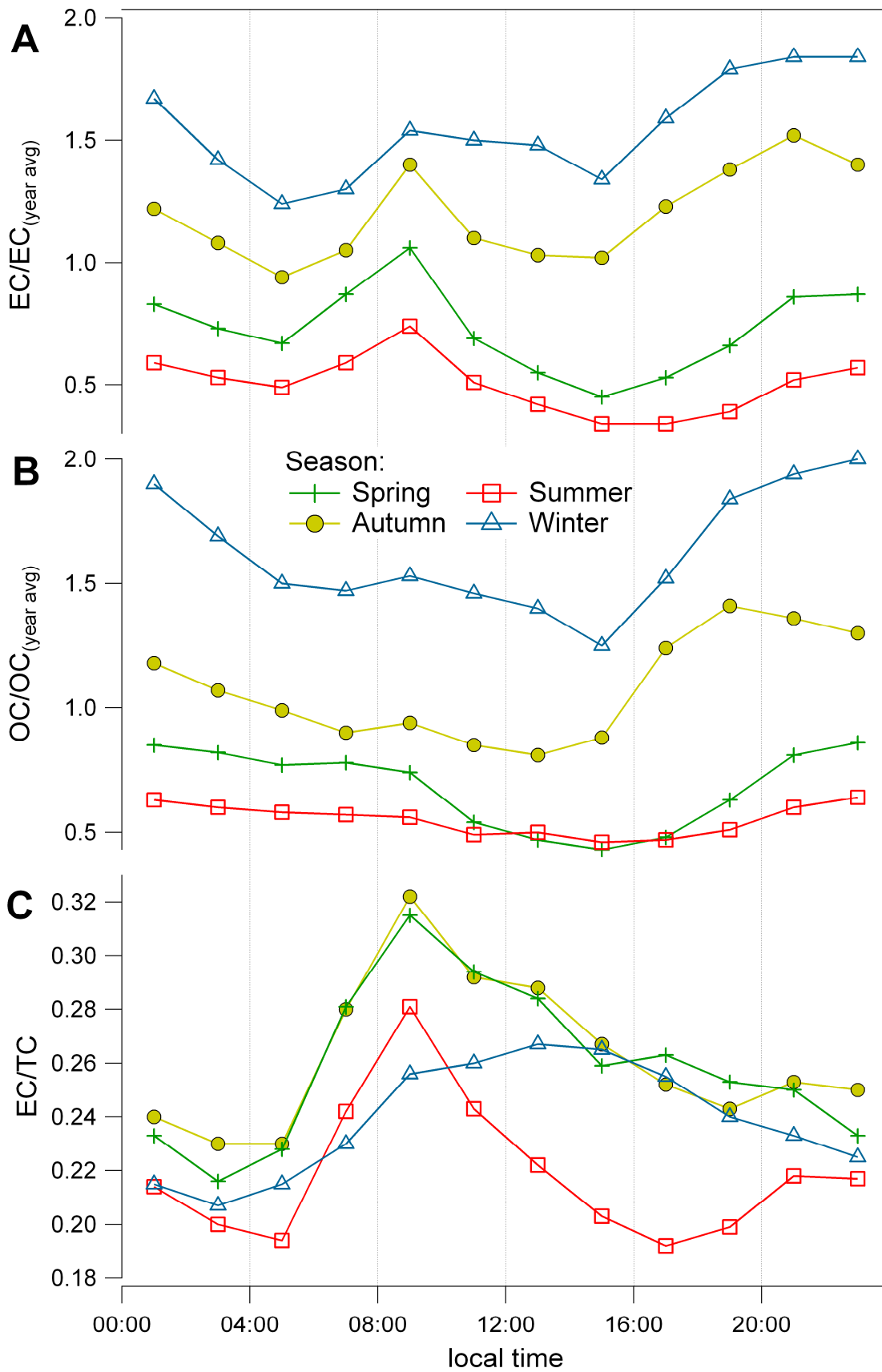


Fig. 1: Average diurnal variation of $EC/EC_{(year\ avg)}$ (A), $OC/OC_{(year\ avg)}$ (B) and EC/TC (C) ratios during different seasons.

RESULTS AND DISCUSSION

Diurnal trends of $OC/OC_{(year\ avg)}$ and $EC/EC_{(year\ avg)}$ ratios are depicted on the Fig.1. $OC_{(year\ avg)}$ and $EC_{(year\ avg)}$ are average year concentrations of OC and EC. $EC/EC_{(year\ avg)}$ diurnal trends shows typical morning rush peak during all seasons except winter where there is the broad maximum from the morning till the afternoon (Fig. 1A). The highest concentrations of both $EC/EC_{(year\ avg)}$ and $OC/OC_{(year\ avg)}$ are during the winter evening and night time when there is the highest need for the home heating. However, the lower boundary layer has also an influence on higher aerosol concentrations at night, despite higher and better mixing during daylight hours when the temperature is higher (Stull, 1988). Therefore, regardless of the season, the concentration minimum is during the afternoon when the highest temperature occurs. During the summer the mixing of boundary layer is more intensive and therefore this effect is not apparent. Nevertheless, the combination of the influence of the boundary layer and mostly anthropogenic sources thus probably form the typical shape of the diurnal OC curves in other seasons (Fig. 1B). The average level of concentrations depends both on the strength of air pollution sources and the average mixing during the period. Combination of both factors results in the lowest concentrations in summer and highest during winter.

The contribution of other sources (not only traffic) to EC concentrations can be much better seen on the diurnal variations of EC/TC ratio (Fig. 1C) ($TC=OC+EC$). The value of EC/TC ratio generally depends on many factors such as analytical method, inlet cut points, artifact corrections, the method of determining of the split point between EC and OC and measurement location (Höller et al., 2002). But approximately, the higher EC/TC ratio means the higher contribution of traffic, the lower EC/TC ratio represents the higher contributions from biomass burning or biogenic aerosols. The morning rush peak in the spring, summer and autumn from 8:00 to 10:00 o'clock is well visible in Fig. 1C. On the contrary there is the broad maximum across the afternoon and EC/TC ratio is the lowest of all seasons during the winter. It suggests the significant contribution to the EC from other source than traffic in the winter. During the summer the morning traffic maximum is evident but EC/TC ratio rapidly decreases in the afternoon probably due to the contribution of biogenic aerosols produced in hours with the highest photochemical activity. EC/TC ratio maxima are the highest and together with their diurnal pattern are almost same in autumn and spring. This is owing to similar weather conditions and also the absence of the dominant source of heating or biogenic aerosols like in winter or summer.

To confirm the assumption that the daily trends in different seasons are the result of different particles formation processes we performed comparisons of time series using correlation analysis. Possible relations of EC and OC with meteorological variables and gaseous pollutants in different seasons reflect Spearman correlation coefficients listed in Tab. 1. During all seasons a stable negative correlation between EC, OC and wind speed can be expected.

		Wind Speed	Temp	RH	Rad.	SO ₂	O ₃	NO _x	NO ₂ +O ₃	EC
Annual	EC	-0.37	-0.48	0.29	-0.21	0.42	-0.62	0.87	-0.19	---
	OC	-0.42	-0.42	0.28	-0.27	0.43	-0.52	0.74	-0.12	0.89
Spring	EC	-0.43	-0.15	s.i.	-0.14	0.32	-0.39	0.77	0.07	---
	OC	-0.49	s.i.	s.i.	-0.24	0.32	-0.32	0.67	0.10	0.84
Summer	EC	-0.45	0.22	-0.09	-0.07	s.i.	-0.19	0.84	0.09	---
	OC	-0.47	0.47	-0.21	-0.08	s.i.	0.09	0.61	0.33	0.73
Autumn	EC	-0.52	-0.34	0.48	s.i.	0.16	-0.72	0.87	-0.36	---
	OC	-0.48	-0.38	0.50	-0.17	0.20	-0.64	0.73	-0.35	0.91
Winter	EC	-0.58	-0.37	0.22	s.i.	0.56	-0.55	0.82	0.15	---
	OC	-0.59	-0.48	0.26	-0.10	0.59	-0.55	0.74	0.08	0.94

Tab. 1: Seasonal Spearman correlation coefficients of EC respectively OC with meteorological variables (wind speed, temperature, relative humidity (RH), total radiation (Rad)), gaseous pollutants and photochemical activity (NO₂+O₃). s.i. = statistically insignificant.

Temperature has negative correlations in winter and autumn, while the summer correlation is positive. Contrary, winter and autumn correlations are positive and summer negative for humidity. Spring values for both temperature and humidity are weak and insignificant as well as total radiation correlations for all seasons. Very strong correlation of both EC and OC can be seen with NO_x and NO_2 during all seasons. EC has always higher correlation than OC with all nitrogen oxides confirming known relationship (Nienow and Roberts, 2006) and the common source in high temperature processes. Correlation with SO_2 is variable during the seasons – the strongest in winter while it is statistically insignificant in summer. These seasonal variations of SO_2 roughly follow the heating season during which it is often used the brown coal with high content of volatile matter and sulfur (Smolík et al., 1999) for household heating. The above-described correlations of different variables with EC and OC might indicate probably the different mechanism of OC particle formation in summer and winter. Concentrations of OC in winter are increasing with higher humidity (corr. 0.26), lower temperature (corr. -0.48) and in addition to nitrogen oxides may be related with a higher concentration of sulfur dioxide (corr. 0.59). Contrary, summer OC concentrations are increasing with lower humidity (corr. -0.21), higher temperature (corr. 0.47) while there is positive correlation with NO_2+O_3 (corr. 0.33) as an indicator of photochemical activity.

CONCLUSIONS

EC and OC diurnal trends are strongly influenced by the diurnal change of boundary layer that is lower at night than during the day and poorly mixed in winter in comparison with summer. Differences between summer and winter are also caused by various mechanisms of the particles formation that affects the current meteorology and prevailing sources of EC and OC. During the winter there is a significant impact household heating associated with low temperature. Conversely, the influence of secondary OC of both anthropogenic and biogenic origin is important in summer in the period of the highest temperature and photochemical activity. Spring and autumn are transitional periods when both of above mentioned mechanisms of particles formations are applied and their diurnal trends are therefore very similar.

ACKNOWLEDGEMENTS

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

REFERENCES

- Cavalli F., Viana M., Yttri K. E., Genberg J., Putaud J.-P., Toward a standardized thermal-optical protocol for measuring atmospheric organic and elemental carbon: The EUSAAR protocol, *Atmos. Meas. Tech.*, 3, 79-89, (2010).
- Höller, R., Tohno, S., Kasahara, M., Hitzenberger, R., Long-term characterization of carbonaceous aerosol in Uji, Japan. *Atmospheric Environment* 36 (8), 1267-1275, (2002).
- Nienow, A.M., Roberts, J.T., Heterogeneous chemistry of carbon aerosols. *Annual Review of Physical Chemistry*, 57, 105-128, (2006).
- Smolík, J., Schwarz, J., Veselý, V., Sýkorová, I., Kučera, J., Havránek, V., Characterization of solid emissions from atmospheric fluidized-bed combustion of two Czech lignites. *Environmental Science and Technology* 33 (20), 3543-3551, (1999).
- Stull, R. B., 1988. An Introduction to Boundary Layer Meteorology. Kluwer Academic Publisher.

ANALÝZA SACHARIDŮ A MARKERŮ SPALOVÁNÍ DŘEVA V ATMOSFÉRICKÝCH AEROSOLECH

Nela KUBÁTKOVÁ^{1,2}, Kamil KŘŮMAL¹, Pavel MIKUŠKA¹, Zbyněk VEČEŘA¹

¹ Ústav Analytické Chemie, AV ČR, v.v.i., Veveří 97, 602 00 Brno

² Fakulta Chemická, Vysoké Učení Technické v Brně, Purkyňova 118, 612 00 Brno
email: kubatkova@iach.cz

Klíčová slova: PM_{2,5}, sacharidy, markery spalování dřeva, anhydridy monosacharidů

SUMMARY

Present study deals with the analysis of saccharides and markers of biomass and wood combustion in atmospheric aerosol of size fraction PM_{2.5}. The experimental part of this study is focussed on the optimization of method for the simultaneous analysis of saccharides and markers of biomass and wood combustion. Optimization of method includes selection of solvent for the extraction of compounds and optimization of derivatization process and GC/MS analysis. The optimized method was then applied for the analysis of selected compounds in real aerosol samples in the size fraction PM_{2.5}. The concentrations of analysed compounds were compared in term of sampling seasons.

ÚVOD

Atmosférický aerosol je tvořen velkým množstvím organických látek (Křůmal a kol., 2010). Jeho součástí jsou i sacharidy a markery spalování dřeva. Zatímco sacharidy jsou biogenní látky, důležité pro všechny živé organizmy (Ek a kol., 2009), markery spalování dřeva jsou látky mutagenní, karcinogenní, dráždící pokožku a zrak (Hakkinen, 2000). V živých organizmech mohou být metabolickými procesy přeměněny na látky mnohem nebezpečnější. Do atmosféry jsou sacharidy emitovány zejména z přírodních zdrojů např. pylová zrna, výtrusy, přírodní požáry (Wan a kol., 2007, Jia a kol., 2010). Hlavním zdrojem anhydridů monosacharidů je spalování biomasy (Pashynska a kol., 2002, Zdráhal a kol., 2002). Pro markery spalování dřeva je zdrojem spalování dřevin zejména v rámci vytápění domácností (Simoneit 2002).

Studie se zabývá analýzou sacharidů (monosacharidy, disacharidy a alditoly), anhydridů monosacharidů a markerů spalování dřeva v atmosférickém aerosolu a porovnáním jejich koncentrací v průběhu jednotlivých ročních období.

METODY MĚŘENÍ

Vzorky aerosolu PM_{2,5} byly odebírány na křemenné filtry vzorkovačem typu HVS DHA-80 (DIGITEL), umístěným v 1. p. na balkóně Ústavu analytické chemie, Akademie věd ČR, Veveří, č. 97, Brno. Koncentrace vybraných sloučenin byly měřeny ve vzorcích odebíraných na jaře, v létě, na podzim a v zimě roku 2010 a v zimě roku 2011. V jednotlivých ročních obdobích byla provedena týdenní kampaň, každý ze sedmi filtrů byl exponován po dobu 24 hodin.

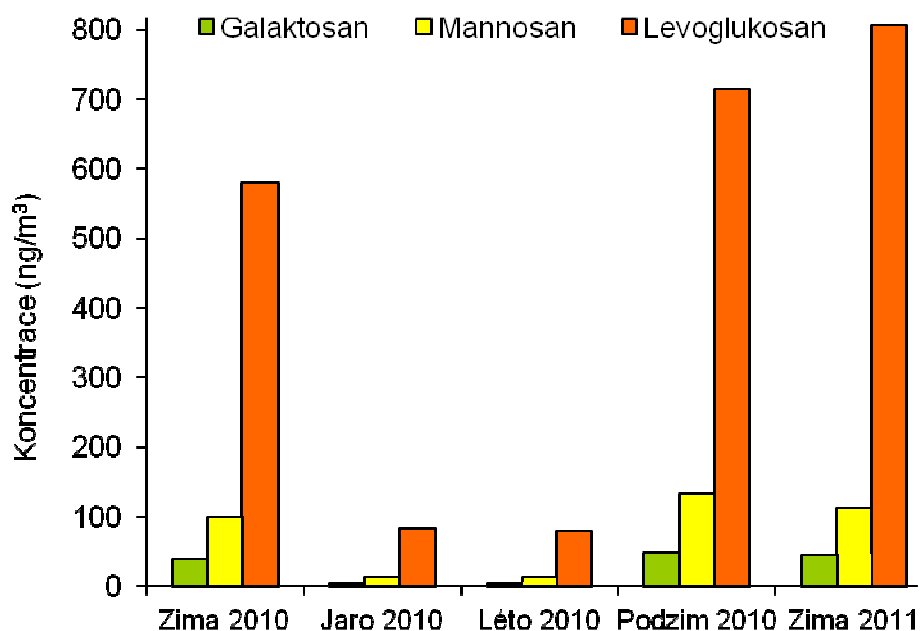
Analyzované sloučeniny byly extrahovány směsí MeOH a DCM 1:1 (v/v), derivatizace byla provedena za použití derivatizační směsi MSTFA + 1% TMCS s pyridinem 2:1 (v/v). K derivatizační směsi bylo navíc přidáno 100 µl pyridinu pro zajištění dostatečného rozpuštění analyzovaných látek. Derivatizace probíhala po dobu 3 hodin, za teploty 70 °C. Cílové látky byly identifikovány technikou GC/MS (Agilent, 7890-A, 5975C) dle jejich vybraných m/z.

VÝSLEDKY A DISKUZE

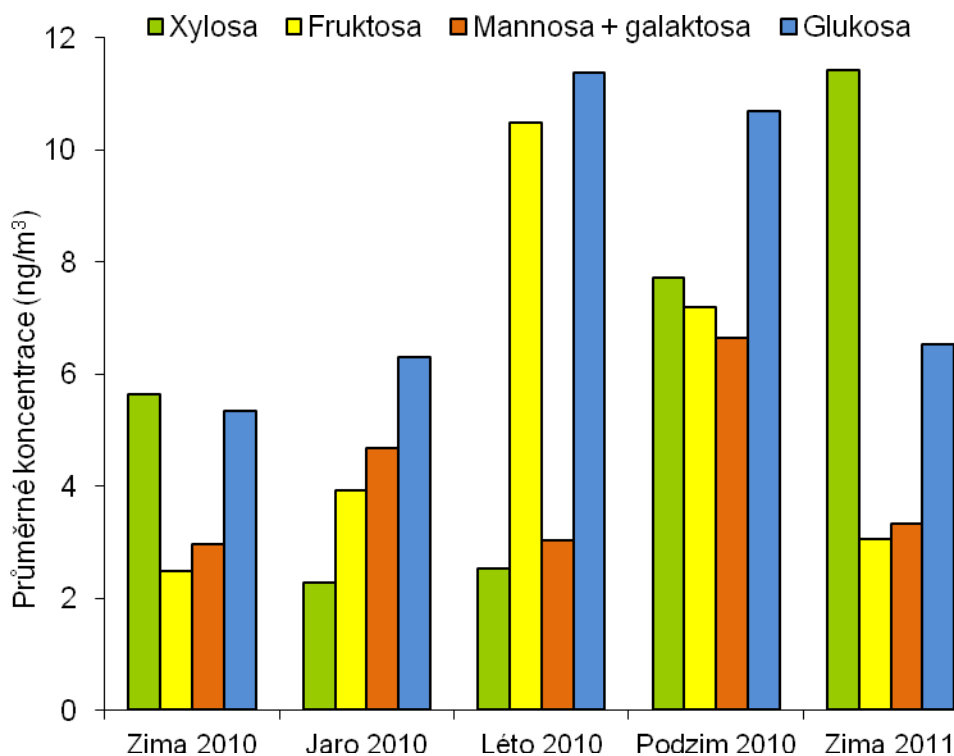
V rámci stanovení vybraných sloučenin v aerosolech byly optimalizovány podmínky extrakce a derivatizace.

Anhydridy monosacharidů byly naměřeny v nejvyšších koncentracích na podzim a v období zimních měsíců, což odpovídá zvýšenému množství spalovaného dřeva v rámci vytápění domácností. Hlavní marker spalování biomasy, levoglukosan, dosahoval v období zimních měsíců koncentrace až 1340 ng/m^3 . Suma anhydridů monosacharidů pak tvořila v zimních měsících 2,31 % hmotnostní koncentrace aerosolu frakce $\text{PM}_{2,5}$. Stejný trend byl pozorován i u markerů spalování dřeva, uvolňujících se do ovzduší při spalování dřeva. Maximální koncentrace byly naměřeny v průběhu zimních měsíců, kdy hlavní marker spalování dřeva, kyselina dehydroabietová, nabývala koncentrace 284 ng/m^3 . Suma analyzovaných markerů spalování dřeva tvořila v zimních měsících 0,56 % hmotnostní koncentrace aerosolu frakce $\text{PM}_{2,5}$. Monosacharidy a disacharidy dosahovaly nejvyšších koncentrací v období jara a léta, tedy v období květenství a produkce pylu. Glukosa nabývala nejvyšších koncentrací v letních měsících, až 16 ng/m^3 . Suma monosacharidů pak v létě tvořila 0,16 % hmotnostní koncentrace aerosolu frakce $\text{PM}_{2,5}$. Z analyzovaných disacharidů byly nejvyšší koncentrace naměřeny u sacharosy, a to 161 ng/m^3 . Suma disacharidů tvořila v jarních měsících 0,66 % hmotnostní koncentrace aerosolu frakce $\text{PM}_{2,5}$. Nejvyšší koncentrace alditolů byly detekovány v letních měsících a na podzim, kdy je půda zásobována velkým množstvím organické hmoty a je tak zvýšena činnost mikroorganismů, jejichž biochemickými pochody alditoly převážně vznikají. Nejvyšší koncentrace byly naměřeny pro inositol, až 110 ng/m^3 , vyskytující se v rostlinných tělech ve formě kyseliny fytové (Wu, 2010). Suma alditolů tvořila na podzim 0,19 % hmotnostní koncentrace aerosolu frakce $\text{PM}_{2,5}$.

S výjimkou lyxosy, arabinosy a syringolu, jejichž koncentrace se ve všech analyzovaných vzorcích nacházely pod hodnotou detekčního limitu použité metody, byly v reálných vzorcích atmosférických aerosolů frakce $\text{PM}_{2,5}$ úspěšně kvantifikovány všechny ostatní analyzované organické sloučeniny.



Obr 1: Týdenní průměrné koncentrace anhydridů monosacharidů



Obr 2: Týdenní průměrné koncentrace monosacharidů

ZÁVĚR

V rámci této studie byly analyzovány sacharidy, anhydridy monosacharidů a markery spalování dřeva v atmosférickém aerosolu velikostní frakce PM_{2,5}. Koncentrace analyzovaných sloučenin byly porovnány v průběhu jednotlivých ročních období. Nejvyšší koncentrace monosacharidů a disacharidů byly naměřeny v období jara a léta, alditoly na podzim, anhydridy monosacharidů na podzim a v zimě a markery spalování dřeva v období zimy.

Samotné analýze vzorků předcházela optimalizace metody, zahrnující výběr vhodného rozpouštědla pro extrakci sloučenin, výběr derivatizační směsi, optimalizaci času a množství přidaného rozpouštědla pro derivatizaci analyzovaných sloučenin.

PODĚKOVÁNÍ

Práce byla podporována Výzkumným záměrem Ústavu analytické chemie AV ČR č. AV0Z40310501, projektem NAKI DF11P01OVV028 a grantem MŽP č. SP/1a3/148/08.

LITERATURA

Ek M., Henriksson G., Wood chemistry and biotechnology, ISBN: 978-3-11-021339-3, (2009).

Hakkinen S., Flavonols and Phenolic Acids in Berries and Berry Products, ISBN: 951-781-801-7, (2000).

- Jia J., Clements A., Fraser M., Saccharide composition in atmospheric particulate matter in the southwest US and estimates of source contributions, *Aerosol Sci.*, 62-73, (2010).
- Křůmal K., Mikuška P., Vojtěšek M., Večeřa Z., Seasonal variations of monosaccharide anhydrides in PM1 and PM2.5 aerosol in urban areas, *Atmos. Environ.*, 44, 5148-5155, (2010).
- Pashynska V., Vermeylen R., Vas G., Maenhaut W., Claeys M., Development of a gas chromatographic/ion trap mass spectrometric method for the determination of levoglucosan and saccharidic compounds in atmospheric aerosols, Application to urban aerosols, *John Wiley & Sons*, 37, 1249-1257, (2002).
- Simoneit B. R. T., Biomass burning-a review of organic tracers for smoke from incomplete combustion, *A. Geochem.*, 17, 129-162, (2002).
- Wan E., Yu J., Analysis of Sugars nad Sugars Polyols in Atmospheric Aerosols by Chloride Attachment in Liquid Chromatography/Negative Ion Electrospray Mass Spectrometry, *Environ. Sci. Tech.*, 41, 2459-2466, (2007).
- Wu P., Zhao T., Tian J., Phytic Acid Contents of Wheat Flours from Different Mill Streams, *Agric. sci.*, 11, 1684-1688, (2010).
- Zdráhal Z., Oliveira J., Vermeylen R., Claeys M., Maenhaut W., Improved Method for Quantifying Levoglucosan and Related Monosaccharide Anhydrides in Atmospheric Aerosols and Application to Samples from Urban and Tropical Locations, *Environ. Sci. Tech.*, 36, 747-753, (2002).

ODHAD ZDROJŮ PM₁₋₁₀ V OBCI BŘEZNO U CHOMUTOVA

Petra POKORNÁ¹, Jan HOVORKA¹, Philip K. HOPKE², Naila SIDDIQUE²

¹Ústav pro životní prostředí, Přírodovědecká fakulta UK v Praze, email: petra.karkulin@post.cz

² Center for Air Resources Engineering and Science and Department of Chemical Engineering, Clarkson University, Potsdam, USA

Klíčová slova: ovzduší venkova, PM₁₋₁₀, 3DRUM impaktor, receptorové modelování, Pozitiv Matrix Factorization

SUMMARY

In summer 2008 sampling campaign was conducted in small settlement Březno nearby Chomutov. Datamatrix of 90 minute integrates of PM₍₁₋₁₀₎ mass concentrations, derived from size distributions (0,5-20 μm) recorded by an APS, and elemental composition of size fraction (1,15-10 μm) for 27 elements, by XRF sampled by 3DRUM, were analysed by positive matrix factorization (PMF) to resolve the possible sources of PM₁₋₁₀ in this area. PMF was optimized for seven factors. They were: factor with high gypsum concentration, factor with high carbon content, three industrial sources of high concentration of Pb, Cu, Zn, Co, C and factor related to crustal elements. From the expanded modelling 70 % of total PM₁₋₁₀ can be attributed to fugitive coal dust or fly ash. The conditional probability function (CPF) was then used to resolve identify of the sources. Four of them were identified; organisms – source of bioaerosol, mining activity – source of fugitive coal dust/power plant – source of fly ash, steel industry - traced by high Cr concentration and soil – source of mineral aerosol.

ÚVOD

Z důvodu krátké doby setrvání částic hrubého aerosolu (aerodynamický průměr >1 μm) v atmosféře, jež se pohybuje od hodiny po jeden až dva dny, lze zdroje hrubého aerosolu nalézt v místě či blízkém okolí sledované lokality – receptoru. Receptorové modelování zdrojů atmosférického aerosolu metodou faktorové analýzy (FA) umožňuje odhadnout počet a složení zdrojů, stejně jako jejich podíl na receptoru. V současnosti mnoho studií věnujících se kvalitě ovzduší využívá nového přístupu ve FA, kterým je Positive Matrix Factorization ((PMF), Begun a kol., 2005; Reff a kol., 2007, Thimmaiah a kol., 2009, Raja a kol., 2010).

Příspěvek se zabývá odhadem zdrojů PM₁₋₁₀ metodou PMF aplikovanou na data hmotnostních koncentrací a elementárního složení PM₁₋₁₀ s integrační dobou 90 minut získaných v průběhu letní kampaně v roce 2008 v obci Březno u Chomutova.

MĚŘENÍ

Měření byla prováděna v centru obce Březno u Chomutova (50°24' SŠ, 13°25' VD) položené nedaleko povrchové dolu Nástup (vzdálenost 3 km od hranice obce) v období 11. – 27.07. 2008. Hmotnostní koncentrace PM₁₋₁₀ s integrační dobou 90 minut byly spočítány z velikostních distribucí v rozsahu 1,17-10 μm stanovených aerodynamickým spektrometrem částic - APS (APS-3321, TSI) s integrační dobou 5 minut. Koncentrace 27 prvků byly stanovené metodou XRF spektrometrie (ALS Berkeley) v aerosolu velikostní frakce A (1,15-10 μm) odebírané s integrační dobou 90 minut 3 DRUM impaktorem (California University- Davis). Současně byla zaznamenávána 5 minutová meteorologická data (rychlost a směr větru, teplota, relativní vlhkost a globální radiace). Vzhledem k chybějícímu měření elementárního uhlíku (EC) a organického uhlíku (OC) byla matice koncentrací

doplněna o tzv. chybějící hmotu (missing mass - MM) vypočítanou jako rozdíl celkové hmoty PM_{1-10} a hmotnosti oxidů příslušných elementů dle rovnice $[Soil] = 2.20[A1] + 2.49[Si] + 1.63[Ca] + 2.42[Fe] + 1.94[Ti]$ (Malm a kol., 1994). Pro výpočet nejistot do matice nejistot byla použita rovnice $u_{ij}^k + d_{ij}^k/3$; u_{ij}^k – analytická nejistota a d_{ij}^k – analytický detekční limit pro vzorek i , prvek j a odběrovou lokalitu k (Pollisar a kol., 1998). Připravené matice byly analyzovány receptorovým modelem EPA PMF 4.1.0.1 a část výstupů z modelu spolu s hodnotami směru a rychlosti větru byla použita pro určení polohy zdrojů metodou PCF (conditional probability function).

VÝSLEDKY

Mezi mediány koncentrace PM_{1-10} a hmotnostní koncentrace velikostní frakce A není statisticky významný rozdíl, $7,8 \mu\text{g}/\text{m}^3$ respektive $7,7 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Výsledek potvrzuje správnost měření a umožňuje kombinaci získaných dat tvorbu matic pro receptorové modelování.

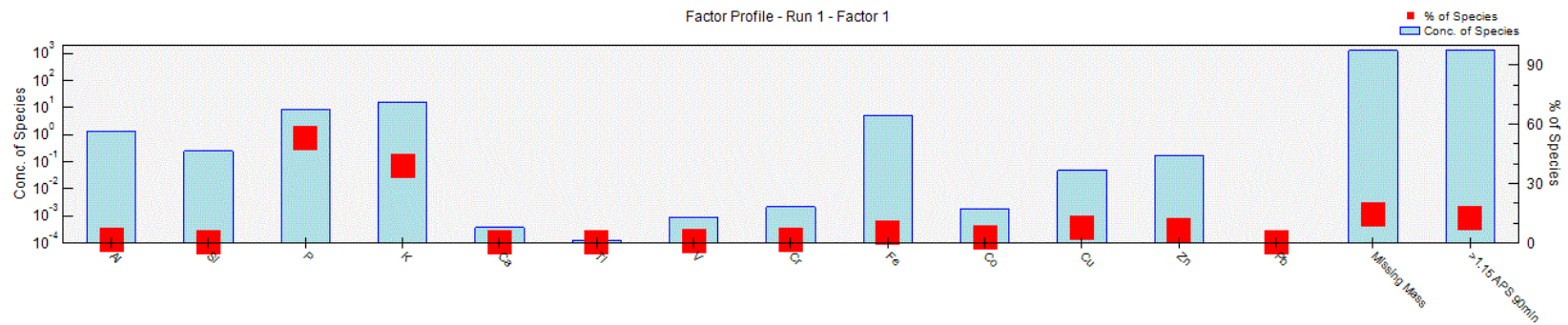
Pomocí PMF bylo získáno sedm faktorů: bioaerosol, sádrovec, uhlí/popílek, Pb s vysokým obsahem Co, Cu s vysokým obsahem Zn a Cr, výroba a zpracování oceli a půda. Na Obr. 1 až 7 jsou znázorněny koncentrace a podíly prvků na jednotlivých faktorech PM_{1-10} . Nejvyšší příspěvek, 70 %, na celkové koncentraci PM_{1-10} tvořil faktor označený jako uhlí/popílek z důvodu nízkého podílu všech analyzovaných prvků na straně jedné a vysokému podílu chybějící hmoty (MM) a hmoty PM_{1-10} na straně druhé Obr. 3. Druhý nejvyšší příspěvkem k celkové koncentraci PM_{1-10} na sledované lokalitě tvořily aerosoly organického původu – bioaerosol (13 %) z důvodu vysokého podílu P, K a vyššího podílu chybějící hmoty než celkové hmoty PM_{1-10} . Vysoký podíl 78 % chybějící hmoty na celkové hmotě byl rozdělen výhradně mezi uhlí/popílek (82 %), bioaerosol (15 %) a půdu (3 %). Industriální faktory Obr. 4 – 6 byly určeny na základě vysokého podílu kovů Pb, Cu, Zn, Co, Cr a přispívaly 7 % na celkové koncentraci PM_{1-10} . Faktor půda určený na základě vysokého podílu Al, Si, Ti, V, Co a Zn Obr. 7. tvořil 6 % na celkové koncentraci PM_{1-10} . Chemický profil s vysokým obsahem Ca byl určen jako sádrovec Obr. 2 s příspěvkem 4 % k celkové koncentraci PM_{1-10} . Pomocí metody PCF byla následně stanovena poloha a identifikace zdrojů PM_{1-10} .

ZÁVĚRY

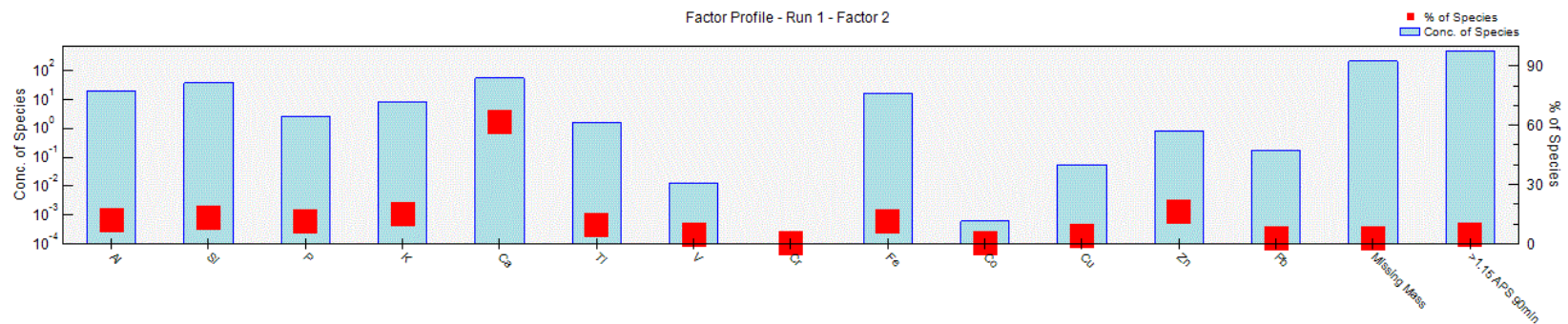
Pomocí receptorového modelování bylo určeno sedm faktorů PM_{1-10} z nichž následně metodou PCF byly identifikovány čtyři zdroje. Živé organismy jako zdroj bioaerosolu, těžební činnost jako zdroj polévatého uhelného prachu či výroba elektrické energie jako zdroj popílku, výroba a zpracování oceli jako zdroj aerosolu s vysokým obsahem Cr a půda jako zdroj aerosolu s vysokým podílem minerálních prvků. Použití prvku chybějící hmoty v PMF se ukázalo jako správné, neboť usnadnilo určení dvou zdrojů s vysokým podílem EC a OC, který nebyl měřen.

PODĚKOVÁNÍ

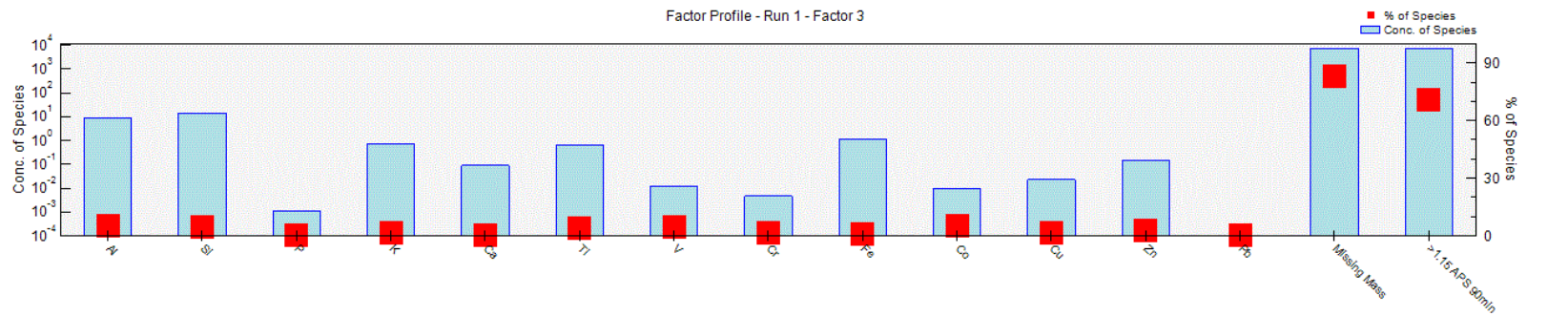
Práce vznikla v rámci projektu VaV SP/1a3/149/08 MŽP „Stanovení koncentrací atmosférického aerosolu s vysokým časovým rozlišením za účelem odhadu jeho zdrojů a toxicity“.



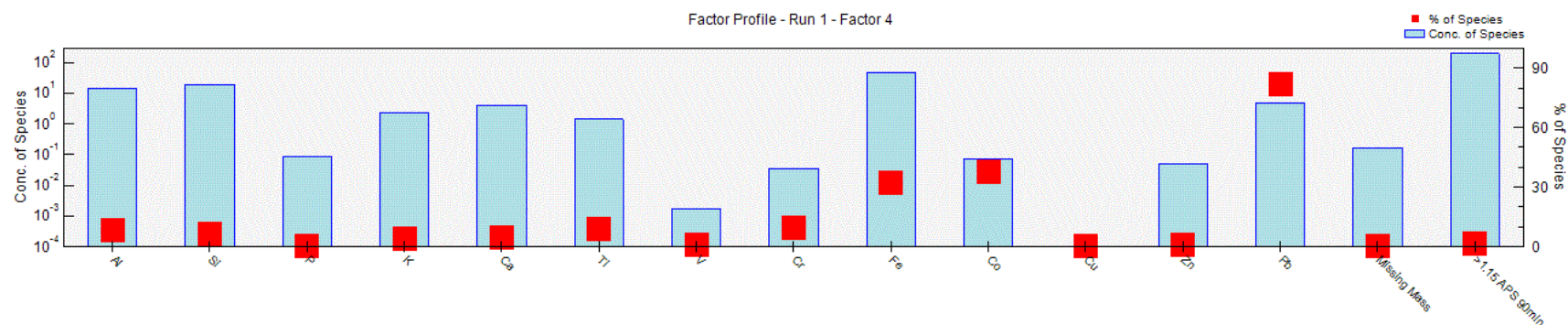
Obr. 1: Chemický profil PM₁₋₁₀ faktoru aerosolů organického původu – bioaerosol analyzovaný PMF.



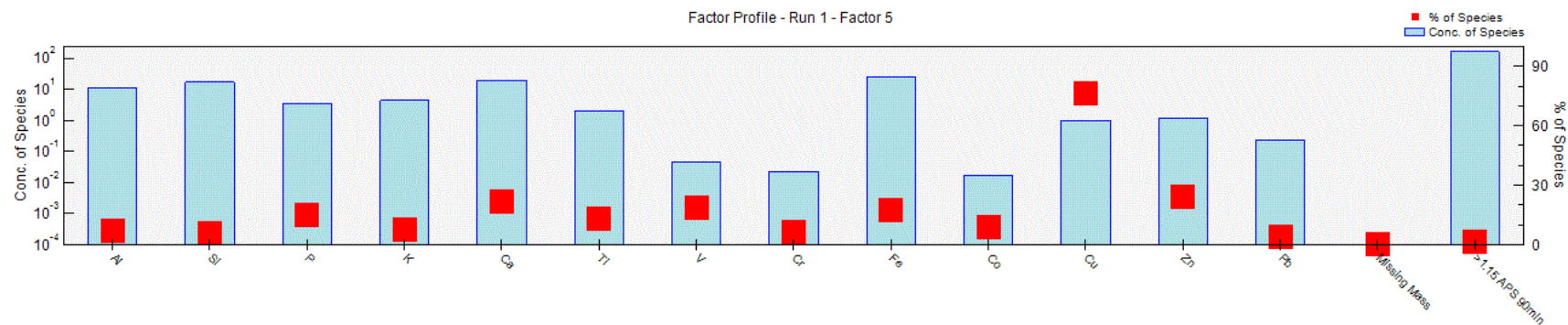
Obr. 2: Chemický profil PM₁₋₁₀ faktoru s vysokým obsahem sádrovice analyzovaný PMF.



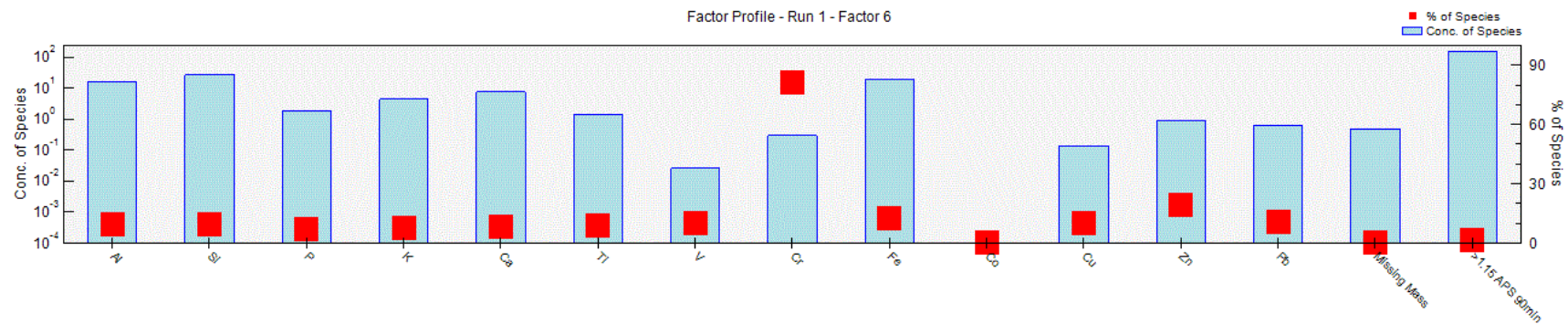
Obr. 3: Chemický profil PM₁₋₁₀ faktoru uhlíku/popítku analyzovaný PMF.



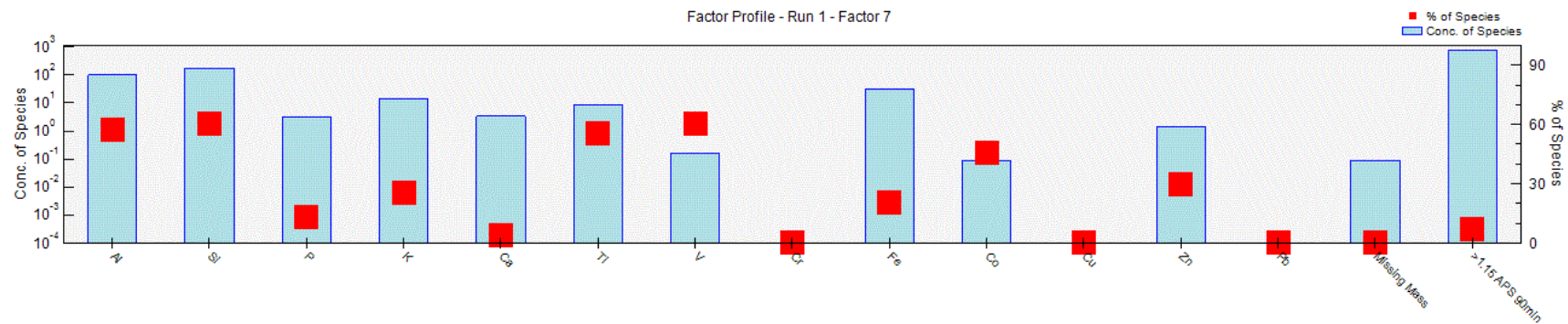
Obr. 4: Chemický profil PM₁₋₁₀ faktoru Pb s vysokým obsahem Co analyzovaný PMF.



Obr. 5: Chemický profil PM₁₋₁₀ faktoru Cu s vysokým obsahem Zn a Cr analyzovaný PMF.



Obr. 6: Chemický profil PM₁₋₁₀ pro faktor výroba a zpracování oceli analyzovaný PMF.



Obr. 7: Chemický profil PM₁₋₁₀ pro faktor půda analyzovaný PMF.

LITERATURA

- Begun, B.A., Biswas, S.K., Kim, E., Hopke, P.K. and Khaliqzaman M., Investigation of Sources of Atmospheric Aerosol at a Hot Spot Area Dhaka, Bangladesh, *Journal of the Air & Waste Management Association*, 55, 227 – 240 (2005).
- Malm, W.C., Sisler, J.F., Huffman, D., Eldred, R.A. and Cahill, T.A., Spatial and seasonal trends in particle concentration and optical extinction in the United States, *Journal of Geophysical Research*, 99, D1, 1347 – 1370 (1994).
- Polissar, A.V., Hopke, P.K., Paatero, P., Malm, W.C. and Sisler, J., Atmospheric aerosol over Alaska, 2. Elemental composition and sources, *Journal of Geophysical Research*, 103, D15, 19045 – 19057 (1998).
- Raja, S., Biswas, K.F., Hussain, L. and Hopke, P.K., Source Apportionment of the Atmospheric Aerosol in Lahore, Pakistan, *Water Air Soil & Pollution*, 208, 43 – 57 (2010).
- Reff, A., Eberly, S.I. and Bhave, P.V., Receptor Modeling of Ambient Particulate Matter Data Using Positive Matrix Factorisation: Review of Existing Methods, *Air & Waste Management Association*, 57, 146 – 154 (2007).
- Thimmaiah, D., Hovorka, J. a Hopke, P.K., Source Apportionment of Winter Submicron Prague Aerosol from Combined Particle Number Size Distribution and Gaseous Composition Data, *Air & Air Quality Research*, 9, 2, 2009 – 236 (2009).

COMPARISON OF GENOTOXICITY OF EXHAUST FROM A DIESEL, BIODIESEL AND RAPESEED OIL POWERED ENGINE – PILOT STUDY

Jan TOPINKA¹, Alena MILCOVÁ¹, Jana SCHMUCZEROVÁ¹, Martin MAZAČ², Martin PECHOUT²,
Michal VOJTÍŠEK-LOM²

¹Oddělení genetické ekotoxikologie, Ústav experimentální medicíny AV ČR, v.v.i., Praha

²Katedra vozidel a motorů, Technická univerzita v Liberci, Praha. email: jtopinka@biomed.cas.cz

Klíčová slova: genotoxicity, diesel engines, DNA adduct, PAH, BaP

INTRODUCTION

It is generally accepted that genotoxic effects of the combustion generated particles are mainly connected with carcinogenic polycyclic hydrocarbons (c-PAHs) and their derivatives, constituents of the organic fraction of the particulate matter (PM) emissions. These compounds are present in exhaust gases of internal combustion engines and originate from the combustion of fuel and engine lubricating oil. Last decades are characterized by massive use of alternative fuels, including biofuels. Since the reports on the toxic effects of exhaust from engines powered by biofuels are often contradictory, it might be of great interest to compare genotoxicity of standard diesel particulate emissions with that of the most frequently used biofuels.

METHODS, MEASUREMENTS AND RESULTS

For this purpose we performed the pilot study with the aim to identify possible genotoxicity induced by organic extracts from the particulate emissions collected from two typical modern, direct injection turbocharged diesel engines: Cummins ISBe4 (on-road, Common Rail fuel injection system) and Zetor 1505 (off-road, mechanical fuel injection pump) using ESC, WHSC (Cummins) and NRSC (Zetor) test cycles operated on diesel fuel, heated rapeseed oil and biodiesel. Exhaust gases (80-600 m³/h, 100-550° C) were diluted by ambient air in an improvised full-flow tunnel (9000 m³/h), from which samples are collected by Digital high-volume samplers (30-60 m³/h). DNA adducts were analyzed by ³²P-postlabelling method (Fig.1) in cell free assay consisting of calf-thymus DNA.

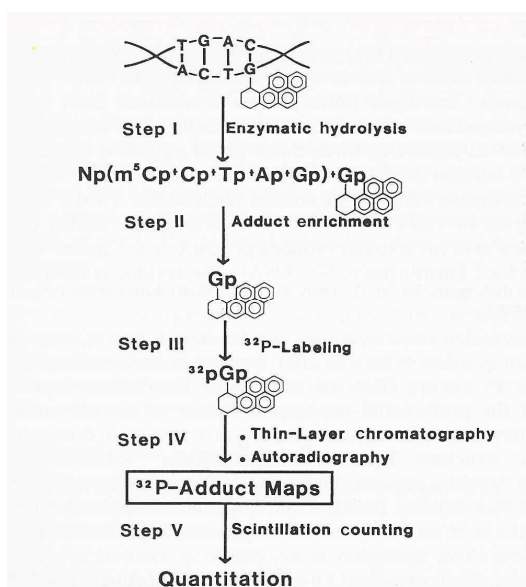


Fig. 1 Scheme of the analysis of DNA adducts by ³²P-postlabelling

Chemical analysis of 13 priority PAHs in extractable organic matter (EOMs), including B[a]P was performed in authorized laboratory of ALS Czech Republic by HPLC with fluorimetric detection (Table 1).

Engine (fuel injection)	Test fuel	Test cycle	Collected volume [m ³]	PM [mg/m ³]	BaP [ng/m ³]	cPAHs* [ng/m ³]	PAHs** [ng/m ³]
Diesel	Cummins ISBe4	2xWHSC	62.7	38.8	0.16	0.72	7,72
Rapeseed oil	Cummins ISBe4	2xWHSC	61.7	40.5	0.23	1.13	8,54
Diesel	Cummins ISBe4	4xESC-1	32.5	277.2	< 0.12	0.74	84.2
Rapeseed oil	Cummins ISBe4	4xESC-1	58.,7	214.5	0.36	2.98	43.4
Biodiesel (FAME, B100)	Cummins ISBe4	2xESC-1	31.9	192.8	0.75	4.29	31.1
Biodiesel	Cummins ISBe4	2xESC-1	32.8	230.8	0.30	2.13	70.0
Rapeseed oil	Zetor 1505 in line pump	1xNRSC	17.3	1131	0.81	6.30	242.6
Diesel	Zetor 1505 in line pump	1xNRSC	16.3	1035	<0.24	7.91	256.9

Table1: Sampling and chemical analysis of PAHs in extractable organic matter (EOM)

Samples of particulate emissions collected on filters were extracted by dichlormethane, evaporated to propandiol a dissolved in dimethylsufoxide

*BaA, chrysene, BbF, BkF, BaP, DBahA, IcdPy

**fenanthren, anthracene, fluoranthene, pyrene, BaA, chrysene, BbF, BkF, BaP, DBahA, IcdPy, BghiPe, coronene

As a marker of the genotoxic potential, DNA adduct levels induced by extractable organic matter (EOMs) in an acellular assay of calf thymus DNA coupled with ³²P-postlabeling in the presence and absence of microsomal S9 fraction were employed.

The results (Fig.2) that Cummins ISB engine; cycle ESC-1; 3 m³/sample; ctDNA (1 mg/ml +S9 + cof.) 100 µg/ml of the organic extract from standard diesel particulate emissions induces highest DNA adduct levels (15.5 adducts/10⁸ nucleotides), while rapeseed oil and methyl esters of rapeseed oil induce 10.8 and 12.4 adducts/10⁸ nucleotides, respectively. These results correlate with the content of c-PAHs and B[a]P in the corresponding EOMs. Interestingly, strong effect of the test cycle on genotoxicity was observed (Fig. 3). The emissions of total particulate mass, B[a]P, and DNA adducts per kWh of engine output, and the levels of DNA adducts per mg of particulate mass collected, are shown in Table 2.

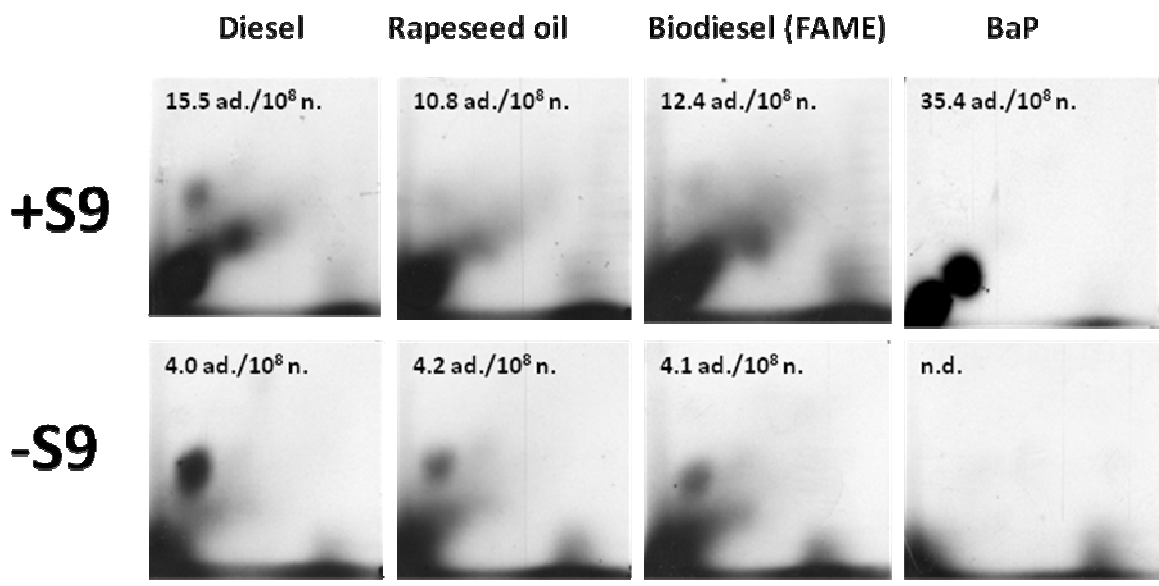


Fig.2: Autoradiographs of DNA adducts induced by various extracts from particulate emissions – effect of metabolic activation

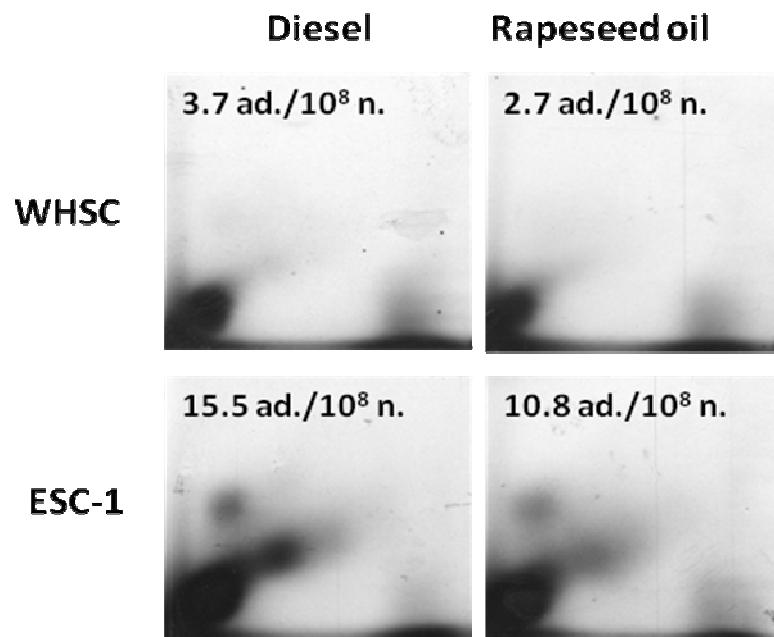


Fig.3: Autoradiographs of DNA adducts induced by various extracts from particulate emissions – effect of test cycle activation

Engine fuel inj.	Test fuel	Test cycle	PM mass [mg/kWh]	B[a]P [ng/kWh]	DNA adducts/ 10 ⁸ nucl./kWh		DNA adducts/ 10 ⁸ nucl./mg PM	
					+S9	-S9	+S9	-S9
Cummins ISBe4 Common Rail	Diesel	2 x WHSC	6.9	3.5	217	96	31.5	13.9
	Rapeseed oil	2 x WHSC	7.2	4.9	159	13	22.1	1.8
	Diesel	4xESCmod*	14.1	<2.5	541	140	38.2	9.9
	Rapeseed oil	4xESCmod*	23.8	11.1	378	145	15.9	6.1
	B-100	2xESCmod	20.2	7.3	433	145	21.4	7.2
	Diesel	2xESCmod	30.7	2.5	517	228	16.8	7.4
Zetor 1505 inline pump	Rapeseed oil	1 x NRSC	202	1.36	2351	874	11.7	4.3
	Diesel	1 x NRSC	185	<0.37	2932	828	15.9	4.5

Table 2: Genotoxicity of the organic extracts from particulate emissions of selected fuels

CONCLUSIONS

The emissions of classic diesel contain more of total PAHs, but much less B[a]P and other carcinogenic PAHs than biofuels. Genotoxicity of particulate emissions of selected biofuels is comparable with a classic diesel. Metabolic activation (+S9) resulted in several fold higher genotoxicity suggesting major contribution of PAHs to the DNA adduct levels. However, directly acting genotoxicants (-S9) are also significant. Genotoxicity is highly dependent on the test cycle (ESC vs. WHSC). Genotoxicity of the emissions is dose/dependent (data not shown). These results should be taken as preliminary and more detailed study is going on to verify these findings.

ACKNOWLEDGEMENTS

Supported by the Czech Ministry of the Education, Youth and Sports grants #1M684077 (engine tests) and #2B08005 (toxicology), by the Czech Science Foundation grants #101/08/1717 (rapeseed oil combustion) and P503/11/0142 (toxicology) and by EU grant LIFE10 ENV/CZ/00651.

IDENTIFIKACE ZDROJŮ RESUSPENDOVANÝCH PEVNÝCH ČÁSTIC STATISTICKÝMI METODAMI

Jiří HUZLÍK¹, Roman LIBČINSKÝ¹, Pavel MIKUŠKA²

¹Centrum dopravního výzkumu, v. v. i., Líšeňská 33a, 636 00 Brno, email: jiri.huzlik@cdv.cz

²Ústav analytické chemie AV ČR, v. v. i., Veveří 97, 602 00 Brno

Klíčová slova: resuspenze, identifikace zdrojů PM, receptorové modelování, PM

SUMMARY

Characterization of particulate matter properties and chemical composition emitted from separate sources is questionable both in terms of their identification before measurement and availability of information about emission composition from their producers. Therefore it is advantageous to perform measurements on the selected localities and identify PM sources including their contribution to overall PM concentration by using receptor modelling methods. Methodology for coarse particles $PM_{2.5-10}$ sources identification that is described in this paper was elaborated on the basis of measured data and applied receptor modelling.

ÚVOD

Hlavním zdrojem emisí pevných částic ve frakci PM_{10} v městském prostředí je silniční doprava. Částice produkované automobilovou dopravou vznikají jak přímo při spalovacích procesech v automobilových motorech (tj. částice obsažené přímo ve výfukových plynech; Pierson and Brachaczek, 1983), tak mechanickým obrusem různých částí vozidel (pneumatiky, brzdové a spojkové obložení apod.), korozi karosérie nebo doprovodného zařízení (svodidla, dopravní značky) nebo resuspenzí (Colville et al., 2001; Caplain et al., 2006). Na emisích částic z dopravy se podílí i posypové materiály a částice, které sedimentují na povrchu silnice z různých blízkých či vzdálených zdrojů, a jsou následně resuspendovány provozem automobilů nebo větrem. PM obsažené ve výfukových plynech (tj. vzniklé spalováním paliva) se nachází převážně v jemné frakci aerosolů ($PM_{2.5}$), zatímco abrazní a resuspenzní procesy produkují většinou částice v rozmezí velikostí 2.5-10 μm ($PM_{2.5-10}$). Resuspenze je proces, při němž se prachové částice původně deponované na zemském či jiném povrchu (např. půda, chodníky, silnice, střechy budov, okenní parapety atd.) dostávají zpět do vzduchu vlivem turbulence způsobené automobilovou dopravou nebo působením větru. Resuspenze prachových částic přispívá významně k obsahu TSP a PM_{10} ve vzduchu (Braaten et al., 1990), kde mohou resuspendované částice tvořit až 60 % frakce PM_{10} . Resuspenze prostřednictvím automobilové dopravy závisí na specifických lokálních podmínkách, tj. povrchu silnice, rychlosti jízdy, hmotnosti automobilů a vlhkosti vzduchu (Thorpe et al., 2007). Za předpokladu, že emise PM ve výfukových plynech se nachází převážně v jemné frakci $PM_{2.5}$ a další procesy emitují částice ve frakci $PM_{2.5-10}$, lze srovnat relativní příspěvky z různých dopravních zdrojů k emisi hrubých částic. Ve vztahu k celkové emisi částic $PM_{2.5-10}$, abrazní procesy jsou zodpovědné za 44-57 % celkových emisí hrubých částic, zatímco resuspenze je zodpovědná za emisi zbylých 43-56 % hrubých částic. Příspěvek k celkové emisi částic ve frakci $PM_{2.5-10}$ vyplývající z kombinace resuspenze a otěru povrchu silnic je 59-67 % (Thorpe et al., 2007). Navzdory vzrůstajícímu počtu studií zaměřených na kvantifikaci emisí částic resuspenzí, publikované odhady jsou velmi proměnlivé v důsledku obtížností přímého měření. Nebezpečnost resuspendovaného prachu je způsobena jeho obohacením mnoha rizikovými prvky, které jsou emitovány jinými antropogenními zdroji (Lough et al., 2005).

EXPERIMENTY

Používání metodiky předpokládá znalosti vícerozměrných statistických metod analýzy dat, jako jsou např. metoda hlavních komponent (PCA), faktorová analýza (FA), vícerozměrná regrese

(Meloun, Militký, 2004). Dále je výhodné, když uživatel metodiky disponuje základními znalostmi vektorové algebry. K aplikaci metodiky je rovněž nutné vybavení odpovídajícími softwarovými nástroji. V této metodice byla zvolena ke kvantifikaci příspěvků jednotlivých zdrojů znečištění ovzduší pevnými částicemi metodou receptorového modelování faktorová analýza ve spojení s metodami absolutních komponentních skóre a vícerozměrné regrese. K tomuto účelu byl vytvořen odpovídající skript v jazyce R (R Development Core Team, 2010). Jako vstup pro výpočty slouží datová matice, jejíž řádky odpovídají jednotlivým měřením (vzorkům) a sloupce proměnným, tj. měřeným polutantům. Za tyto proměnné je nutné zvolit ty polutanty, které charakterizují předpokládané zdroje znečištění. Pokud by tyto zdroje nebyly známy, bylo by nutné provést analýzu co nejširšího spektra polutantů s tomu odpovídajícím velkým množstvím měření (vzorků). Základní princip FA spočívá v tom, že každá z měřených (náhodných) veličin Y_j ($j = 1, \dots, p$) může být vyjádřena jako součet lineární kombinace menšího počtu m nepozorovatelných (hypotetických) veličin F_1, \dots, F_m - tzv. společných faktorů a dalšího zdroje variability E_j ($j = 1, \dots, p$) - tzv. specifické (reziduální) složky. Tj. předpokládáme, že platí model

$$Y_j = \sum_{k=1}^m \lambda_{jk} F_k + E_j, j = 1, \dots, p, \quad (1)$$

kde λ_{jk} faktorová váha (zátěž) k -tého společného faktoru příslušná k j -té veličině a k -tému faktoru, $k = 1, \dots, m$
 F_k k -tý společný faktor
 E_j je náhodná odchylka od přesného modelu příslušná k j -té veličině, $j = 1, \dots, p$.

Veličiny Y_1, \dots, Y_p jsou standardizované, tj. mají nulovou střední hodnotu a jednotkový rozptyl. Toho se dosáhne odečtením od každé hodnoty obsažené v datové matici sloupcového průměru (tím se zajistí nulová střední hodnota) a vydělením tohoto rozdílu odpovídající sloupcovou výběrovou směrodatnou odchylkou (tím se zajistí jednotkový rozptyl). Většina softwarových nástrojů pro aplikaci FA má standardizaci buď přímo zabudovanou v algoritmu výpočtu, nebo nabízí její volbu. V maticové formě dostáváme model FA ve tvaru

$$\mathbf{Y} = \mathbf{\Lambda} \cdot \mathbf{F} + \mathbf{E}, \quad (2)$$

Pro faktorovou analýzu se doporučuje minimálně 5, optimálně až 20 vzorků na jednu proměnnou (Meloun, Militký 2004).

Pro odhad příspěvku jednotlivých zdrojů PM se používá metody absolutních komponentních skóre (Absolute Principal Component Scores – APCS, Song et al. 2006) ve spojení s vícerozměrnou regresní analýzou – MRA. Nejprve se odhadnou hodnoty faktorového skóre. V našem případě byla použita Bartlettova metoda vážených nejmenších čtverců, která spočívá v minimalizaci výrazu

$$(\mathbf{Y} - \mathbf{\Lambda} \cdot \mathbf{F})' \cdot \mathbf{\Psi}^{-1} \cdot (\mathbf{Y} - \mathbf{\Lambda} \cdot \mathbf{F}), \quad (3)$$

kde

$$\mathbf{\Psi} = \text{var}(\mathbf{E}), \quad \mathbf{Y} = \begin{pmatrix} Y_1 \\ \vdots \\ Y_p \end{pmatrix}, \quad \mathbf{\Lambda} = \begin{pmatrix} \lambda_{11} & \dots & \lambda_{1m} \\ \dots & \dots & \dots \\ \lambda_{p1} & \dots & \lambda_{pm} \end{pmatrix}, \quad \mathbf{F} = \begin{pmatrix} F_1 \\ \vdots \\ F_m \end{pmatrix}, \quad \mathbf{E} = \begin{pmatrix} E_1 \\ \vdots \\ E_p \end{pmatrix}, \quad (4)$$

vzhledem k neznámému faktoru \mathbf{F} s tím, že místo neznámých zátěží a specifických rozptylů se použije jejich odhad. Potom váženou metodou nejmenších čtverců dostáváme odhad i -tého řádku \mathbf{F} jako

$$\mathbf{F}_i = (\widehat{\mathbf{\Lambda}}' \cdot \widehat{\mathbf{\Psi}}^{-1} \cdot \widehat{\mathbf{\Lambda}})^{-1} \cdot \widehat{\mathbf{\Lambda}}' \cdot \widehat{\mathbf{\Psi}}^{-1} \cdot \mathbf{Y}_i' \quad (5)$$

Vzhledem k tomu, že odhady \mathbf{F} vycházejí z rotovaného řešení, je i -tý odhad faktorového skóre získán ze součinu $\mathbf{U} \cdot \mathbf{F}_i'$ a matice \mathbf{U} řádu m splňuje podmínku $\mathbf{U} \cdot \mathbf{U}' = \mathbf{I}$. Pro získání faktorových skóre s fyzikálním smyslem se počítá matice APCS tak, že nejprve se spočte vztažná hodnota \mathbf{F}_0^1 ,

¹ Symbol $\widehat{\mathbf{X}}$ znamená odhad matice \mathbf{X}

$$F_0 = (\hat{\Lambda}' \cdot \Psi^{-1} \cdot \hat{\Lambda})^{-1} \cdot \hat{\Lambda}' \cdot \Psi^{-1} \cdot Y_0', \quad (6)$$

kde

$$(Y_0)_j = -\frac{\bar{X}_j}{s_j} \quad (7)$$

a \bar{X}_j výběrový průměr j-té veličiny
 s_j výběrová směrodatná odchylka j-té veličiny

která se odečte od vypočtené matice F podle vztahu

$$APCS = F - F_0. \quad (8)$$

Použitím lineární regrese APČS, kde PM je závisle proměnná a APČS jsou nezávisle proměnné, lze získat příspěvky jednotlivých identifikovaných zdrojů. Ty se spočtou ze získaných regresních koeficientů jejich vynásobením průměrnou hodnotou APČS pro každý společný faktor jako absolutní příspěvek, který se z celkové koncentrace PM přepočte na procentuální příspěvky zdrojů. Podobným způsobem lze získat vynásobením regresních koeficientů průměrnou hodnotou pro příslušnou lokalitu a sledované období, případně přímo vynásobením vypočtených jednotlivých APČS regresními koeficienty příspěvky faktorů pro jednotlivá měření. Vícerozměrná regresní analýza (MRA) je součástí většiny statistických programů.

VÝSLEDKY A DISKUSE

V rámci ověření metodiky proběhly čtyři odběrové kampaně v průběhu dvou let v různých ročních obdobích (zima, léto). Byl proveden odběr vybraných frakcí pevných částic (PM) na dvou zatížených lokalitách. Nejvyšší koncentrace PM₁₀ i PM_{2.5} byly stanoveny v zimní kampani v roce 2009 na lokalitě Ostrava Bartovice, kdy byly o 48,2 resp. 35,6 μg.m⁻³ vyšší než na lokalitě Brno Kotlářská. Podobně významný rozdíl mezi lokalitami byl stanoven rovněž v zimní kampani v roce 2010. V rámci letních odběrových kampaní pak byly stanovené koncentrace téměř shodné na obou lokalitách, ale přitom významně nižší v porovnání se zimními kampaněmi. Výsledky kontinuálního měření velikostní distribuce PM prokázaly vyšší zastoupení jemnější frakce částic s rozměry pod 2,5 μm na lokalitě v Ostravě Bartovicích v porovnání s lokalitou Brno Kotlářská v rámci realizovaných odběrových kampaní, zejména v zimním období. Podíl jemnější frakce částic na celkových PM₁₀ byl v letním období významně nižší v průměru o 29,3 % a to v rámci obou realizovaných odběrových kampaní.

Prvek	4.-11.1.2009		17. – 24.1.2009		14. – 21.6.2009		29.5. – 5.6.2009	
	Brno-Kotlářská		Ostrava-Bartovice		Brno-Kotlářská		Ostrava-Bartovice	
	PM _{2.5}	PM ₁₀	PM _{2.5}	PM ₁₀	PM _{2.5}	PM ₁₀	PM _{2.5}	PM ₁₀
Mg	28,0	84,6	66,0	251,3	34,8	242,7	51,7	189,6
Al	64,4	255,6	76,8	427,4	145,5	903,1	88,5	359,5
Ca	60,8	249,4	74,8	409,8	77,0	542,0	66,1	297,8
Cr	4,0	7,1	4,9	8,4	1,0	8,3	1,9	4,0
Mn	11,1	22,0	93,4	139,5	7,0	26,0	27,9	46,4
Fe	191,9	785,0	1128,4	3527,7	235,9	1371,0	660,7	1518,4
Ni	2,5	7,4	4,1	5,2	1,0	2,9	2,0	2,3
Cu	37,5	106,4	50,1	60,4	42,3	153,0	425,5	503,5
Zn	94,1	95,4	341,9	356,8	31,6	76,9	175,7	207,4
As	2,5	7,2	6,5	6,7	0,3	0,6	1,1	1,4
Mo	0,001	0,28	0,4	0,5	0,0	0,3	0,1	0,1
Pd	0,02	0,13	0,0	0,07	ND	ND	ND	ND
Sb	3,04	6,2	2,9	3,0	1,4	4,3	4,6	4,9
Pb	118,5	124,5	684,4	728,3	22,3	31,4	185,9	207,0
Cd	0,5	1,5	3,4	3,7	0,2	0,2	1,2	1,2

Tab. 1 Koncentrace prvků v aerosolu během kampaní v roce 2009. Legenda: ND = pod hodnotou LOD metody ICP

Prvek	16. – 23.1.2010		5. – 12.1.2010		29. 5. – 5.6.2010		10. – 17.6.2010	
	Brno-Kotlářská		Ostrava-Bartovice		Brno-Kotlářská		Ostrava-Bartovice	
	PM _{2,5}	PM ₁₀	PM _{2,5}	PM ₁₀	PM _{2,5}	PM ₁₀	PM _{2,5}	PM ₁₀
Mg	11,7	61,0	10,0	35,5	27,3	156,1	39,3	198,0
Al	46,5	361,5	62,0	228,1	60,6	333,8	88,0	397,0
Ca	64,7	228,1	10,9	150,0	81,2	512,2	115,9	621,3
Cr	0,71	3,85	1,39	2,67	1,0	6,2	1,0	3,1
Mn	7,7	13,5	17,1	26,3	6,1	16,2	15,4	27,0
Fe	113,3	423,2	220,3	440,4	246,9	829,3	377,7	1027,9
Ni	1,64	2,50	1,95	2,58	1,0	1,1	ND	1,2
Cu	12,0	31,4	14,6	16,4	21,9	69,3	52,5	44,3
Zn	74,4	98,2	266,4	283,5	23,3	55,0	121,4	156,6
As	1,12	1,15	3,06	3,19	0,2	0,3	1,0	1,4
Mo	0,36	1,14	0,82	1,00	ND	ND	ND	ND
Pd	0,004	0,006	0,013	0,017	0,020	0,022	ND	0,016
Sb	2,12	5,17	4,64	4,70	3,7	9,2	1,5	2,0
Pb	114,8	127,0	310,1	320,6	6,5	7,6	34,9	42,7
Cd	1,03	1,15	2,02	2,28	0,19	0,23	1,0	1,5

Tab. 2 Koncentrace prvků v aerosolu během kampaní v roce 2010. Legenda: ND = pod hodnotou LOD metody ICP

Tento fakt má za následek i nerovnoměrnou zátěž zdraví obyvatelstva v průběhu roku, jelikož velikost částic je dominantním faktorem určujícím možné působení částic v dýchacím systému člověka. Zatímco v letním období může do plic vstupovat v průměru pouze 50,5 % částic z PM₁₀, v zimním období pak v průměru 79,8 % částic z PM₁₀, což může významně ovlivnit negativní působení PM na zdraví člověka.

Vzorky aerosolů frakce PM_{2,5} a PM₁₀ odebrané v rámci jednotlivých realizovaných kampaní v rámci řešení projektu na lokalitách Brno-Kotlářská a Ostrava-Bartovice byly analyzovány na obsah 15 prvků (tab. 1, 2). Koncentrace Fe v aerosolové frakci PM_{2,5} i PM₁₀ byly v Ostravě obecně mnohem vyšší než v Brně v průběhu všech kampaní, což identifikuje ocelárny v blízkosti Bartovic jako dominantní zdroj emisí Fe na této lokalitě. Podobně byly zjištěny vyšší koncentrace Pb (v obou frakcích) v Ostravě než v Brně a zároveň byly stanoveny vyšší koncentrace tohoto prvku v obou zimních kampaních v letních kampaních, jak v Brně, tak v Ostravě. Tento fakt indikuje spalování uhlí v domácnostech, případně teplárnách, jako významný zdroj emisí Pb na obou lokalitách během zimního období. V Brně na lokalitě Kotlářská byly nalezeny vyšší koncentrace Sb ve srovnání s výsledky z Bartovic, což potvrzuje předpoklad, že doprava je hlavním zdrojem znečištění na lokalitě Kotlářská. Posledním významným místním zdrojem jsou emise ze spalování dřeva v domácnostech, což dokládaly vysoké koncentrace anhydridů monosacharidů v zimních vzorcích aerosolů (Adamec et al., 2010). Vedle těchto místních zdrojů však nelze opominout ani regionální transport aerosolů z dalších zdrojů v blízkosti Bartovic nebo ze vzdálenějšího okolí a také dálkový transport aerosolů z dalších zdrojů, např. z průmyslové oblasti v nedalekém Polsku. Zvýšené koncentrace Sb, Cu, Zn, případně Pd ve vzorcích aerosolu odebraných během kampaní 2009 a 2010 na lokalitě Brno-Kotlářská identifikuje jako hlavní zdroj emisí těchto kovů místní dopravu. Podobně jako v Ostravě, tak i v Brně-Kotlářská byly jako další zdroje emisí identifikovány spalování uhlí a dřeva v domácnostech pro vytápění domů během zimní sezóny. Důkazem jsou opět vysoké koncentrace Pb ve vzorcích aerosolů ze zimní kampaně ve srovnání s koncentracemi Pb v letních vzorcích (identifikace uhlí). Vedle těchto místních zdrojů opět nelze opominout regionální transport aerosolů z dalších zdrojů v blízkosti Brna nebo ze vzdálenějšího okolí a také dálkový transport aerosolů z dalších zdrojů.

Koncentrace PAH vázaných na PM₁₀ a na PM_{2,5} vztažené na objem vzduchu byly srovnatelné na všech lokalitách. To znamená, že prakticky všechny PAH jsou vázány na frakci PM_{2,5}. To potvrzuje i přepočítání na koncentraci PAH na jednotku hmotnosti částic. K receptorovému modelování původu resuspenze proto nebylo použití koncentrací PAH na PM_{10-2,5} vhodné, protože jejich koncentrace na

této frakci jsou statisticky nevýznamné. Bylo tedy využito koncentrací kovů, konkrétně Al, Ca, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Sb a Pb. Finální model byl pak založen na koncentracích Al, Ca, Mn, Fe, a Pb, které dávají relevantní výsledky na dvou faktorech (obr. 1 a 2). Z výsledků modelování vyplývá, že na lokalitě Brno-Kotlářská přispívají ke koncentraci $PM_{10-2.5}$ z 19 % obrusy z dopravy (Factor1), z 33 % resuspenze (Factor2) a ze 48 % modelem neidentifikované zdroje (Unresolved). Na lokalitě Ostrava-Bartovice přispívá ke koncentraci $PM_{10-2.5}$ z 38 % hutní průmysl (Factor1), z 19 % resuspenze (Factor2) a ze 43 % modelem neidentifikované zdroje (Unresolved) (tab. 3).

Výsledky statistických testů:

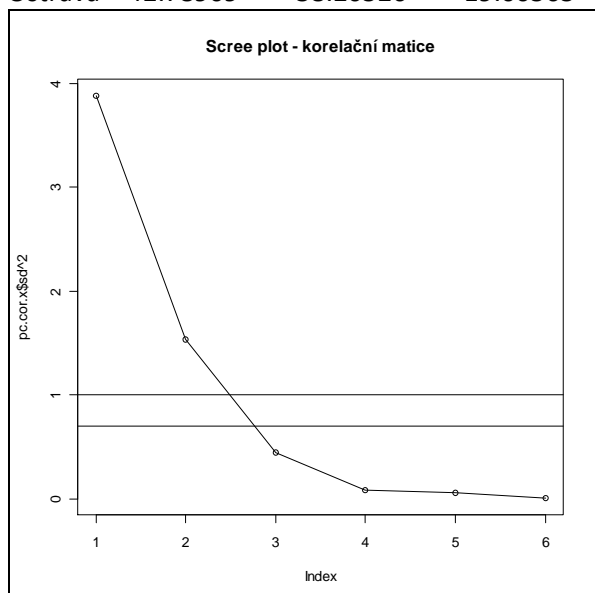
KMO kritérium: $KMO = 0.670087$

Bartlettův test sféricity: Kritérium=41.18407, Stupně volnosti = 15, Pravděpodobnost = 0.0002997669

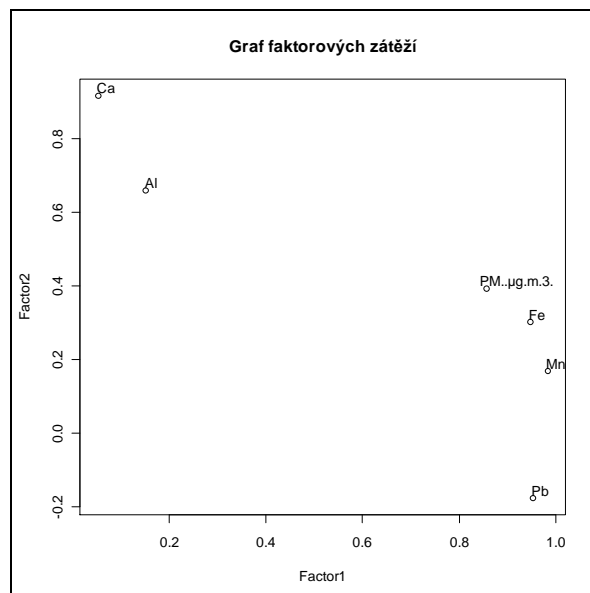
Výsledky ACPS:

Relativní příspěvky faktorů k PM za jednotlivé lokality [%]:

	Unresolved	Factor1	Factor2
Brno	47.32363	19.34657	33.32981
Ostrava	42.78909	38.20526	19.00565



Obr. 1 Graf úpatí vlastních čísel z PCA



Obr. 2: Graf faktorových zátěží pro lokality Brno-Kotlářská a Ostrava-Bartovice.

Lokalita	Rok	Období	Unresolved	Factor1	Factor2
Brno - Kotlářská ulice	2009	zima	45.1	27.7	27.1
Brno - Kotlářská ulice	2009	léto	37.5	23.3	39.2
Brno - Kotlářská ulice	2010	zima	68.0	15.3	16.7
Brno - Kotlářská ulice	2010	léto	45.4	10.4	44.2
Ostrava - Bartovice	2009	zima	27.8	57.7	14.6
Ostrava - Bartovice	2009	léto	34.2	49.4	16.3
Ostrava - Bartovice	2010	zima	71.9	20.2	7.9
Ostrava - Bartovice	2010	léto	50.8	11.7	37.5

Tab. 3 Relativní příspěvky faktorů k PM pro jednotlivá pozorování [%]

ZÁVĚR

Resuspenze přispívá na dopravně zatížené lokalitě 33 procenty k celkové koncentraci $PM_{10-2.5}$, na průmyslově zatížené lokalitě 19 procenty. Modelem nerozlišené zdroje zahrnují mimo jiné příspěvky ze spalování uhlí a dřeva. Pokud předpokládáme, že příspěvek k PM ze spalování v zimním období odpovídá průměrnému rozdílu mezi nerozlišenými zdroji v zimě a v létě, byl tento podíl na lokalitě Brno-Kotlářská 15 % a na lokalitě Ostrava-Bartovice 7%. Jak ukazují výsledky statistických testů, FA je možné v tomto případě použít. Vzhledem k omezeným finančním prostředkům však nebylo možné při ověřování metodiky dodržet podmínku počtu vzorků připadajících na jeden měřený polutant. Přesto dává metodika smysluplné výsledky, i když je třeba k nim přistupovat s určitou opatrností. Při vyšším počtu odebraných vzorků a měřených polutantů by výsledky byly přesnější i podrobnější.

PODĚKOVÁNÍ

Tato práce byla podporována grantem Ministerstva životního prostředí SP/1A3/55/08.

LITERATURA

- Adamec, V., Huzlík, J., Ličbinský, R., Effenberger, K., Mikuška, P., Večeřa, Z., Dočekal, B., Vojtěšek, M. 2010. *Morfologie, chemická a toxikologická charakteristika pouličního prachu a suspendovaných prachových částic, včetně určení zdrojů původu*. Závěrečná zpráva. Centrum dopravního výzkumu. 97 s.
- Braaten, D. A., Paw, U. K. T., Shaw, R. H. 1990. Particle resuspension in a turbulent boundary layer observed and modelled. *J. Aerosol Sci.* 21, 613–628.
- Caplain, I., Cazier, F., Nouali, H., Mercier, A., Déchaux, J. C., Nollet, V., Joumard, R., André, J. M., Vidon, R. 2006. Emissions of unregulated pollutants from European gasoline and diesel passenger cars. *Atmos. Environ.* 40, 5954–5966.
- Colville, R. N., Hutchinson, E. J., Mindell, J. S., Warren, R. F. 2001. The transport sector as a source of air pollution. *Atmos. Environ.* 35, 1537–1565.
- Lough, G. C., Schauer, J. J., Park, J. S., Shafer, M. M., Deminter, J.T., Weinstein, J. P. 2005. Emissions of metals associated with motor vehicle roadways. *Environ. Sci. Technol.* 39, 826–836.
- Meloun, M., Militký, J. *Statistická analýza experimentálních dat*. ACADEMIA 2004. 953 s. ISBN 80-200-1254-0.
- Pierson, W. R., Brachaczek, W. W. 1983. Particulate matter associated with vehicles on the road. II. *Aerosol Sci. Technol.* 4, 1–40.
- R Development Core Team (2010). R: A language and environment for statistical computing. R Foundation for Statistical Computing, Vienna, Austria. ISBN 3-900051-07-0, URL: <http://www.R-project.org/>.
- Song, Y., Xie, S., Zhang, Y., Zeng, L., Salmon L. G., Zheng, M. 2006. Source apportionment of $PM_{2.5}$ in Beijing using principal component analysis/absolute principal component scores and UNMIX. *Sci. Total. Environ.* 372, 278–286
- Thorpe, A. J., Harrison, R. M., Boulter, P. G., McCrae, I. S. 2007. Estimation of particle resuspension source strength on a major London Road. *Atmos. Environ.* 41, 8007–8020.

SMPS SPEKTRA PŘI RŮZNÝCH METEOROLOGICKÝCH PODMÍNKÁCH

Naděžda ZÍKOVÁ^{1,2} a Vladimír ŽDÍMAL¹

¹Oddělení aerosolových a laserových studií, ÚCHP AV ČR, Praha. email: zikova@icpf.cas.cz

²Katedra meteorologie a ochrany životního prostředí, Matematicko-fyzikální fakulta UK, Praha

Klíčová slova: SMPS, vlhkost, hydrometeory

SUMMARY

Particle size distributions (PSD) of atmospheric aerosols have been studied extensively due to the confirmed influence of aerosols on global climate, aerosol – clouds interactions, atmospheric visibility, human health etc. (Kerminen et al 2005; IPCC, 2007; Wichmann et al, 2000). Strong feedback mechanisms of the atmosphere acting on PSD have been found as well (Mikkonen et al, 2011). To evaluate these feedbacks, it is necessary to describe a connection between individual meteorological phenomena and atmospheric aerosol.

The variety of measured meteorological variables able to alter or adapt aerosol PSD in its shape or amplitude is wide. Their contributions vary a lot, however. The most important characteristics, besides temperature, radiation and wind speed, are relative humidity (RH) and precipitation amount (Zíková et al, 2010). This work describes first results of categorization of aerosol PSD according to the various meteorological conditions connected to atmospheric humidity.

The data were collected during the first 22 months of measurements from 05/2008 to 02/2010 at Observatory Košetice located in Českomoravská vrchovina (49°35'N, 15°05'E, altitude 534 m). This background station, operated by the Czech Hydrometeorological Institute, specializes on environmental quality monitoring, but it is also a part of the national professional meteorological measurement network. Recently, the observatory became a part of the EUSAAR network and was equipped with the IFT-SMPS (Scanning Mobility Particle Sizer) run by ICPF. SMPS was sampling every 5 minutes over mobility size range from 9 to 900 nm. Data were averaged according to the EUSAAR standards into one hour intervals. Cumulative concentrations up to 30 nm, from 30 to 50 nm, from 50 to 100 nm and above 100 nm were computed along with total concentrations. Results were compared to the standard meteorological data (RH, precipitation amount and temperature) and professional observer's records taken simultaneously in one hour time resolution describing the character of weather at the station and types of precipitation. Then, typical SMPS spectra were derived. Bimodal distributions are typical for very dry conditions. With the growing RH, particles under 50 nm in diameter are most effectively removed or grown into the accumulation mode. Above 60% RH, the accumulation mode particles' concentrations increase, reach maxima around 80 % RH, and then start to drop again. During foggy days, no bimodal distributions had been recorded with concentrations being well below average.

ÚVOD

Studiu početních rozdělení velikostí částic (PSD, particle size distribution) atmosférického aerosolu byla v poslední době věnována velká pozornost z důvodu jeho vlivu na globální klima, fyziku oblaků a srážek, dohlednost a v neposlední řadě také na lidské zdraví (Kerminen a kol. 2005; IPCC, 2007; Wichmann a kol., 2000). Ovšem PSD jsou atmosférou zpětně také ovlivňovány (Mikkonen a kol., 2011), a abychom mohli tyto zpětné vazby dobře určit, je nutné nejprve popsat vazby mezi PSD atmosférického aerosolu a jednotlivými meteorologickými veličinami. Těch, které jsou schopné změnit tvar nebo amplitudu PSD existuje celá řada. Jak plyne např. z práce Zíkové a kol. 2010, mezi nejdůležitější patří teplota, sluneční záření, rychlost větru, relativní vlhkost vzduchu (RH, relative humidity) a množství srážek. V této práci jsme se zaměřili na kategorizaci PSD na základě různých meteorologických podmínek spojených s vlhkostí vzduchu, podobně jako v práci Zíkové a kol. 2011.

DATA A METODY MĚŘENÍ

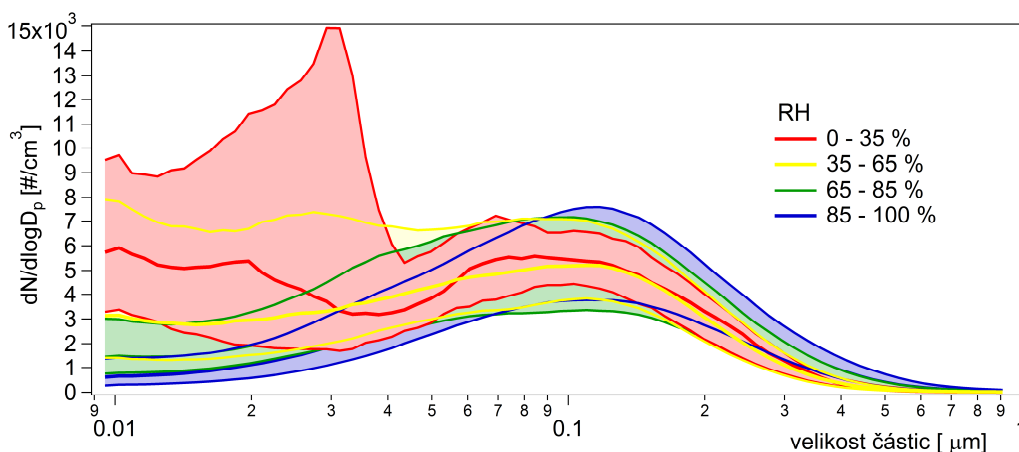
Data byla získána během prvních 22 měsíců měření, tj. od května 2008 do února 2010, na stanici Košetice v oblasti Českomoravské vysočiny (49°35'S, 15°05'V, 534 m n. m.). Jde o požadovou stanici v rámci Českého hydrometeorologického ústavu, která má vedle běžného vybavení profesionální meteorologické stanice ještě i monitoring kvality životního prostředí. Navíc byla stanice v roce 2008 zapojena do sítě EUSAAR (European Supersites for Atmospheric Aerosol Research, <http://www.eusaar.org/>) a vybavena spektrometrem SMPS (Scanning Mobility Particle Sizer, Skenovací třídič pohyblivosti částic) vyrobeným v Leibnitz Institute for Tropospheric Research a provozovaným Oddělením aerosolových a laserových studií ÚCHP AV ČR.

SMPS měřilo v pětiminutových intervalech, při kterých byla získána početní rozdělení velikostí částic od 9 do 900 nm. Takto získaná data byla dále průměrována do hodinových intervalů – jednak kvůli protokolům měření v síti EUSAAR, jednak kvůli časovému rozlišení dalších měřených meteorologických veličin (relativní vlhkost, množství srážek, teplota) a záznamům profesionálního pozorovatele. Ten každou hodinu zapisuje průběh počasí na stanici, typ srážek a další význačné meteorologické jevy.

Všechna data byla nejprve zkontrolována a následně byla vyřazena ta období, kdy chyběly údaje o relativní vlhkosti, velikosti srážek či hodnoty z SMPS. Takto získaný soubor byl rozdělen na několik částí. Prvním stupněm dělení bylo na období se srážkami a bez srážek, následovalo rozlišení podle dalších parametrů jako je přítomnost význačných meteorologických jevů. Na základě tohoto detailnějšího dělení pak byla generována průměrná SMPS spektra typická pro jednotlivé typy počasí.

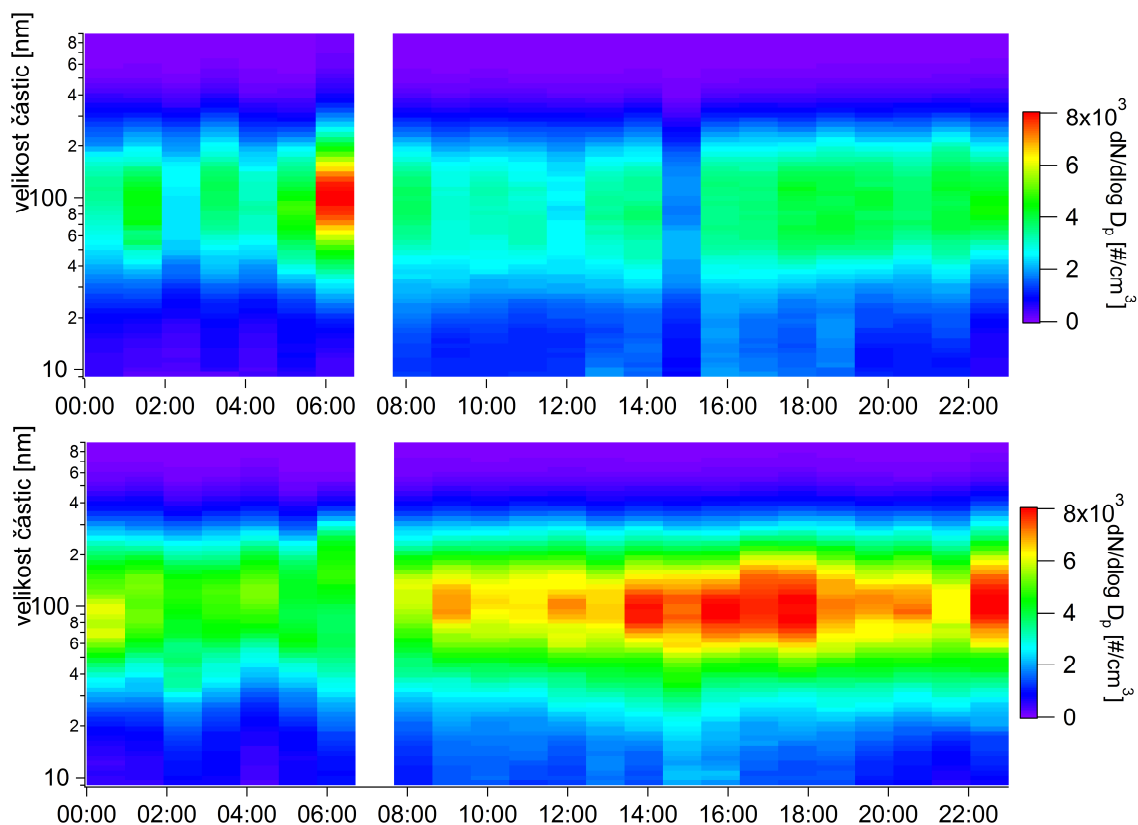
VÝSLEDKY

Nejprve byla z dat vybrána taková období, kdy ani automatický staniční přístroj, ani pozorovatel nezaznamenali žádnou formu hydrometeorů (tj. mlhu, dešťové či sněhové přeháňky, déšť...). V tomto souboru byla provedena analýza SMPS spekter v závislosti na relativní vlhkosti. Výsledky viz Obr. 1.



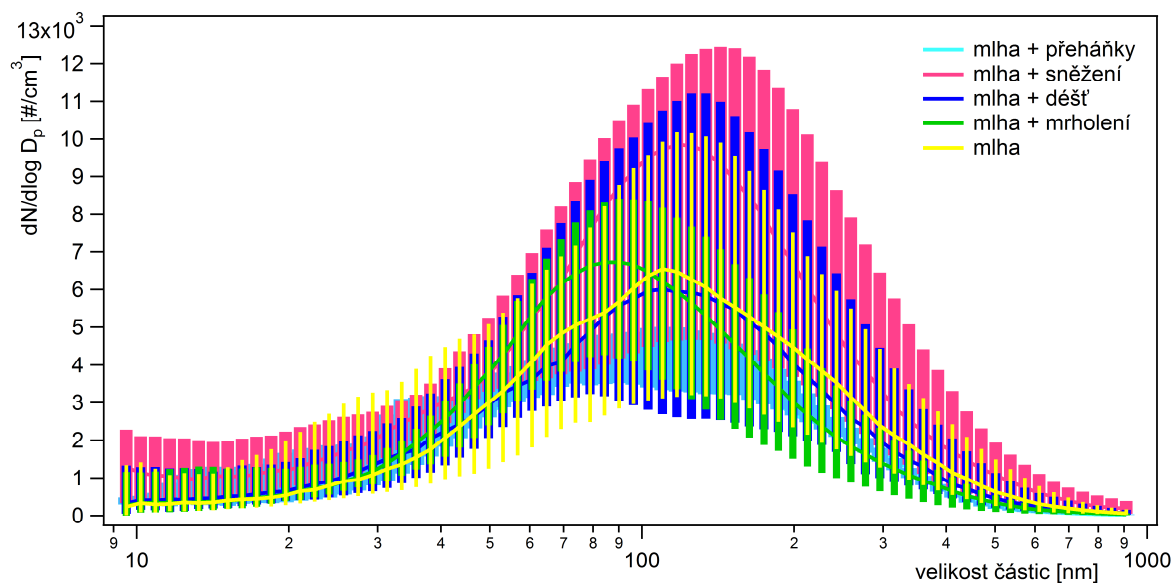
Obr. 1: Medián, 5. a 95. percentil zprůměrovaných početní rozdělení velikostí částic (IFT-SMPS) při různých hodnotách relativní vlhkosti v atmosféře po odstranění epizod se zaznamenanými hydrometeory.

Jako další krok byly události s hydrometeory rozděleny podle typů hydrometeorů. Z těch byly zvláště vyhodnoceny časové úseky s deštěm nebo se sněhem, se zanedbáním přeháňek nebo mrholení (toto rozdělení bylo postaveno především na údajích od stálých pozorovatelů, údaje ze srážkoměrů a teploměrů sloužily pouze pro kontrolu). Na základě těchto dat pak byly vytvořeny hypotetické zprůměrované denní chody koncentrací atmosférického aerosolu. Na obr. 2 jsou grafy koncentrací pro den, kdy by po celý den pouze pršelo (Obr. 2 nahoře), a pro den, kdy by bylo zaznamenáno pouze sněžení (Obr. 2 dole).



Obr. 2: Odvozená PSD pro den pouze s deštěm (nahore) či pouze se sněhem (dole). Zprůměrováno z reálných dat (lFT-SMPS).

Zvláštní pozornost byla věnována tzv. horizontálním srážkám, v tomto případě mlhám. Během zkoumaného období byly zaznamenány jak epizody „jenom“ s mlhou, tak epizody mlhy s dalšími hydrometeory. Ukázalo se, že různé kombinace mlhy a kapalných či tuhých srážek mají různý vliv na PSD, a to jak na celkovou koncentraci částic, tak na tvar velikostního rozdělení, viz Obr. 3.



Obr. 3: Medián a 5. a 95. percentil průměrných PSD naměřených během epizod mlhy s různými druhy tuhých či kapalných srážek.

ZÁVĚR

Početní velikostní rozdělení částic naměřená SMPS byla rozdělena podle hodnot několika meteorologických parametrů spojených s vlhkostí vzduchu.

Nejprve byla posuzována ta spektra, která byla naměřena bez přítomnosti hydrometeorů – v tomto souboru byla nalezena silná závislost tvaru spektra na relativní vlhkosti okolního vzduchu. S rostoucí RH se výrazně snižuje počet částic v nukleačním a Aitkenově módu PSD. Naopak při velmi nízké RH (tj. pod 35 %) často dochází k epizodám vzniku nových částic, tzv. nukleacím.

Pokud se v atmosféře vyskytují hydrometeory, je nutné je dále rozlišit – různé hydrometeory mají na SMPS spektra různý vliv. Liší se například účinnost zachytu aerosolových částic na dešťových kapkách a na sněhových vločkách - porovnání spekter průměrovaných z dešťových a sněhových epizod ukázalo, že při sněžení se v atmosféře nachází více částic než při dešti.

Podobný efekt jako déšť má na PSD i mlha, ale v tomto případě dále záleží na doprovodných jevech, které mohou mlhu provázet. Uvažována byla jak samotná mlha, tak mlha s mrholením, přeháňkami, sněhem či deštěm. Ukázalo se, že nejvíce částic aerosolu je z atmosféry vymyto během mlhy s dešťovými přeháňkami. V takovém případě dojde i k výraznému snížení koncentrací částic v akumulačním módu.

PODĚKOVÁNÍ

Autoři děkují projektům EUSAAR (FP6-026140), CSF č. P209/11/1342 a SVV-2011-263308 za finanční podporu a RNDr. Milanu Váňovi, PhD. z Českého Hydrometeorologického Ústavu za poskytnutí meteorologických dat.

LITERATURA

IPCC (2007) Climate Change 2007: The Physical Science Basis, Cambridge University Press.

Kerminen V.-M., Lihavainen H., Komppula M., Viisanen Y., and Kulmala M., Direct observational evidence linking atmospheric aerosol formation and cloud droplet activation, *Geophys. Res. Lett.*, 32, L14803, doi:10.1029/2005GL023130, (2005).

Wichmann H.-E., Peters A., Epidemiological evidence of the effects of ultrafine particle exposure *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A* October 15, 358 (1775) 2751-2769; (2000).

Mikkonen S., Korhonen H., Romakkaniemi S., Smith J. N., Joutsensaari J., Lehtinen K. E. J., Hamed A., Breide, T. J., Birmili W., Spindler G., Plass-Duelmer C., Facchini M. C. and Laaksonen A.: Meteorological and trace gas factors affecting the number concentration of atmospheric Aitken ($D_p = 50$ nm) particles in the continental boundary layer: parameterization using a multivariate mixed effects model, *Geosci. Model Dev.*, 4, 1-13, doi:10.5194/gmd-4-1-2011, (2011).

Zíková N., Wagner Z., Schwarz J., Smolík J., Ždímal V., One-year SMPS Measurements at Background Station Košetice - Basic Statistics, International Aerosol Conference IAC 2010 Registration Handbook, P3LP12, Helsinki, Finland, 29 August - 03 September 2010.

Zíková N., Ždímal V., Smolík J.: SMPS Spectra Under Various Meteorological Conditions. European Aerosol Conference EAC 2011, Book of Abstracts, p. 129 (4P213), Manchester, Great Britain, 04-09 September 2011

LONG TIME MEASUREMENT OF AEROSOL HYGROSCOPICITY AT KOŠETICE BACKGROUND STATION

Jakub ONDRÁČEK, Petr VODIČKA

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

Keywords: HTDMA, atmospheric aerosol, growth factor, background station

INTRODUCTION

The ability of submicron aerosol particles to absorb water can, to a large extent, influence their physical and chemical properties. On the other hand, these particles serve as condensation nuclei for cloud formation and thus also the resulting cloud properties depend on the chemical composition as well as on the size distribution of aerosol particles. Furthermore, the deposition pattern of aerosol particles in the human respiratory tract may significantly change with changing size of aerosol particles, and therefore depends also on hygroscopic properties of aerosol particles. Moreover, the hygroscopicity of aerosol particles affects the amount of light scattered by the aerosol particles and changes their chemical reactivity. Thus the hygroscopic properties of atmospheric aerosols are of major importance affecting the life cycle of the aerosol and the direct and indirect effects of aerosols on climate (Swietlicki et al., 2008).

The hygroscopic growth of aerosol particles can be studied in a great detail using the HTDMA systems (Hygroscopic Tandem Differential Mobility Analyser), a system used for a long time (Sekigawa, 1983). Generally, these on-line spectrometers are suitable mainly for long time measurements at background sites or at sites with slow and/or small changes in chemical composition and size distribution of the atmospheric aerosol (Fors et al., 2011).

This work describes the design of the LACP HTDMA and some of the results obtained during long time measurement at Košetice background station (Czech Republic), where it was deployed within the frame of two EU projects (EUSAAR and EUCAARI). The measurement campaign lasted from May 2008 until September 2009 with smaller or larger gaps in the data coverage.

EXPERIMENTAL SETUP

Generally, the HTDMA system measures the growth factor of aerosol particles or in other words the ratio between the diameter of particle under certain humidity and the „dry“ diameter of the same particle, so called growth factor. In order to perform such a measurement, the HTDMA first lowers the RH of sampled ambient aerosol down to about <20%. The particles having low RH then pass through the first DMA, where the selected monodisperse fraction of the aerosol sample is cut. This narrow fraction of aerosol then undergoes humidification (usually at 90% RH) and continues to the second DMA (connected to CPC), where the resulting particle size distribution of humidified sample is measured.

The HTDMA system described here was built in the Laboratory of Aerosol Chemistry and Physics (LACP), ICPF, AS CR (Ondráček et al., 2008). This system is the first and the only one HTDMA system in the Czech Republic.

The LACP HTDMA is based on two Vienna type DMAs built in the workshop of ICPF (see Fig. 1). The temperature in both compartments of the two DMAs was kept constant by using PID controlled Peltier elements. CPC 3772 (Condensation Particle Counter, TSI) was used to count the number of aerosol particles coming from second DMA and thus giving the information about resulting particle number size distribution.

The most important component of HTDMA system is the part, which allows the particles to reach the desired humidity. The RH conditioning system as well as the drying system in the LACP HTDMA is based on the set of Nafion driers and humidifiers. The aerosol sample reaches the desired humidity using the Nafion humidity exchanger. The conditioning (purge) clean air of the Nafion humidity exchanger comes up from the automatic valve system controlled with PID controller. The valve system controls and combines the amount of the dried and the humidified clean air coming from the lines equipped with Nafion dryer and Nafion humidifier, respectively.

The whole HTDMA system was controlled by a LabVIEW program developed in LACP (based on SMPS code from Lund's University).

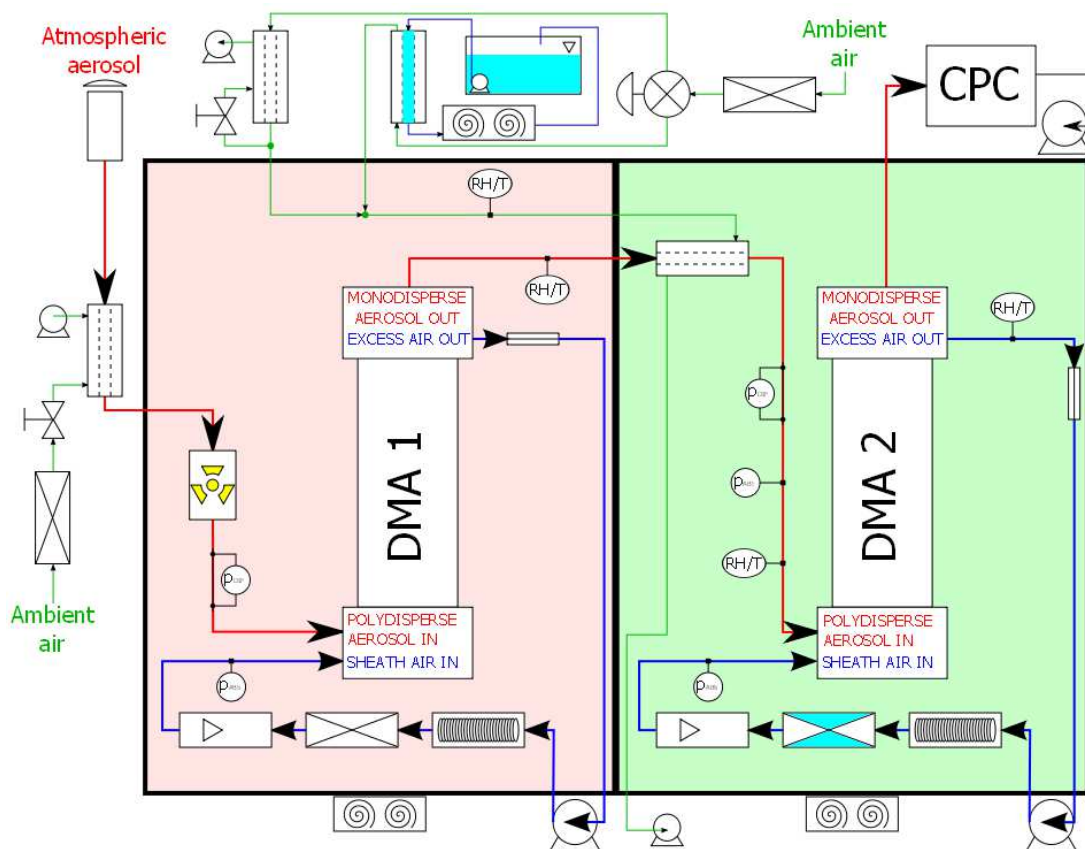


Fig. 1: LACP HTDMA setup.

RESULTS AND DISCUSSION

The LACP HTDMA was deployed at Košetice background station from beginning of May 2008 till the end of September 2009 within the frame of EUSAAR project. The instrument was in operation during the whole period with some gaps measuring 7 different dry particle size diameters between 22 nm and 225 nm. One scan for each particle size takes 10 minutes (up and down scan) and 20 seconds (changing the particle size), thus the time resolution for the whole size range is 1 hour, 12 minutes and 20 seconds. The resulting data from the LACP HTDMA system were analyzed using the HTDMA inversion toolkit provided by M. Gysel (Gysel et al., 2009).

During the long time measurement campaign of HTDMA at Košetice background station several hardware and software problems occurred causing the gaps in the data coverage (see Fig. 2). Nevertheless, the data coverage during the whole period was high enough to allow the evaluation of the hygroscopic properties of background aerosol particles in the Czech Republic. The issues with the HTDMA system included damages of several electrical components as well as broken pumps, etc. The LACP HTDMA system did not follow the EUSAAR recommended sizes of aerosol particles selected in the first DMA (25, 35, 50, 75, 110, 165, 265 nm). The deviation was caused by incorrect effective

lengths of both DMAs implemented in the measurement code, resulting in the sizes of dry particles as follows: 22, 31, 44, 66, 96, 142, 225 nm. Nevertheless, the sizing was recalculated to account for these wrong settings, so the resulting data has just shifted the size of selected monodisperse fraction and did not change the resulting hygroscopic properties of aerosol particles. Another challenging task arised during the long time operation of the HTDMA system. The low RH (<20%) of sampled aerosol was not met in majority of the cases due to issues accompanying the inlet drying system. However, for most of the measured data it does not change the resulting growth factors dramatically.

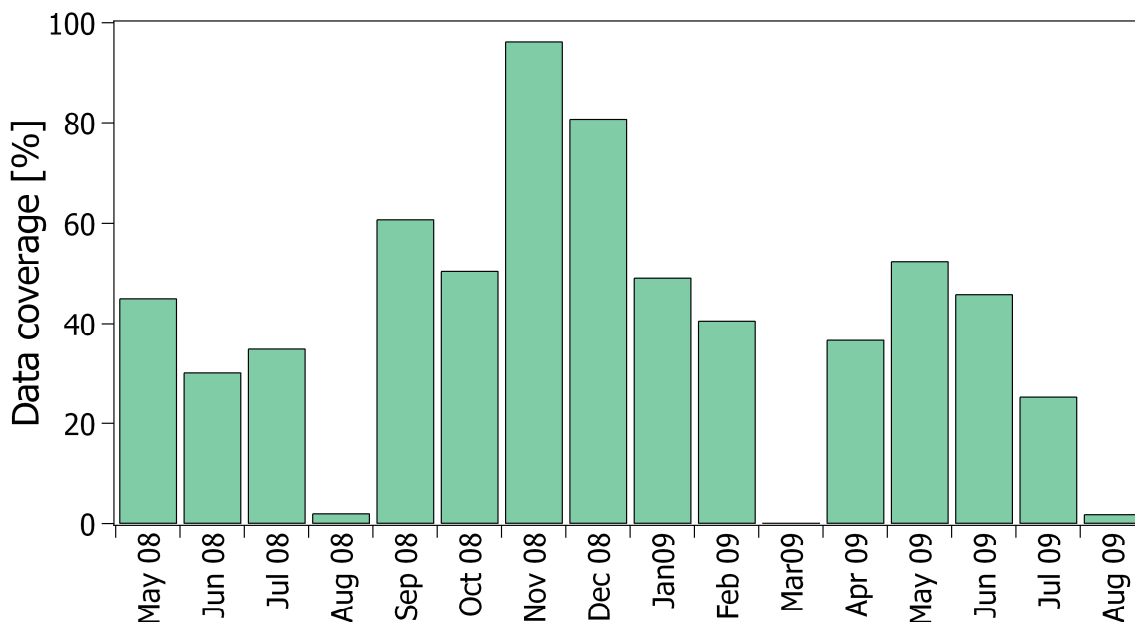


Fig. 2: Data coverage for measured period.

The resulting data are presented as a growth factor calculated for individual dry sizes of sampled ambient atmospheric aerosol particles. Fig. 3 shows the probability density function of the growth factor of the individual dry sizes averaged for the whole measurement period. It can be seen that the amount of water uptaken by particles is increasing with increasing size of the dry aerosol particles. Such behavior corresponds most probably to the higher content of inorganic salts in larger particles. Moreover, the particles in the size range above 100 nm represent usually aged aerosol having more oxidized surface, which leads to higher hygroscopicity of these particles. The smaller particles have the average growth factors close to 1, which means that they don't absorb so much water vapors.

The averaged diurnal variation of growth factor does not exhibit any significant trend (see Fig. 4). The growth factor depends again only on the particle size, having increasing trend with increasing size of the particles.

The monthly averaged growth factors for individual dry particle sizes (see Fig. 5) show the gap in the data during the early spring of 2009, caused by the malfunctioning HTDMA system. The seasonal variation for all the particle sizes display increasing hygroscopicity of aerosol particles during the spring season. Even though the increase is discontinued because of the malfunctioning HTDMA, the content of inorganic salts (mainly sulphates and nitrates) was increased during the spring season, resulting in higher hygroscopicity of aerosol particles. The chemical composition of aerosol particles was based on the chemical analysis of PM_{2.5} samples taken on filters, parallel to HTDMA system, during the same sampling period (Schwarz, 2011).

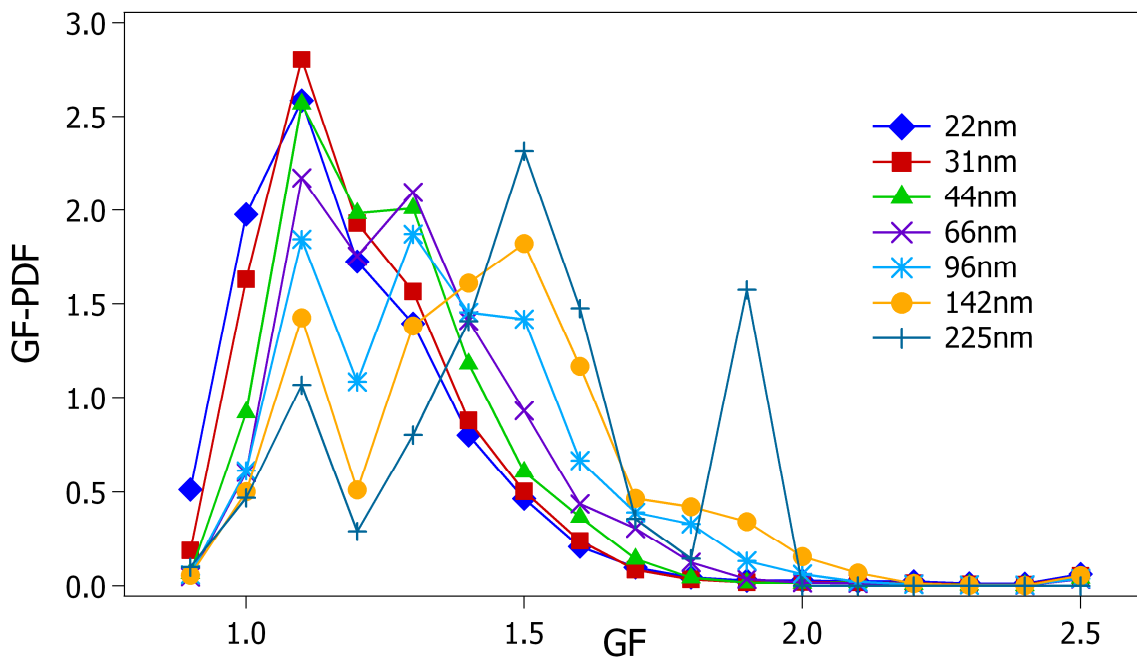


Fig. 3: Average GF-PDF for the complete data set, for each dry size.

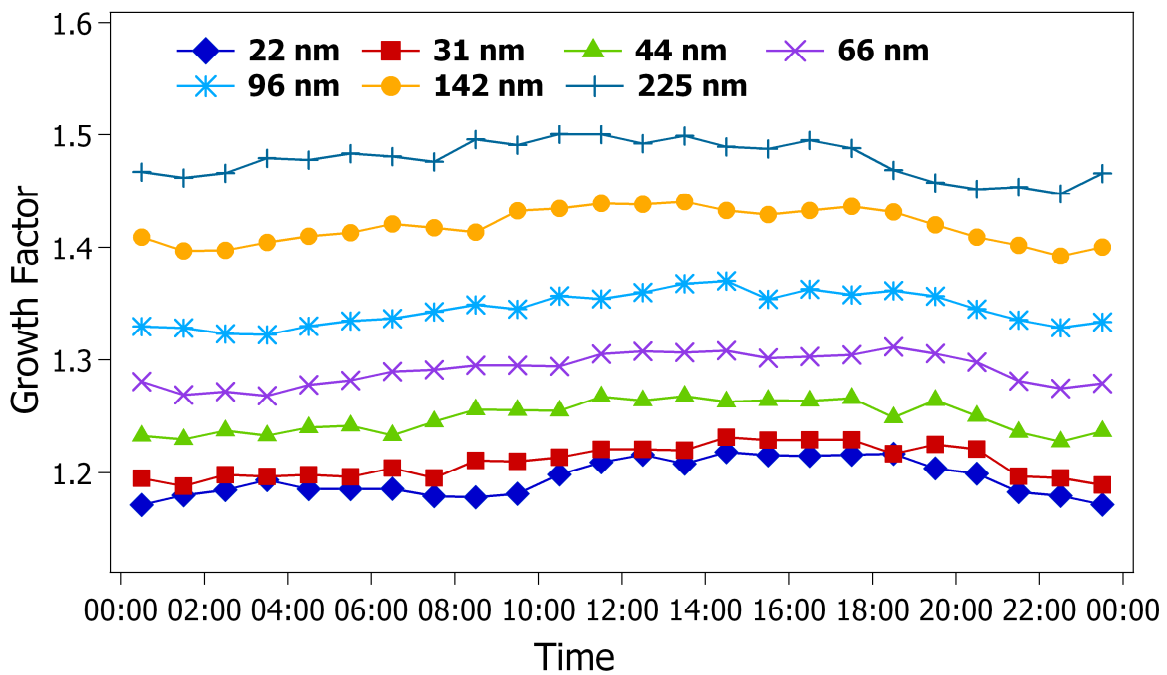


Fig. 4: Diurnal variation of average GF for the complete data set and each dry size (1 hour resolution).

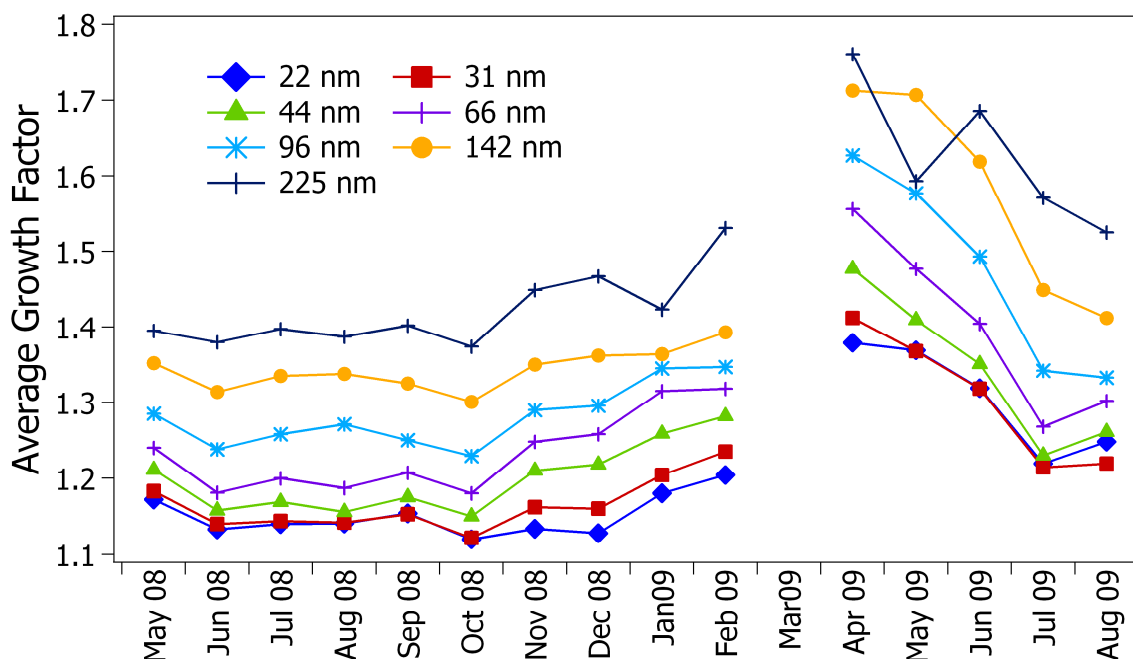


Fig. 5: Average growth factor for each month, for each dry size.

CONCLUSIONS

This work shows the results of the first measurement campaign dealing with measurements of atmospheric aerosol hygroscopicity using the HTDMA system in the Czech Republic. The instrument presented within this work represents the first generation of LACP HTDMA, thus some issues and unexpected failures occurred during the measurement period. The second generation of LACP HTDMA is now being built.

The dry sizes measured by the LACP HTDMA don't correspond to values recommended by the EUSAAR project. This deviation was caused by incorrect length of both DMAs applied in the measurement and control LabVIEW code. Nevertheless, all the sizes were recalculated to reflect the real measured values. The EUSAAR recommendation regarding the maximum acceptable RH in DMA1 (20%) was unfortunately not met in our case in majority of the measurement period. The data were evaluated with RH limitations set to <30% for DMA1 and in the range of 88-92% for DMA2.

Generally, the results show the increasing water uptake with increasing size of aerosol particles. This is most probably caused by increasing content of hydrophilic inorganic salts in larger particles. Furthermore, the particles in accumulation mode are more aged and thus their surface is more oxidized. The higher level of oxidation leads to higher hygroscopicity of aerosol particles. Seasonal variation of growth factors show the increasing hygroscopicity of aerosol particles during the spring season. Chemical analysis of PM_{2.5} samples showed the increased relative content of inorganic salts in PM_{2.5} (mainly nitrates and sulphates) during spring season, which results in higher hygroscopicity of aerosol particles.

ACKNOWLEDGEMENTS

Authors would like to gratefully acknowledge the financial support of the EU FP6 project EUSAAR (FP6-026140), project EUCAARI (FP6-036833-2) and the Grant Agency of the Czech Republic under grant P209/11/1342.

Moreover, the authors would like to express their thanks to M. Gysel, E. Fors and other colleagues from HTDMA community for their help and support.

REFERENCES

- Fors, E., Swietlicki, E., Svenningsson, B., Kristensson, A., Frank, G.P. and Sporre, M., Hygroscopic properties of the ambient aerosol in Southern Sweden - A two year study. *Atmos. Chem. Phys. Discuss.*, 11, 6601-665, (2011).
- Gysel, M., McFiggans, G.B. and Coe, H., Inversion of tandem differential mobility analyser (TDMA) measurements. *J. Aerosol Sciences*, 40, 2 134-151, (2009).
- Ondráček, J., Dohányosová, P., Ždímal, V., Schwarz, J., Krejčí, P., Smolík, J., Nový typ HTDMA systému pro dlouhodobá měření hygroskopických vlastností atmosférických aerosolových částic. *Sborník konference České Aerosolové Společnosti*, 28-27, (2008).
- Schwarz, J., The ionic composition of PM_{2.5} at a rural background site in Central Europe on daily basis, *European Aerosol Conference – EAC2011 Manchester*. Poster 4P307, (2011).
- Sekigawa, K., Estimation of the Volume Fraction of Water Soluble Material in Submicron Aerosols in the Atmosphere. *Journal of the Meteorological Society of Japan*, 61, 359-366, (1983).
- Swietlicki, E., Hansson, H.-C., Hämeri, K., Svenningsson, B., Massling, A., McFiggans, G., McMurry, P.H., Petäjä, T., Tunved, P., Gysel, M., Topping, D., Weingartner, E., Baltensperger, U., Rissler, J., Wiedensohler, A., Kulmala, M., Hygroscopic properties of submicron atmospheric aerosol particles measured with H-TDMA instruments in various environments - a review. *Tellus, Series B: Chem. and Phys. Meteorology*, 60, Issue 3, 432 – 469, (2008).

GENERATION OF BINARY $\text{CoO}_x/\text{SiO}_2$ NANOPARTICLES FROM ORGANOCOMPOUND PRECURSORS

Pavel MORAVEC¹, Jiří SMOLÍK¹, Snejana BAKARDJIEVA², Valeri V. LEVDANSKY³

¹Institute of Chemical Process Fundamentals AS CR, v.v.i., 165 02 Prague, Czech Republic,

²Institute of Inorganic Chemistry AS CR, v.v.i., 250 68 Husinec-Řež 1001, Czech Republic,

³Heat and Mass Transfer Institute NASB, Minsk, 220072, Belarus

email: Moravec@icpf.cas.cz, bakardjieva@uach.cz, vlev5@yahoo.com

Keywords: binary nanoparticles, metal organics CVD, nanoparticle generation, hot wall tube reactor

INTRODUCTION

In recent years cobalt and cobalt oxide nanoparticles have attracted substantial research effort because of their potential applications such as protective materials, catalysts, magnetic data recorders, batteries and gas sensors (Jang *et al.*, 2004). To improve their functionality and biocompatibility nanoparticles are frequently coated with SiO_2 (Teleki *et al.*, 2008). In this work, we studied $\text{CoO}_x\text{-SiO}_2$ binary nanoparticles synthesis by metal organics chemical vapor deposition (MOCVD) using organo-compound precursors cobalt acetylacetonate (CoAA) and tetraethyl orthosilicate (TEOS).

EXPERIMENTAL

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

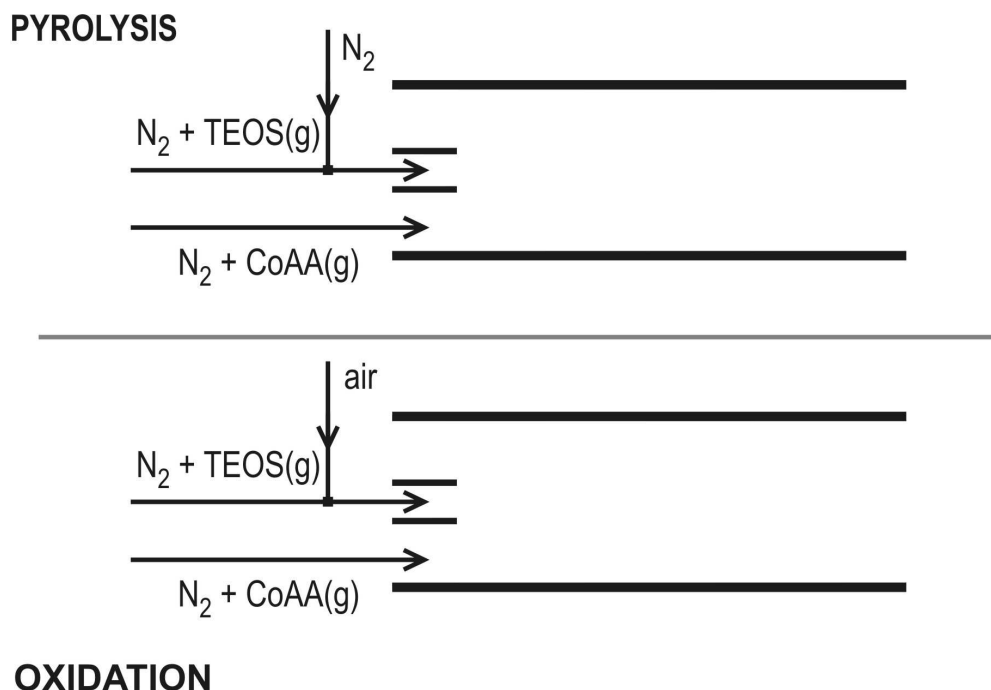


Fig. 1 Scheme of inlet section arrangements for pyrolysis and oxidation of CoAA.

Particle production and their characteristics were studied in dependence on reactor temperature (T_R : 600 – 900 °C), concentrations (vapor pressures) of precursors (P_{CoAA} : 0.32 – 2.06 Pa; P_{TEOS} : 0 – 5.67 Pa), oxygen concentration (c_O : 0 or 10 %), and reactor flow rate (Q_R). Precursor concentrations in the reaction mixture were controlled by the variation of the saturator temperature (CoAA) or by carrier gas flow rate through the saturator (TEOS), and they were calculated on the basis of experimental data of Götze *et al.* (1970) from the equation:

$$P_{CoAA} (Pa) = 133.322 \times 10^{\left(9.5909 - \frac{4297.31}{T_s (K)}\right)} \quad (1)$$

and from the equation presented at Okuyama *et al.* (1986):

$$P_{TEOS} (Pa) = 133.322 \times e^{\left(19.3 - \frac{5555}{T_s (K)}\right)} \quad (2)$$

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

RESULTS

Particle production

The particle production was affected by all investigated parameters including the chemistry of precursor decomposition, in particular by concentrations of precursors (P_{CoAA} , P_{TEOS}). The examples of the influence of T_R and P_{TEOS} on particle size distributions (PSD's) are shown in Fig. 2 and Fig. 3.

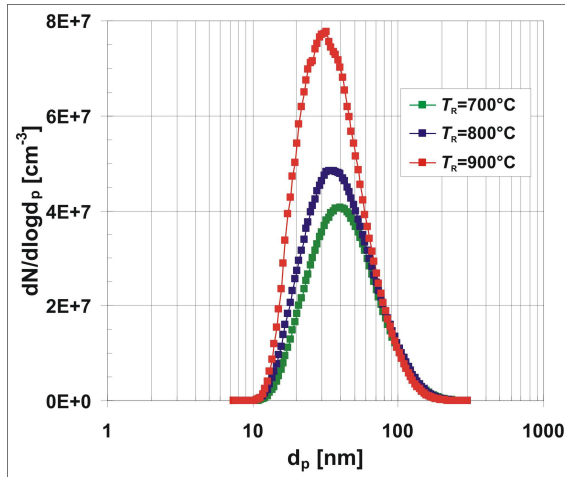


Fig. 2: Influence of T_R on PSD's at $P_{CoAA}=0.32$ Pa, $P_{TEOS}=1.89$ Pa, $c_O=10$ vol. %, $Q_R=1000$ cm³/min, OXIDATION.

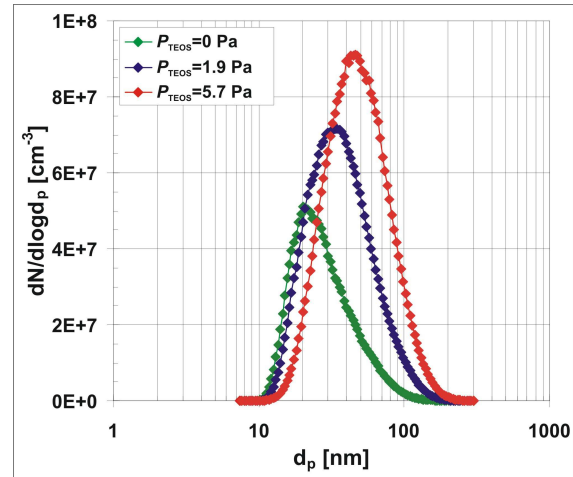


Fig. 3: Influence of P_{TEOS} on PSD's at $T_R=900$ °C, $P_{CoAA}=0.32$ Pa, $c_O=10$ vol. %, $Q_R=1000$ cm³/min, OXIDATION.

Particle characteristics

Particle characteristics were predominantly a function of the chemistry of precursor decomposition, but they were also affected by reactor temperature and concentration of precursors. Experimental conditions of the samples chosen for particle characterization are shown in Table 1.

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

Sample No.	T_R [°C]	P_{CoAA} [Pa]	P_{TEOS} [Pa]	Q_R [cm ³ /min]	c_o [vol. %]	Carrier gas/reagent	Crystalline phases
CoAA9	700	0.32	1.89	1000	10	N ₂ /O ₂	CoO [#]
CoAA15	700	0.61	1.89	800	0	N ₂	Co ₃ O ₄ ^{#,&}
CoAA18	900	0.61	5.67	800	0	N ₂	n.a.
CoAA22	900	2.06	1.89	800	0	N ₂	Co ^{&}
CoAA23	900	2.06	5.67	800	0	N ₂	Co ^{&} , Co ₃ O ₄ ^{&}
CoAA24	900	2.06	5.67	800	10	N ₂ /O ₂	CoO [*] , Co ₃ O ₄ ^{#,*}

Morphology

Particle morphology can be seen on TEM images in Fig. 4 and Fig. 5. At lower T_R , particles had broader size distribution, typically from 5 to 25 nm (Fig. 4), at T_R 900 °C, the typical particle size varied between 5 and 10 nm (Fig. 5).

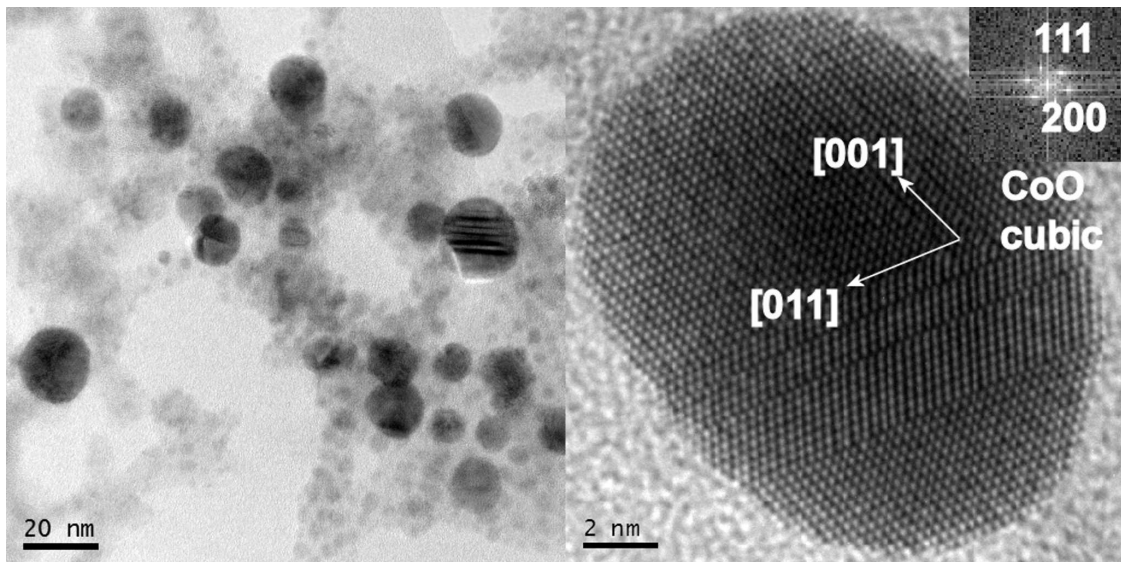


Fig. 4: HRTEM images of the sample CoAA9. $T_R=700$ °C, $Q_R=1000$ cm³/min, $P_{CoAA}=0.32$ Pa, $P_{TEOS}=1.89$ Pa, $c_o=10$ vol. %.

Crystallinity

Crystalline structure can be seen on TEM images in Fig. 4 and Fig. 5, and it is summarized in Table 1. Particles produced by pyrolysis were XRD amorphous and selected area electron diffraction (SAED) patterns were usually rather weak. HRTEM images revealed lattice fringes in the cores of particles, which were typically indexed as hexagonal Co or, in some cases, cubic Co₃O₄. Samples prepared by oxidation showed much better developed SAED patterns and also XRD confirmed cubic CoO and cubic Co₃O₄ crystalline structures.

Composition

XPS analysis showed Si in the oxide state in the surface layer of particles prepared both in an inert and oxidizing atmosphere. Co-O bonds were identified in the samples prepared by oxidation and mixture of Co-Co (metallic clusters) and Co-O as well as C-CH_x, C-O and C=O bonds were detected in particles prepared by pyrolysis.

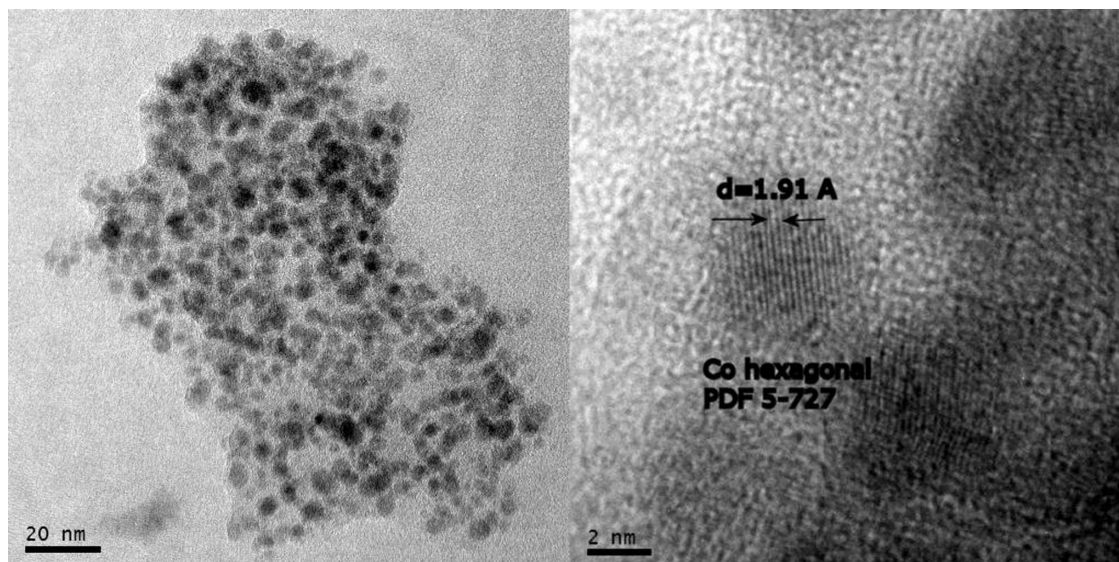


Fig. 5: HRTEM images of the sample CoAA22. $T_R=900$ °C, $Q_R=800$ cm³/min, $P_{CoAA}=2.06$ Pa, $P_{TEOS}=5.67$ Pa, $c_O=0$.

CONCLUSIONS

Binary CoO_x-SiO_2 nanoparticles were synthesized in an externally heated tube reactor by simultaneous decomposition of CoAA and TEOS in both inert and oxidative atmosphere. Size of primary particles varied between 5 and 25 nm. Crystalline structure corresponds to hexagonal Co or, in some cases, cubic Co_3O_4 in the case of pyrolysis and to cubic CoO and Co_3O_4 in the particles prepared by oxidation. We can assume that Co nanoparticles encapsulated in SiO_2 and partially decomposed CoAA were synthesized in an inert carrier gas, and mixture of CoO and Co_3O_4 covered by SiO_2 were prepared in an oxidizing atmosphere.

ACKNOWLEDGEMENTS

This work was supported by the Grant Agency of the Czech Republic under grants 104/07/1093 and P503/11/2315. XPS analyses were performed by Dr. Josef Zemek, Institute of Physics AS CR, v.v.i. and XRD analyses by Dr. Petr Bezdička, Institute of Inorganic Chemistry AS CR, v.v.i.

REFERENCES

- Jang H.D., Hwang D.W., Kim D.P., Kim H.C., Lee B.Y., Jeong I.B., Preparation of cobalt nanoparticles by hydrogen reduction of cobalt chloride in the gas phase, *Mater. Res. Bull.*, **39**, 63-70 (2004).
- Teleki A., Heine M.C., Krumeich F., Akhtar M.K., Pratsinis S.E., In situ coating of flame-made TiO_2 particles with nanothin SiO_2 films, *Langmuir*, **24**, 12553-12558 (2008).
- Götze H.-J., Bloss K., Molketin H., Dampfdruckbestimmung von acetylacetonaten, *Zeitschrift Phys. Chem. Neue Folge*, **73**, 314-320 (1970).
- Okuyama K., Kousaka Y., Tohge N., Yamamoto S., Wu J.J., Flagan R.C., Seinfeld J.H., Production of ultra-fine metal oxide particles by thermal decomposition of metal alkoxide vapor, *AIChE J.*, **32**, 2010-2019 (1986).