

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

13. 11. – 14. 11. 2023, Čeladná

**PROCEEDINGS OF 22<sup>ND</sup> ANNUAL CONFERENCE OF  
THE CZECH AEROSOL SOCIETY**

13. 11. – 14. 11. 2023, Čeladná



Vydala Česká aerosolová společnost, z.s.

Published by the Czech Aerosol Society

Editor: Lenka Suchánková

ISBN: 978-80-908653-1-0

## OBSAH - CONTENT

PROGRAM.....	6
SPONZOŘI – SPONSORS .....	10
PŘEDMLUVA.....	11
PREFACE.....	13
<b>CHANGING PM<sub>2,5</sub> COMPOSITIONS RESULT IN CHANGING TOXICITY: EVIDENCE FROM NEW YORK STATE FROM 2005 TO 2016 .....</b>	15
Philip K. HOPKE	
 <b>INTRODUCTION TO PRAGUE AEROSOL CALIBRATION CENTER.....</b>	21
Jakub ONDRÁČEK, Petr ROZTOČIL	
 <b>VLIV SUCHA NA KONCENTRACE PM V ČESKÉ REPUBLICE.....</b>	25
Adéla HOLUBOVÁ ŠMEJKALOVÁ, Jáchym BRZEZINA	
 <b>(NE)ZÁVISLOST AKTIVACE AEROSOLU NA POZICI V OBLAKU .....</b>	27
Naděžda ZÍKOVÁ, Petra POKORNÁ, Pavel SEDLÁK, Zbyněk SOKOL, Vladimír ŽDÍMAL	
 <b>PROCESSING OF THE DATA MEASURED WITH CLOUD CONDENSATION NUCLEI COUNTER IN YEAR 2020 FOR SUBMISSION TO EBAS DATABASE.....</b>	29
Pavel MORAVEC, Tomáš JINDRA, Zdeněk WAGNER, Vladimír ŽDÍMAL	
 <b>SIMULTANEOUS ONLINE DETERMINATION OF NITRIC ACID AND NITRATES IN AMBIENT AIR .....</b>	33
Lukáš ALEXA, Dorota ČMELÍKOVÁ, Hana CIGÁNKOVÁ and Pavel Mikuška	
 <b>PM<sub>10</sub> CONCENTRATIONS AND THEIR CHEMICAL COMPOSITION IN THE CENTRE OF RURAL SETTLEMENT .....</b>	35
Tomasz MACH, Tomasz OLSZOWSKI, Justyna RYBAK, Wioletta ROGULA-KOZŁOWSKA, Zbigniew ZIEMBIK	
 <b>BACHARACHOVA METODA: NÁSTROJ PRO KONTROLU KVALITY SPALIN POCHÁZEJÍCÍCH ZE SPALOVACÍCH STACIONÁRNÍCH ZDROJŮ DO TEPELNÉH OPŘÍKONU 300 KW .....</b>	41
Jiří RYŠAVÝ, Jiří HORÁK, František HOPAN, Martin CHMELÁŘ, Jiří KREMER, Oleksandr MOLCHANOV	
 <b>CHARAKTERIZACE PRVKŮ V MĚSTSKÉM AEROSOLU.....</b>	47
Hana HLAVÁČKOVÁ, Hana CIGÁNKOVÁ, Pavel MIKUŠKA, Jitka HEGROVÁ	
 <b>DRONE-BASED VERTICAL MEASUREMENTS OF BLACK CARBON AEROSOLS AT A RURAL BACKGROUND AND AN URBAN SITE.....</b>	49
Kajal JULAJA, Naděžda ZÍKOVÁ and Vladimír ŽDÍMAL	
 <b>PM<sub>1</sub> UNDER THE MICROSCOPE: MULTI-ANNUAL AEROSOL OPTICAL PROPERTIES AND SIZE DISTIBUTION OBSERVATION AT PERI-URBAN ATMOSPHERIC SITE ATOLL.....</b>	51
Lenka SUCHÁNKOVÁ, Eric BOURRIANNE, Romain DE FILLIPI, Joel F. DE BRITO, Veronique Riffault, Roman PROKEŠ, Ivan HOLOUBEK, Vladimír ŽDÍMAL, Suzanne CRUMEYROLLE	

<b>HIGHLY-TIME RESOLVED ELEMENTAL SOURCE APPORTIONMENT OF PM<sub>2.5</sub> AT AN URBAN TRAFFIC SITE IN PRAGUE.....</b>	<b>57</b>
Laurence C. WINDELL, Petra POKORNÁ, Jakub ONDRÁČEK, Jaroslav SCHWARZ, Radek LHOTKA, Petr VODIČKA, Naděžda ZÍKOVÁ, Philip K. HOPKE and Vladimír ŽDÍMAL	
<b>THE ORIENTATIONS OF RIGID GLASS FIBRES IN TURBULENT FLOWS INSIDE A REPLICA OF HUMAN AIRWAYS.....</b>	<b>59</b>
František LÍZAL, Jana KÁNSKÁ, Matouš CABALKA, Ondrej MIŠÍK, Milan MALÝ, Ondřej CEJPEK, Miloslav BĚLKA, Jan JEDELSKÝ	
<b>INFLUENCE OF RESPIRATORY TRACT CONDITIONS ON PARTICLE SIZE DISTRIBUTIONS GENERATED BY COMMERCIALLY AVAILABLE INHALERS.....</b>	<b>61</b>
Ludmila MAŠKOVÁ, Vladimír ŽDÍMAL, Jakub ONDRÁČEK	
<b>FOREST SPRINGS, A SAFE SOURCE OF DRINKING WATER? .....</b>	<b>63</b>
Pavel MIKUŠKA, Lukáš ALEXA, Soňa KOURILOVÁ, Hana CIGÁNKOVÁ, Kamil KŘUMAL, Petra ITTERHEIMOVÁ, Petr KUBÁŇ, Tomáš MATOUŠEK, Magdalena BAREŠOVÁ, Martin PIVOKONSKÝ	
<b>HMOTNOSTNÍ KONCENTRACE CO, OGC, PRACHU A ENERGETICKÉ ÚČINNOSTI REÁLNÝCH STACIONÁRNÍCH SPALOVACÍCH ZDROJŮ PRO VYTÁPĚNÍ DOMÁCNOSTÍ PEVNÝMI PALIVY .....</b>	<b>65</b>
František HOPAN, Jiří HORÁK, Jiří RYŠAVÝ, Martin CHMELÁŘ, Jiří KREMER, Oleksandr MOLCHANOV	
<b>KOMBINOVANÉ SNIŽOVÁNÍ EMISÍ PM A NOX POMOCÍ KORONOVÉHO VÝBOJE .....</b>	<b>71</b>
Oleksandr MOLCHANOV, Kamil KRPEC, Jiří HORÁK, František HOPAN, Jiří RYŠAVÝ	
<b>PROGRAM ZKOUŠENÍ ZPŮSOBILOSTI (PZZ) PRO STANOVENÍ HMOTNOSTNÍHO TOKU A KONCENTRACE PM – PRAŠNÁ TRAŤ.....</b>	<b>77</b>
František HOPAN, Jiří HORÁK, Jiří RYŠAVÝ, Martin CHMELÁŘ, Jiří KREMER, Oleksandr MOLCHANOV	
<b>A COMPAPISON OF PARTICULATE POLLUTION SOURCES IDENTIFIED IN LOS ANGELES AND RUBIDOUX, CALIFORNIA FROM 2005 TO 2019.....</b>	<b>81</b>
Ivana STANIMIROVA, Philip K. HOPKE	
<b>PHYSICOCHEMICAL PROPERTIES OF ROAD DUST AND PM GENERATED BY ROAD TRAFFIC IN THE URBAN ENVIRONMENT .....</b>	<b>85</b>
Dušan JANDAČKA and Daniela ĎURČANSKÁ	
<b>SUBMIKRONOVÝ AEROSOL NA DVOU MĚSTSKÝCH STANICÍCH V PRAZE.....</b>	<b>89</b>
Petra POKORNÁ, Naděžda ZÍKOVÁ, Petr VODIČKA, Radek LHOTKA, Jakub ONDRÁČEK, Jaroslav SCHWARZ, Vladimír ŽDÍMAL, Philip HOPKE	
<b>VELIKOSTNÍ DISTRIBUCE AEROSOLOVÝCH ČÁSTIC V EMISÍCH Z LODÍ V BALTSKÉM MOŘI MĚŘENÉ S VYUŽITÍM VZDUCHOLODĚ A ČLUNU.....</b>	<b>91</b>
Jan HOVORKA, Dominik ŠMOK, Pavel PAČES, Sandra Katharina PIER, Thomas GRÖGER, Helena OSTERHOLZ	
<b>NUCLEAR ANALYTICAL TECHNIQUES IN AEROSOL RESEARCH .....</b>	<b>95</b>
Vladimír HAVRÁNEK	
<b>A NEW AEROSOL ACTRIS COMPLIANT STATION IN RACIBÓRZ (RATIBOŘ) NEAR THE CZECH-POLISH BORDER.....</b>	<b>97</b>
Artur SZKOP, Aleksander PIETRUCZUK	

**BOILER HEAT EXCHANGER CORROSION STUDIES EQUIPMENT (EDILUTER PRO 1200C™)99**  
Ľudovít BALCO, Erkki LAMINEN, Oskari VAINIO, Markus NIKKA

**EXPERIMENTAL AND NUMERICAL CHARACTERIZATION OF THE DEKATI OXIDATION FLOW REACTOR (DOFR™) .....**.....101  
Oskari VAINIO, Anssi ARFFMAN, Markus NIKKA, Elmeri LAAKKONEN

**ROAD TO ZERO EMISSION CARS – NON-EXHAUST EMISSION TESTING .....**.....103  
Frederik WEIS, Sven SCHUETZ, Martin SCHMIDT, Tomas PROKOP

**PHYSICOCHEMICAL CHARACTERISTICS AND EVOLUTION OF AEROSOL FROM OPEN COMBUSTION OF BIOMASS DURING THE TRADITIONAL “BURNING OF THE WITCHES”....**109  
Saliou MBENGUE, Petr VODIČKA, Kateřina KOMÍNKOVÁ, Jaroslav SCHWARZ, Vlastimil HANUŠ, Naděžda ZÍKOVÁ, Gabriela VÍTKOVÁ, Laurence WINDELL, Lenka SUCHÁNKOVÁ, Radek LHOTKA, Kajal JULAHĀ, Roman PROKEŠ, Adéla Holubová ŠMEJKALOVÁ, Jakub ONDRÁČEK, Vladimír ŽDÍMAL, Ivan HOLOUBEK

**TRACERY ANTROPOGENNÍCH A BIOGENNÍCH ZDROJŮ ORGANICKÉHO AEROSOLU V PM<sub>1</sub> FRAKCI NA POZAĐOVÉ STANICI KOŠETICE.....**.....113  
Petr VODIČKA, Kimitaka KAWAMURA, Dhananjay K. DESHMUKH, Petra POKORNÁ, Jaroslav SCHWARZ, Vladimír ŽDÍMAL

**VE VODĚ ROZPUSTNÉ SLOUČENINY PM<sub>2.5</sub> NA TŘECH VENKOVSKÝCH POZAĐOVÝCH LOKALITÁCH VE STŘEDNÍ EVROPĚ V CHLADNÝCH A TEPLÝCH OBDOBÍCH .....**115  
Jaroslav SCHWARZ, Petr VODIČKA, Radek LHOTKA, Petra POKORNÁ, Naděžda ZÍKOVÁ, Jakub ONDRÁČEK, Shubhi ARORA, Laurent POULAIN, Hartmut HERRMANN, Vladimír ŽDÍMAL

**ON OUR RECENT WORK IN STUDYING NEW PARTICLE FORMATION (NPF) .....**.....117  
Jiří KOVÁŘÍK, Anna ŠPALOVÁ, Petr ROZTOČIL, Naděžda ZÍKOVÁ, Jaroslav SCHWARZ, Vladimír ŽDÍMAL

## PROGRAM

### PONDĚLÍ – MONDAY 13.11.2023 DOPOLEDNE - MORNING

<b>8:00 – 9:00</b>	<b>Registrace – Registration</b>
<b>9:00 – 9:15</b>	<b>Zahájení konference – Opening of the conference</b> <b>Jakub Ondráček</b>
<b>Session chairman</b>	<b>Vladimír Ždímal</b>
<b>9:15 – 10:15</b>	<b>PLENARY SPEAKER: CHANGING PM<sub>2.5</sub> COMPOSITIONS RESULT IN CHANGING TOXICITY: EVIDENCE FROM NEW YORK STATE FROM 2005 TO 2016</b> Philip K. HOPKE
<b>10:15 – 10:30</b>	<b>INTRODUCTION TO PRAGUE AEROSOL CALIBRATION CENTER</b> Jakub ONDRÁČEK, Petr ROZTOČIL
<b>10:30 – 11:00 COFFEE BREAK</b>	
<b>Session chairman</b>	<b>Vladimír Ždímal</b>
<b>11:00 – 11:15</b>	<b>VLIV SUCHA NA KONCENTRACE PM V ČESKÉ REPUBLICE</b> Adéla HOLUBOVÁ ŠMEJKALOVÁ, Jáchym BRZEZINA
<b>11:15 – 11:30</b>	<b>(NE)ZÁVISLOST AKTIVACE AEROSOLU NA POZICI V OBLAKU</b> Naděžda ZÍKOVÁ, Petra POKORNÁ, Pavel SEDLÁK, Zbyněk SOKOL, Vladimír ŽDÍMAL
<b>11:30 – 11:45</b>	<b>PROCESSING OF THE DATA MEASURED WITH CLOUD CONDENSATION NUCLEI COUNTER IN YEAR 2020 FOR SUBMISSION TO EBAS DATABASE</b> Pavel MORAVEC, Tomáš JINDRA, Zdeněk WAGNER, Vladimír ŽDÍMAL
<b>11:45 – 12:00</b>	<b>SIMULTANEOUS ONLINE DETERMINATION OF NITRIC ACID AND NITRATES IN AMBIENT AIR</b> Lukáš ALEXA, Dorota ČMELÍKOVÁ, Hana CIGÁNKOVÁ and Pavel MIKUŠKA
<b>12:00 – 12:15</b>	<b>PM<sub>10</sub> CONCENTRATIONS AND THEIR CHEMICAL COMPOSITION IN THE CENTRE OF RURAL SETTLEMENT</b> Tomasz MACH, Tomasz OLSZOWSKI, Justyna RYBAK, Wioletta ROGULAKOZŁOWSKA, Zbigniew ZIEMBIK

### **12:30 – 14:00 OBĚD - LUNCH**

### PONDĚLÍ – MONDAY 13.11.2023 ODPOLEDNE - AFTERNOON

#### **Soutěž o nejlepší přednášku mladých vědců – Dekati Award**

<b>Session chairman</b>	<b>Michal Vojtíšek</b>
<b>14:00 – 14:20</b>	<b>BACHARACHOVA METODA: NÁSTROJ PRO KONTROLU KVALITY SPALIN POCHÁZEJÍCÍCH ZE SPALOVACÍCH STACIONÁRNÍCH ZDROJŮ DO TEPELNÉHO PRÍKONU 300 KW</b> Jiří RYŠAVÝ, Jiří HORÁK, František HOPAN, Martin CHMELÁŘ, Jiří KREMER, Oleksandr MOLCHANOV

<b>14:20 – 14:40</b>	<b>CHARAKTERIZACE PRVKŮ V MĚSTSKÉM AEROSOLU</b> Hana HLAVÁČKOVÁ, Hana CIGÁNKOVÁ, Pavel MIKUŠKA, Jitka HEGROVÁ
<b>14:40 – 15:00</b>	<b>DRONE-BASED VERTICAL MEASUREMENTS OF BLACK CARBON AEROSOLS AT A RURAL BACKGROUND AND AN URBAN SITE</b> Kajal JULAJA, Naděžda ZÍKOVÁ and Vladimír ŽDÍMAL
<b>15:00 – 15:20</b>	<b>PM<sub>1</sub> UNDER THE MICROSCOPE: MULTI-ANNUAL AEROSOL OPTICAL PROPERTIES AND SIZE DISTRIBUTION OBSERVATION AT URBAN ATMOSPHERIC SITE ATOLL</b> Lenka SUCHÁNKOVÁ, Eric BOURRIANNE, Romain DE FILLIPI, Joel F. DE BRITO, Veronique RIFFAULT, Roman PROKEŠ, Ivan HOLOUBEK, Vladimír ŽDÍMAL, Suzanne CRUMEYROLLE
<b>15:20 – 15:40</b>	<b>HIGHLY-TIME RESOLVED ELEMENTAL SOURCE APPORTIONMENT OF PM<sub>2.5</sub> AT AN URBAN TRAFFIC SITE IN PRAGUE</b> Laurence C. WINDELL, Petra POKORNÁ, Jakub ONDRÁČEK, Jaroslav SCHWARZ, Radek LHOTKA, Petr VODIČKA, Naděžda ZÍKOVÁ, Philip K. HOPKE and Vladimír ŽDÍMAL
<b>15:40 – 16:10</b>	<b>COFFEE BREAK</b>
<b>Session chairman</b>	<b>František Lízal</b>
<b>16:10 – 16:25</b>	<b>HODNOCENÍ TOXICITY SLOŽITÝCH AEROSOLŮ PŘÍMOU EXPOZICI BUNĚCNÝCH KULTUR NA ROZHRANÍ KAPALINA-VZDUCH</b> Michal VOJTÍŠEK
<b>16:25 – 16:40</b>	<b>THE ORIENTATIONS OF RIGID GLASS FIBRES IN TURBULENT FLOWS INSIDE A REPLICA OF HUMAN AIRWAYS</b> František LÍZAL, Jana KÁNSKÁ, Matouš CABALKA, Ondrej MIŠÍK, Milan MALÝ, Ondřej CEJPEK, Miloslav BĚLKA, Jan JEDELSKÝ
<b>16:40 – 16:55</b>	<b>INFLUENCE OF RESPIRATORY TRACT CONDITIONS ON PARTICLE SIZE DISTRIBUTIONS GENERATED BY COMMERCIALLY AVAILABLE INHALERS</b> Ludmila MAŠKOVÁ, Vladimír ŽDÍMAL, Jakub ONDRÁČEK
<b>16:55 – 17:10</b>	<b>FOREST SPRINGS, A SAFE SOURCE OF DRINKING WATER?</b> Pavel MIKUŠKA, Lukáš ALEXA, Soňa KOUŘILOVÁ, Hana CIGÁNKOVÁ, Kamil KŘUMAL, Petra ITTERHEIMOVÁ, Petr KUBÁŇ, Tomáš MATOUŠEK, Magdalena BAREŠOVÁ, Martin PIVOKONSKÝ
<b>17:10 – 17:25</b>	<b>HMOTNOSTNÍ KONCENTRACE CO, OGC, PRACHU A ENERGETICKÉ ÚČINNOSTI REÁLNÝCH STACIONÁRNÍCH SPALOVACÍCH ZDROJŮ PRO VYTÁPĚNÍ DOMÁCNOSTÍ PEVNÝMI PALIVY</b> František HOPAN, Jiří HORÁK, Jiří RYŠAVÝ, Martin CHMELÁŘ, Jiří KREMER, Oleksandr MOLCHANOV
<b>17:25 – 17:40</b>	<b>KOMBINOVANÉ SNIŽOVÁNÍ EMISÍ PM A NO<sub>x</sub> POMOCÍ KORONOVÉHO VÝBOJE</b> Oleksandr MOLCHANOV, Kamil KRPEC, Jiří HORÁK, František HOPAN, Jiří RYŠAVÝ
<b>17:40 – 17:55</b>	<b>PROGRAM ZKOUŠENÍ ZPŮSOBILOSTI (PZZ) PRO STANOVENÍ HMOTNOSTNÍHO TOKU A KONCENTRACE PM – PRAŠNÁ TRAŤ</b> František HOPAN, Jiří HORÁK, Jiří RYŠAVÝ, Martin CHMELÁŘ, Jiří KREMER, Oleksandr MOLCHANOV
<b>17:55 – 18:00</b>	<b>Krátká přestávka – Short break</b>
<b>18:00 – 19:00</b>	<b>Schůze výboru ČAS – CAS board meeting</b> <b>Jakub Ondráček</b>
<b>19:00</b>	<b>Společenský večer – Conference dinner</b>

**ÚTERÝ- TUESDAY 14.11.2023**

**DOPOLEDNE - MORNING**

<b>9:00 - 9:45</b>	<b>Členská schůze ČAS - CAS members' meeting</b> <b>Jakub Ondráček</b>
<b>9:45 - 9:55</b>	<b>Krátká přestávka - Short break</b>
<b>Session chairman</b>	<b>Pavel Mikuška</b>
<b>9:55 - 10:10</b>	<b>A COMPARISON OF PARTICULATE POLLUTION SOURCES IDENTIFIED IN LOS ANGELES AND RUBIDOUX, CALIFORNIA FROM 2005 TO 2019</b> Ivana STANIMIROVA, Philip K. HOPKE
<b>10:10 - 10:25</b>	<b>PHYSICOCHEMICAL PROPERTIES OF ROAD DUST AND PM GENERATED BY ROAD TRAFFIC IN THE URBAN ENVIRONMENT</b> Dušan JANDAČKA, Daniela ĎURČANSKÁ
<b>10:25 - 10:40</b>	<b>SUBMIKRONOVÝ AEROSOL NA DVOU MĚSTSKÝCH STANICÍCH V PRAZE</b> Petra POKORNÁ, Naděžda ZÍKOVÁ, Petr VODIČKA, Radek LHOTKA, Jakub ONDRÁČEK, Jaroslav SCHWARZ, Vladimír ŽDÍMAL, Philip K. HOPKE
<b>10:40 - 10:55</b>	<b>VELIKOSTNÍ DISTRIBUCE AEROSOLOVÝCH ČÁSTIC V EMISÍCH Z LODÍ V BALTSKÉM MOŘI MĚŘENÉ S VYUŽITÍM VZDUCHOLODĚ A ČLUNU</b> Jan HOVORKA, Dominik ŠMOK, Pavel PAČES, Sandra Katharina PIER, Thomas GRÖGER, Helena OSTERHOLZ
<b>10:55 - 11:25</b>	<b>COFFEE BREAK</b>
<b>Session chairman</b>	<b>Jan Hovorka</b>
<b>11:25 - 11:40</b>	<b>NUCLEAR ANALYTICAL TECHNIQUES IN AEROSOL RESEARCH</b> Vladimír HAVRÁNEK
<b>11:40 - 11:55</b>	<b>A NEW AEROSOL ACTRIS COMPLIANT STATION IN RACIBÓRZ (RATIBOR) NEAR THE CZECH-POLISH BORDER</b> Artur SZKOP, Aleksander PIETRUCZUK
<b>11:55 - 12:10</b>	<b>BOILER HEAT EXCHANGER CORROSION STUDIES EQUIPMENT (EDILUTER PRO 1200C™)</b> Ľudovít BALCO, Erkki LAMINEN, Oskari VAINIO, Markus NIKKA
<b>12:10 - 12:25</b>	<b>EXPERIMENTAL AND NUMERICAL CHARACTERIZATION OF THE DEKATI OXIDATION FLOW REACTOR (DOFR™)</b> Oskari VAINIO, Anssi ARFFMAN, Markus NIKKA, Elmeri LAAKKONEN
<b>12:25 - 12:40</b>	<b>ROAD TO ZERO EMISSION CARS - NON-EXHAUST EMISSION TESTING</b> Frederik WEIS, Sven SCHUETZ, Martin SCHMIDT, Tomas PROKOP
<b>12:40 - 14:00</b>	<b>OBĚD - LUNCH</b>

**ÚTERÝ – TUESDAY 14.11.2023**

**ODPOLEDNE - AFTERNOON**

<b>Session chairwoman</b>	<b>Adéla Holubová Šmejkalová</b>
	<b>PHYSICOCHEMICAL CHARACTERISTICS AND EVOLUTION OF AEROSOL FROM OPEN COMBUSTION OF BIOMASS DURING THE TRADITIONAL “BURNING OF THE WITCHES”</b>
<b>14:00 – 14:15</b>	Saliou MBENGUE, Petr VODIČKA, Kateřina KOMÍNKOVÁ, Jaroslav SCHWARZ, Vlastimil HANUŠ, Naděžda ZÍKOVÁ, Gabriela VÍTKOVÁ, Laurence WINDELL, Lenka SUCHÁNKOVÁ, Radek LHOTKA, Kajal JULAHĀ, Roman PROKEŠ, Adéla HOLUBOVÁ ŠMEJKALOVÁ, Jakub ONDRÁČEK, Vladimír ŽDÍMAL, Ivan HOLOUBEK
<b>14:15 – 14:30</b>	<b>TRACERY ANTROPOGENNÍCH A BIOGENNÍCH ZDROJŮ ORGANICKÉHO AEROSOLU V PM<sub>1</sub> FRAKCI NA POZAŘOVÉ STANICI KOŠETICE</b> Petr VODIČKA, Kimitaka KAWAMURA, Dhananjay K. DESHMUKH, Petra POKORNÁ, Jaroslav SCHWARZ, Vladimír ŽDÍMAL
<b>14:30 – 14:45</b>	<b>VE VODĚ ROZPUSTNÉ SLOUČENINY PM<sub>2.5</sub> NA TŘECH VENKOVSKÝCH POZAŘOVÝCH LOKALITÁCH VE STŘEDNÍ EVROPĚ V CHLADNÝCH A TEPLÝCH OBDOBÍCH</b> Jaroslav SCHWARZ, Petr VODIČKA, Radek LHOTKA, Petra POKORNÁ, Naděžda ZÍKOVÁ, Jakub ONDRÁČEK, Shubhi ARORA, Laurent POULAIN, Hartmut HERRMANN, Vladimír ŽDÍMAL
<b>14:45 – 15:00</b>	<b>ON OUR RECENT WORK IN STUDYING NEW PARTICLE FORMATION (NPF)</b> Jiří KOVÁŘÍK, Anna ŠPALOVÁ, Petr ROZTOČIL, Naděžda ZÍKOVÁ, Jaroslav SCHWARZ, Vladimír ŽDÍMAL
<b>15:00 – 15:30</b>	<b>COFFEE BREAK</b>
<b>15:30 – 16:00</b>	<b>Vyhlašení výsledků soutěže o nejlepší přednášku mladých vědců a zakončení konference – DEKATI AWARD ANNOUNCEMENT and the end of conference</b>

**SPONZOŘI - SPONSORS**



## PŘEDMLUVA

Vážené kolegyně, vážení kolegové, přátelé, rád bych vás všechny přivítal na 22. výroční konferenci České aerosolové společnosti, tentokrát v lokalitě krásných Beskyd – Čeladné. Dovolují si vás přivítat z pozice předsedy České aerosolové společnosti. Jak jistě mnozí z vás zaznamenali, byl jsem nominován na tuto pozici během loňské výroční konferenci v Kutné hoře. Mnozí z vás mě znají delší či kratší dobu a s těmi, kdo mě neznají se velmi rád seznámím. Rád bych vám všem slíbil, že se budu snažit být důstojným nástupcem dvou předchozích předsedů ČAS – Jirky Smolíka a Vládi Ždímalu. Při této příležitosti mi dovolte pář slov k oběma váženým pániům.

Jirku Smolíka zajisté mnozí z vás znají jako velmi přátelskou, vstřícnou a společenskou osobnost, s hlubokými odbornými znalostmi nejen v rámci aerosolů. Jirkovi vděčíme za mnohé - založení České aerosolové společnosti, začlenění české aerosolové vědecké obce do širšího povědomí kolegů z oboru nejen v rámci evropských pracovišť, ale i po celém světě, a mnohem více (bohužel prostor je velmi omezený, abych vyjmenoval vše). Jirka v letošním roce oslavil skvělé životním jubileum a já bych mu tímto rád popřál, i jménem České aerosolové společnosti, hodně zdraví, spokojenosti, a především neutuchající radosti ze života. Jirko, na zdraví!

Jirkův nástupce, Vláďa Ždímal, byl více než důstojným následovníkem Jirky Smolíka a to nejen na pozici předsedy České aerosolové společnosti, ale zdravotní situace mu bohužel nedovolila v této pozici dále pokračovat. Chtěl bych tedy Vláďovi touto cestou poděkovat, opět i jménem celé České aerosolové společnosti, za všechno úsilí, (Č)čas, trpělivost, odbornou erudici a dobrou náladu (i zde je prostor příliš omezený na zmínku všech nemalých zásluh), které věnoval své funkci předsedy ČAS. Vláďo, díky moc a slunce v duši!

V rámci České aerosolové společnosti, kromě změny předsedy, proběhlo v uplynulém roce několik zajímavých událostí, o kterých bych vás rád krátce informoval. Jak mnozí jistě víte z minulého shromáždění členů ČAS, Česká aerosolová společnost se podílela (i finančně) na vzniku nového aerosolového časopisu - Aerosol research. Rád bych vás o tomto časopisu více informoval během letošní členské schůze ČAS v rámci krátké prezentace. Dále jsem v souladu s předchozím plánem, také diskutovaným v rámci členské schůze ČAS, vyjádřil záměr ČAS pořádat Evropskou aerosolovou konferenci v ČR v roce 2028 (oznámeno výboru European Aerosol Assembly v průběhu shromáždění výboru EAA, EAC2023, Malaga). Členové výboru se budou touto záležitostí v dalších letech intenzivně zabývat a o všem budete samozřejmě průběžně informováni. V současné době také probíhají jednání ohledně možného spojení VK ČAS s konferencí Ovzduší, která bývala tradičně pořádaná v Brně kolegy z RECETOXu a která v podstatě již zanikla. Myslím, že by nám to všem mohlo přinést rozšíření obzorů a možnost setkání s kolegy, se kterými se běžně během VK ČAS nepotkáváme. V příštím roce tomu také bude 25 let od založení České aerosolové společnosti a myslím, že toto významné výročí bychom měli společně náležitě oslavit. V neposlední řadě bych vás také rád upozornil na plenární přednášku letošní VK ČAS, kterou přednese náš vzácný host prof. Philip Hopke. Phil je jedním ze zakladatelů receptorového modelování zdrojů znečištění (PMF) a celosvětově velmi uznávanou kapacitou v aerosolové komunitě.

Samozřejmě bych zde také rád poděkoval všem tradičním i novým sponzorům VK ČAS – ECM ECO MONITORING (TSI), Biowell (Dekati), Envitech Bohemia (Palas). Zástupci těchto firem budou během konference přítomni a někteří budou mít i příspěvky během konferenčního programu, takže budete mít více příležitostí se s nimi osobně setkat a probrat nejnovější trendy a vývoj přístrojové techniky.

Velký dík za veškerou práci s editací sborníku, která není vždy záviděná hodná, patří Lence Suchánkové.

Doufám, že jsem na nic důležitého nezapomněl (přeci jen jsem nový ;o) a budu se těšit na osobní setkání v Čeladné. Všechny náměty, podněty, výtky a pochvaly jsou vítány.

Váš

Jakub Ondráček

## PREFACE

Dear colleagues, dear friends, I would like to welcome you all to the 22nd annual conference of the Czech Aerosol Society, this time in the location of the beautiful Beskydy – Čeladná. I would like to welcome you from my position as the president of the Czech Aerosol Society. As many of you may know, I was nominated for this position during last year's annual conference in Kutná Hora. Many of you have known me for a longer or shorter time, and I would be very happy to meet those who do not know me yet. I would like to promise you that I will try to be a worthy successor to the two previous presidents of CAS – Jirka Smolík and Vladia Ždímal. Allow me to take this opportunity to say a few words about these honorable gentlemen.

Many of you would know Jirka Smolík as a very friendly, accommodating and sociable person, with deep professional knowledge, not only in the field of aerosols. We owe Jirka greatly, from- the founding of the Czech Aerosol Society, the inclusion of the Czech aerosol scientific community in the rest of the field, not only within the European space, but also throughout the world, and many more achievements (unfortunately, there is little space to include everything). This year, Jirka celebrated a wonderful life anniversary and I would like to wish him, also on behalf of the Czech Aerosol Society, good health, satisfaction and, above all, unceasing joy in life. Jirka, cheers!

Jirka's successor, Vladia Ždímal, was a more than worthy follower of Jirka Smolík, not only in the position of chairman of the Czech Aerosol Society, but unfortunately his health situation did not allow him to continue in this position. I would like to take this opportunity to thank Vladia, again on behalf of the entire Czech Aerosol Society, for all the effort, time, patience, professional dedicationand great attitude (again, the space is too limited to mention all the considerable merits) that he devoted to his position as chairman of CAS. Vladia, many thanks and sunshine in your soul!

In the framework of the Czech Aerosol Society, in addition to the change of chairman, several interesting events took place in the past year, which I would like to briefly inform you about. As many of you probably know from the last meeting of CAS members, the Czech Aerosol Society participated (also financially) in the foundation of a new aerosol journal - *Aerosol Research*. I would like to inform you more about this journal during this year's CAS members' meeting in a short presentation. Furthermore, in accordance with the previous plan, which was also discussed at the CAS members' meeting, I expressed the intention of CAS to organize the European Aerosol Conference in the Czech Republic in 2028 (announced to the European Aerosol Assembly committee during the meeting of the EAA board, EAC2023, Malaga). The members of the CAS board will deal intensively with this matter in the coming years, and you will of course be kept fully informed. Negotiations are also currently taking place regarding the possible connection of VK CAS with the Ovzduší conference, which was traditionally organized in Brno by colleagues from RECETOX, and which has now essentially disappeared. I think it could bring all of us a broadening of our horizons and the possibility of meeting colleagues that we wouldn't usually meet during VK CAS. Next year will also be the 25th anniversary of the founding of the Czech Aerosol Society, and I think we should properly celebrate this important anniversary together. Last but not least, I would also like to draw your

attention to the plenary lecture of this year's VK CAS, which will be given by our special guest Prof. Philip Hopke. Phil is one of the founders of receptor pollution source modeling (PMF) and a highly respected expert in the aerosol community worldwide.

Of course, I would also like to thank all the traditional and new sponsors of VK CAS – ECM ECO MONITORING (TSI), Biowell (Dekati), Envitech Bohemia (Palas). Representatives of these companies will be present during the conference, and some will also have contributions during the conference program, so you will have more opportunities to meet them in person and discuss the latest trends and developments in aerosol instrumentation.

A big thanks to Lenka Suchankova for all the work in the editing of the book of abstracts, which is not an enviable task.

I hope I haven't forgotten anything important (I'm new after all ;o) and I'm looking forward to meet you all in person in Čeladná. All ideas, suggestions, criticisms, and praises are welcome.

Yours,  
Jakub Ondracek

# **CHANGING PM<sub>2.5</sub> COMPOSITIONS RESULT IN CHANGING TOXICITY: EVIDENCE FROM NEW YORK STATE FROM 2005 TO 2016**

Philip K. HOPKE

Institute for a Sustainable Environment, Clarkson University, Potsdam, NY USA  
Department of Public Health Sciences, University of Rochester, Rochester, NY USA,  
phopke@clarkson.edu

Keywords: PM<sub>2.5</sub>, Source specific PM<sub>2.5</sub>, Health effects, Trends

## **INTRODUCTION**

The United States has made substantial progress in reducing ambient air pollution since the passage of the Clean Air Act Amendments of 1970. Thus, by 2005, there had been decrease from an approximate national mean PM<sub>2.5</sub> concentration of 23.28 µg/m<sup>3</sup> measured between April 1, 1979 and June 30, 1980 in the Inhalable Particulate Network (USEPA, 1981) to a 2005 national mean value of 12.865 µg/m<sup>3</sup> (USEPA, 2023). However, there were many areas out of compliance with the National Ambient Air Quality Standard for PM<sub>2.5</sub>. Thus, additional policies were implemented in the period of 2005 to 2016 that have specified improvement in liquid fuel quality, increase fuel economy for light-duty, spark-ignition vehicles, put controls on heavy-duty diesel and non-road vehicle emissions, and reduced emissions from electricity generating units (EGUs) particularly coal-fired power plants. During this same period, there have been significant economic drivers that have resulted in a substantial change in fuel use in EGUs because of the low cost of fracked natural gas. To assess these changes in emissions, air quality, and health indicators in New York State, several studies were conducted to assess trends in pollutant emissions and concentrations (Squizzato et al. 2018a), identify the major sources and their trends (Squizzato et al., 2018b; Masiol et al., 2019). These results were used to examine the changes in the associations of PM<sub>2.5</sub> and source specific PM<sub>2.5</sub> hospitalizations and emergency department visits for cardiovascular disease (Zhang et al., 2018, Rich et al., 2019).

## **EXPERIMENTAL SETUP**

The data utilized in the previously noted studies were all obtained from the U.S. Environmental Protection Agency (USEPA). They are accessible directly from the USEPA ([https://aqs.epa.gov/aqsweb/airdata/download\\_files.html#Raw](https://aqs.epa.gov/aqsweb/airdata/download_files.html#Raw)) or the Federal Land Manager Environmental Database (<http://views.cira.colostate.edu/fed/Auth/Login.aspx?ReturnUrl=%2ffed%2fQueryWizard%2fDefault.aspx>). During the period of 2005 to 2016, there were up to 63 monitoring sites across New York State operated by the New York State Department of Environmental Conservation. The focus here will be on six urban sites (Buffalo, Rochester, Albany and 3 sites in New York City) since these urban areas represent the bulk of the population of the state and provided both the PM monitoring data and the health data that supported the epidemiological studies. Data on PM<sub>2.5</sub> measured using Federal Equivalence Method (FEM) technology and PM<sub>2.5</sub> compositional data obtained from the Chemical Speciation Network (Solomon et al., 2014) were used in the original work. The health data for these studies was obtained from the New York State Department of Health Statewide Planning and Research Cooperative System (SPARCS) database.

## BACKGROUND

A number of reduction strategies have been implemented to reduce emissions from electricity generating units (EGUs) including the 1998 NO<sub>x</sub> SIP (State Implementation Plan) Call and the 2003 NO<sub>x</sub> Budget Trading Program. The SIP Call required states to undertake programs to reduce NO<sub>x</sub> emissions during the ozone season. The trading program established a cap-and-trade program to be able to meet their emission reduction goals. To further reduce interstate transport of NO<sub>x</sub> and SO<sub>2</sub>, USEPA promulgated the Clean Air Interstate Rule (CAIR) in 2005. EPA was required to replace CAIR with the Cross State Air Pollution Rule (CSAPR).

The recession of 2007-2009 reduced the demand for electricity at the same time that low-cost fracked natural gas was becoming plentiful. The low price of gas changed the economics of electricity generation such that it was more effective to build and operate new combined cycle gas turbines than to restart the coal-fired power plants after the demand for electricity returned to the prerecession level.

A second major contributor to urban PM<sub>2.5</sub> chemistry are the emissions from vehicles and transportation. In the US, the monthly production of vehicles added 750 thousand to 1.5 million to the existing fleet, most of which reside in an urban environment. Major changes in these emissions have occurred in response to extensive regulations implemented since the 1970s.

Emission limits for both light-duty and heavy-duty on-road vehicles were set as well as limits on sulfur in on-road vehicular fuels. Light-duty vehicles (max 8500 lb Gross Vehicle Weight Rating (GVWR)) include passenger vehicles, light-duty trucks, and medium-duty passenger vehicles (max. 10000 lb GVWR). These regulations were to be phased in from 2004 to 2009. For new passenger cars (LDVs) and LLDTs, Tier 2 standards phase-in begins in 2004, with full implementation in the 2007 model year. For HDLTs and MDPVs, the Tier 2 standards are phased in beginning in 2008, with full compliance in 2009.

For heavy-duty engines and related fuel, PM emission standards took effect for all new heavy-duty vehicles sold after July 1, 2007. To meet the PM emission limits required the use of catalytic regenerative particulate traps. The NO<sub>x</sub> standard was phased-in for diesel engines between 2007 and 2010. The phase-in was defined on a percent-of-sales basis: 50% from 2007 to 2009 and 100% in 2010. To avoid poisoning the catalyst in the traps, it was necessary to reduce the sulfur content in on-road diesel fuel to ultralow sulfur (<15 ppm S). As of October 1, 2006, 80% of all on-road diesel fuel was to be ultralow S with 100% attained by January 1, 2010. In 2004, emission standards were promulgated to control air pollution from nonroad diesel engines and fuel phased-in between 2008 and 2015. Beginning on July 1, 2012, New York required that all distillate oils including No. 2 oil sold within the state for any purpose be ultralow sulfur.

Large building space heatings in New York City were typically heated by burning residual (No. 6) oil. Typically, No. 2 oil was mixed 50/50 with No. 6 to produce No. 4 oil. Beginning in 2011, New York City started a phase-out of No. 6 so by 2015, only No. 4 or cleaner oils could be used. However, No. 4 oil could still contain 1500 ppm S. A 16% reduction in PM<sub>2.5</sub> between 2008 and 2014 was attributed to reductions in emissions from building heating because of the switch to cleaner fuels [Kheirbek et al., 2018].

Based on the timing of the implementation of these regulations and economic drivers, changes in the period of 2005 to 2016 were divided into three subperiods; Before (2005-2007) that represents time prior to or early in the implementation of the regulations; During (2008 to 2013) when many of the regulations were being implemented; and After

(2014 to 2016) when most of the required changes had been made. Differences in concentrations, source contributions, and health effects were assessed for each subperiod. The differences appeared in net reductions of SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, VOCs, and PM (including composition) emissions.

## RESULTS AND CONCLUSIONS

Squizzato et al. (2018a) examined the monotonic trends in PM<sub>2.5</sub> concentrations from 2005 to 2016 using Thiel-Sen slopes. The slope and related confidence intervals for the whole year and seasonal trends demonstrated substantial reductions in PM<sub>2.5</sub> at all 6 New York State sites in the range of 3 to 4% per year.

Squizzato et al. (2018b) found 6 sources at all the urban sites. These sources were: secondary sulfate (SS), secondary nitrate (SN), gasoline emissions (GAS), diesel emissions (DIE), biomass burning (BB), and road dust (RD). Road salt was found in each of the upstate sites (Buffalo, Rochester, and Albany) where the roads need to be cleared of the substantial winter snowfalls. In New York City (NYC), 3 additional sources were resolved: fresh sea salt (FSS), aged sea salt (AGS), and residual oil (RO). In Buffalo, an unknown “industrial” source was found. The temporal patterns (seasonal, monthly, and day of week) were discussed in detail by Squizzato et al. (2018b).

To examine the differences among the 3 defined periods (Before, During, and After), the distributions of the source contributions were compared among them. Fig. 1 shows the distributions for SS, SN, GAS, and DIE. A Kruskal Wallis ANOVA on ranks was used to compare the distributions across the 3 periods and the results are provided in the figure.

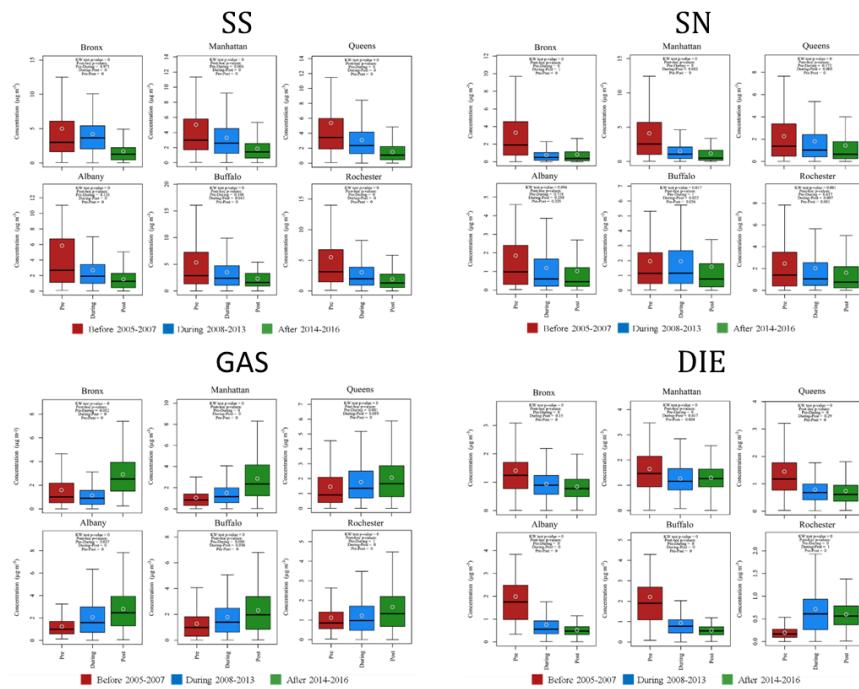


Fig. 1: Box and whisker plots for SS, SN, GAS, and DIE for each of the 3 periods.

the remaining PM<sub>2.5</sub> concentrations.

The excess rates of hospitalizations for cardiovascular diseases (CVD) (Total CVD, arrhythmias, cerebrovascular disease, ischemic stroke, chronic rheumatic heart disease, congestive heart failure, hypertension, ischemic heart disease, myocardial infarctions, and pulmonary embolisms) were estimated for the whole 12-year period and for the three

In general, the source-specific concentrations for all of the sources were the highest during the Before period with decreasing trends in the following periods. GAS is a notable exception where there is an increasing trend across the 3 periods with a substantial increase in the After period. Large decreases in SS and SN with the increases in GAS and a relatively smaller decline in diesel means that vehicular emissions-related PM<sub>2.5</sub> represented an increasing fraction of

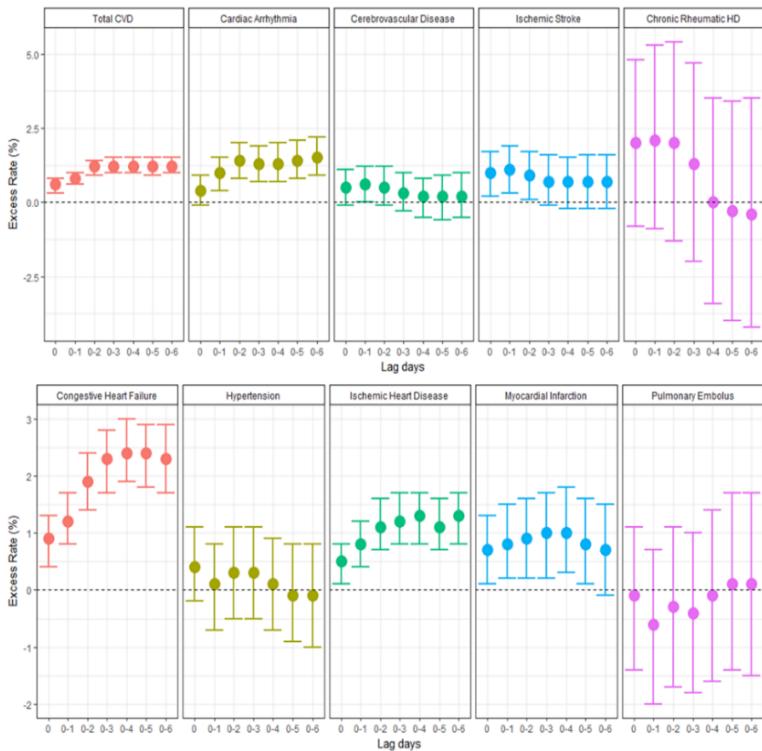


Fig. 2: Excess rates (%) for cardiovascular hospitalizations per interquartile range of  $\text{PM}_{2.5}$  over the whole study period.

several significant shifts in the lag-day patterns as well as the magnitude of the effects. There is a particular increase in the excess rates per IQR for Total CVD, ischemic heart disease, and myocardial infarctions. To further explore the changes in inferred toxicity per IQR  $\text{PM}_{2.5}$  mass among the periods, source specific  $\text{PM}_{2.5}$  associations with hospitalizations for the various cardiovascular outcomes were determined. Because samples are collected on only every 3rd or every 6th day, lag days here can only represent the average of day 0 and day 3 (0-3) or days 0, 3, and 6 (0-6). Fig. 4 shows the results for selected source types where statistically significant excess rates have been observed.

GAS was the source type most strongly associated with arrhythmias and less strongly with ischemic stroke and myocardial infarctions and GAS was the only source that increased significantly in the After period. DIE also was strongly associated as are RO and RD and at most sites did not change in concentration across the study period. There were no observable associations with SS and SN was only associated with myocardial infarctions. BB had a significant protective effect on ischemic heart disease. The reason for such an association is unclear except that it may reflect personal behaviors that keep the individuals away from exposure sources.

The reductions in sulfate and nitrate measured in the  $\text{PM}_{2.5}$  closely followed the reductions in emissions of  $\text{SO}_2$  and  $\text{NO}_x$ , respectively. The precursor gases react more quickly with hydroxyl radicals than with organic species so the reductions in  $\text{SO}_2$  and  $\text{NO}_x$  would allow more reactions with VOCs and IVOCs to produce additional SOA as was observed between the During and After periods. Primary organic carbon declined across the period, but SOA declined from Before to During and then rose in the After period. It is likely that some of the SOA attributed to the Before period may have been oxidized primary organic carbon (OPOC) as noted by Robinson et al. (2007). Li et al. (2019) found

subperiods. These results are based on a total of 1,922,918 cardiovascular hospital admissions during the study period. These whole period results for lag days from 0 to 0-6 are presented in Fig. 2. There are statistically significant associations for Total CVD, arrhythmias, ischemic stroke, congestive heart failure, ischemic heart disease, and myocardial infarctions.

The excess rates (%) associated with interquartile range (IQR) increases in  $\text{PM}_{2.5}$  for the cardiovascular diseases among the three periods are shown in Fig. 3 for the outcomes that had significant values over the whole period. There are

significant water-soluble and humic-like organic carbon (HULIS) emitted from wood combustion in Chinese residential stoves particularly in the start-up and burn-out phases of the burn cycle. Thus, SOA-like materials can be directly emitted or formed through the reaction of oxidants with the primary organic aerosol constituents. These substances

would include reactive oxygen species such as peroxy and alkoxy radicals and peroxides [Hopke, 2015].

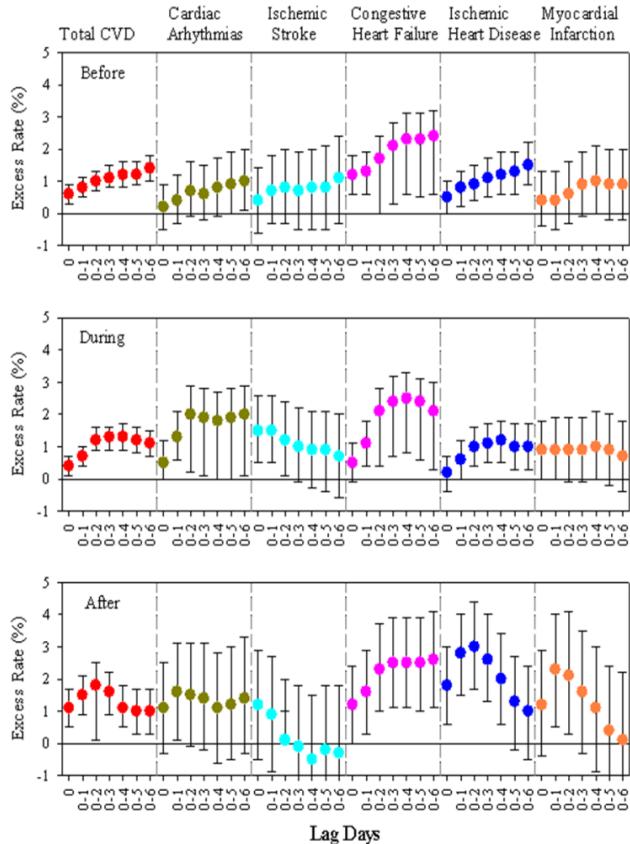


Fig. 3: Plot of excess rates (%) for an increase in the IQR for each of the cardiovascular outcomes in the Before (top), During (middle) and After (bottom) periods.

to increases in SOA and related atmospheric ROS. The higher content of exogenous and endogenous ROS associated with the PM<sub>2.5</sub> in the most recent period could be the cause of the increased per unit mass toxicity of the remaining PM<sub>2.5</sub>.

The effects of the various Federal regulations along with the fuel shift in electricity generation operations to natural gas driven by economic considerations has substantially reduced PM<sub>2.5</sub> concentrations across New York State with concomitant reductions in ED visits and hospitalizations for cardiovascular diseases. However, there appear to be some unintended consequences of the shift in light duty engine technology from PFI to GDI engines when coupled with the reformulation of gasoline to reduce its benzene content. This combination may have increased the potential emission of IVOCs which with the increased availability of oxidants that were not used to oxidize NO<sub>x</sub> and SO<sub>2</sub> led to increases in SOA and related atmospheric ROS. The higher content of exogenous and endogenous ROS associated with the PM<sub>2.5</sub> in the most recent period could be the cause of the increased per unit mass toxicity of the remaining PM<sub>2.5</sub>.

## ACKNOWLEDGEMENT

This work was funded by the New York State Energy Research and Development Authority under agreements 59800, 59802, and 100412.

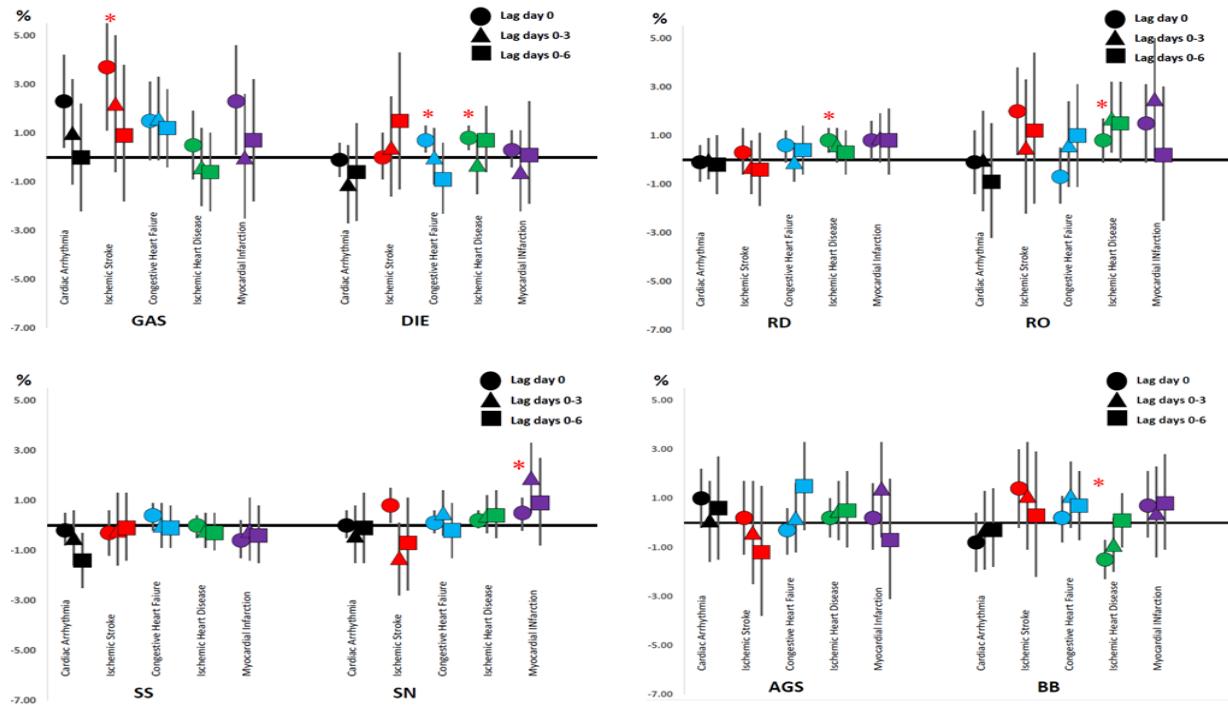


Fig. 4: Excess rates for various cardiovascular diseases associated with the IQR increases in source specific PM<sub>2.5</sub> concentrations. “\*” indicates statistical significance at  $p < 0.016$ .

## REFERENCES

- Hopke, P.K., Chapter 1: reactive ambient particles. In: Nadadur, S.S., Hollingsworth, J.W. (Eds.), Air Pollution and Health Effects, Molecular and Integrative Toxicology, Springer-Verlag, London, pp. 1–24, (2015).
- Kheirbek, I., Haney, J., Douglas, S., Ito, K., Caputo Jr., S., Matte, T., The public health benefits of reducing fine particulate matter through conversion to cleaner heating fuels in New York City, *Environ. Sci. Technol.*, 48, 13573–13582, (2014).
- Li, X., Han, J., Hopke, P.K., Hu, J., Shu, Q., Chang, Q., Ying, Q., Quantifying primary and secondary humic like substances in urban aerosol based on emission source characterization and a source-oriented air quality model, *Atmos. Chem. Phys.*, 19, 2327–2341, (2019).
- Masiol, M., Squizzato, S., Rich, D.Q., Hopke, P.K., Long-term trends (2005–2016) of source apportioned PM<sub>2.5</sub> across New York State, *Atmos. Environ.*, 201, 110–120, (2019).
- Rich, D.Q., Zhang, W., Shao, L., Squizzato, S., et al., Triggering of cardiovascular hospital admissions by source-specific fine particle concentrations in urban centers of New York State, *Environ. Int.*, 126, 387–394, (2019).
- Robinson, A.L., Donahue, N.M., Shrivastava, M., Weitkamp, E.A., Sage, A.M., Grieshop, A.P., Lane, T.E., Pierce, J.R., Pandis, S.N., Rethinking Organic Aerosol: Semivolatile Emissions and Photochemical Aging, *Science*, 315, 1259–1262, (2007).
- Solomon, P.A., Crumpler, D., Flanagan, J.B., Jayanty, R.K.M., Rickman, E.E., McDade, C.E., U.S. National PM<sub>2.5</sub> chemical speciation monitoring networks – CSN and IMPROVE: description of networks, *J. Air Waste Manag. Assoc.*, 64, 1410–1438, (2014).
- Squizzato, S., Masiol, M., Rich, D.Q., Hopke, P.K., PM<sub>2.5</sub> and gaseous pollutants in New York state during 2005–2016: spatial variability, temporal trends, and economic influences, *Atmos. Environ.*, 183, 209–224, (2018a).
- Squizzato, S., Masiol, M., Rich, D.Q., Hopke, P.K., A long-term source apportionment of PM<sub>2.5</sub> in New York State during 2005–2016, *Atmos. Environ.*, 192, 35–47, (2018b).
- U.S. Environmental Protection Agency (US EPA), Inhalable Particulate Network Annual Report: Operation and Data Summary (Mass Concentrations Only); April 1979–June 1980, Report No. EPA-600/4-81-037. 265 pp., (1981).
- U.S. Environmental Protection Agency (US EPA), Particulate Matter (PM<sub>2.5</sub>) Trends, <https://www.epa.gov/air-trends/particulate-matter-pm25-trends>, (2023).
- Zhang, W., Lin, S., Hopke, P.K., et al., Triggering of cardiovascular hospital admissions by fine particle concentrations in New York State: before, during, and after implementation of multiple environmental policies and a recession, *Environ. Pollut.*, 242, 1404–1416, (2018).

## INTRODUCTION TO PRAGUE AEROSOL CALIBRATION CENTER

Jakub ONDRÁČEK, Petr ROZTOČIL

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

Keywords: Calibration laboratory, ACTRIS, CPC, MPSS, APSS

### INTRODUCTION

Prague Aerosol Calibration Center (PACC) is a node of Central Facility for Aerosol In-Situ measurements CAIS-ECAC (Centre for Aerosol In-Situ - European Centre for Aerosol Calibration and Characterisation) of a pan-European research infrastructure called ACTRIS ERIC (Aerosols, Clouds and Trace gases Research Infrastructure). ACTRIS ERIC is associating research performing organizations all over Europe, concentrating on high-quality observations of different atmospheric variables and processes. Main goal of ACTRIS large research infrastructure is to provide high-quality open-access data on aerosols, clouds and trace gases. ACTRIS also creates a platform for researchers to combine their efforts to tackle the most important challenges related to different fields of science (e.g. air quality, health, climate change). The ACTRIS community currently comprises over 100 research performing institutions and organisations from 22 European countries.

The ACTRIS data are measured and provided to central database by ACTRIS National Facilities (NF), which are in other words the observational (ground-based measurement stations) or exploratory platforms (mobile labs, UAVs, experimental chambers) operated by the research performing organizations. ACTRIS NFs are supported by ACTRIS Central Facilities (CF), which provide the operational support to the NFs, QA/QC measures, SOPs, calibration services, as well as services to ACTRIS and non-ACTRIS users (including instrument manufacturers and authorities on national and international levels).

The PACC is a newly built calibration laboratory within ACTRIS CAIS-ECAC CF. The PACC is equipped with state-of-the-art aerosol instrumentation and currently offers calibration/validation of Condensation Particle Counters (CPC), Mobility Particle Sizer Spectrometers (MPSS) and Aerodynamic Particle Sizer Spectrometers (APSS). The services of the PACC will be expanded in the near future to offer calibration/verification of instruments measuring optical properties of aerosol particles. Furthermore, the PACC is capable of performing characterization of size-resolved penetration of aerosol particles through various parts of aerosol sampling lines (such as membrane dryers, flow splitters, etc.). The PACC is closely linked and harmonized with the World Calibration Centre for Aerosol Physics (WCCAP, TROPOS, IfT, Leipzig). Regular intercomparisons between the two calibration centers are performed in order to assure high quality calibration/verification services. The PACC is offering also hands-on training for ACTRIS NF operators and technicians, consultancy and knowledge transfer to ACTRIS and non-ACTRIS users from academic and commercial sector.

### CALIBRATION SET-UPS

The state-of-the-art calibration set-up includes three separate calibration lines for CPC, MPSS and APSS calibration/validation. On top of the calibration lines, the PACC is

also equipped with flexible set-up for characterization of size-resolved aerosol particle losses in various parts of sampling lines.

The calibration setup for CPC counting efficiency and concentration linearity response (see Fig. 1) is based on a two-furnace design using silver as a source of well-defined spherical reference aerosol particles. The polydisperse aerosol is then transported to the reference electrostatic classifier which enables the precise selection of the monodisperse fraction of the reference aerosol. The monodisperse aerosol is then diluted and distributed to the reference CPC and reference aerosol electrometer (the primary standard) and the candidate CPCs. The whole set-up complies with the ISO 27891 standard.

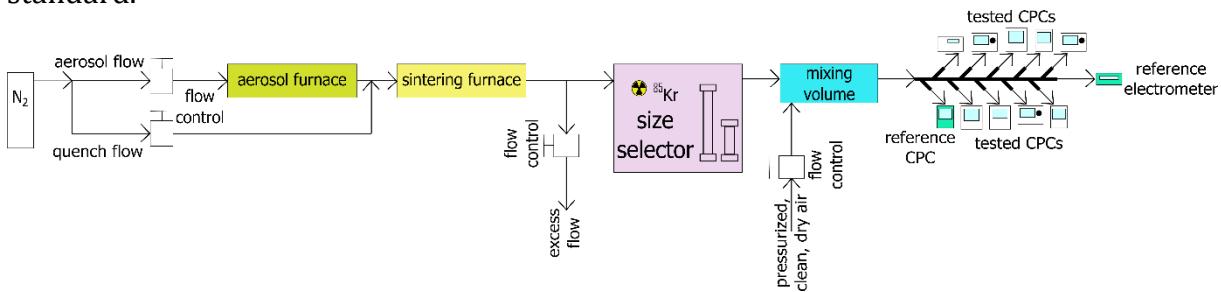


Fig. 1: CPC calibration set-up.

The MPSS validation set-up (see Fig. 2) enables the sampling of atmospheric aerosols or well-defined standard aerosol particles (such as NIST polystyrene Latex spheres), assures smooth size distribution in well-mixed homogenization volume and

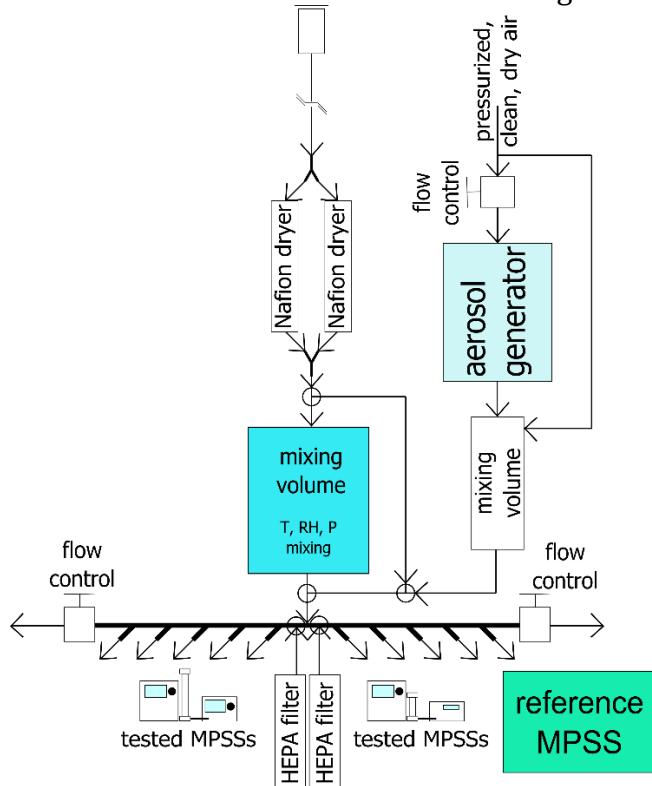


Fig. 2: MPSS calibration set-up.

distributes them correctly to MPSS validation candidates as well as to the ACTRIS reference MPSS. The validation set-up follows CEN/TS 17434 standard.

The APSS verification set-up (see Fig. 3) includes aerosol generators for the production of well-defined supermicron aerosol particles, followed by an electrostatic classifier with “large” DMA. The distribution of the representative sample to the APSS verification candidates and the reference instrument is secured by means of mixing volume and proper isokinetic subsampling.

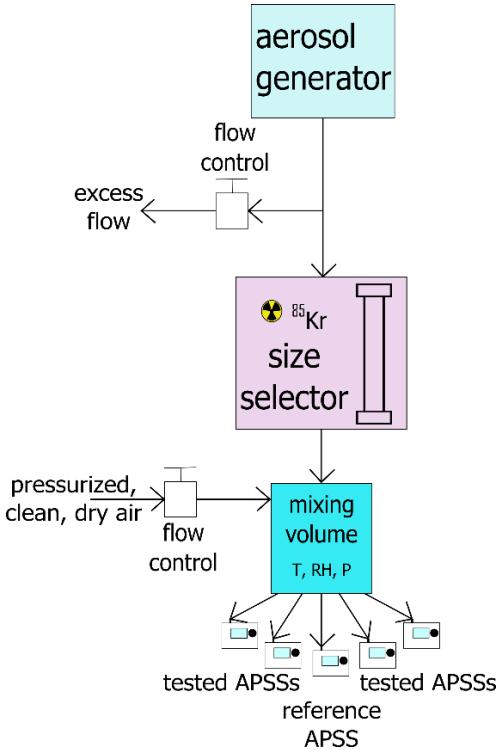


Fig. 3: APSS calibration set-up.

The set-up for characterization of size resolved aerosol particle losses (see Fig. 4) allows to select any flowrate in the range 2-100 l/min and the size of challenging aerosol particles in the size range 20-400 nm. The challenging aerosol is generated by aerosol generator, then it is dried in the diffusion drier containing silica-gel and after that the Boltzmann charge distribution on aerosol particles is achieved by passing through a neutralizer with  $^{85}\text{Kr}$  and then the treated aerosol continues into an electrostatic classifier (Electrostatic Classifier, EC Goliath, Research Workshop of ICPF CAS). The monodisperse fraction of the generated aerosol, selected in the classifier by corresponding voltage on the inner electrode, is diluted in the mixing volume so, that the required flow rate through the tested part is reached. The number concentration of aerosol particles of given size is determined at the same time upstream and downstream the tested part of sampling line by two CPCs.

The position of the two CPCs is alternated for every selected size of the particles using the pair of electromagnetic valves. The valve switching allows avoiding any errors in measurement due to possible differences in the measurement of both counters. The pressure drop across the tested part of the aerosol sampling line is monitored during the whole measurement.

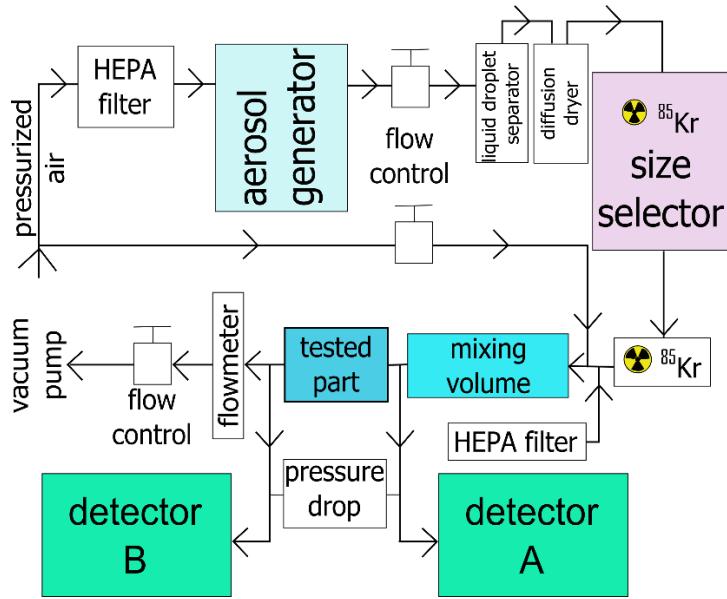


Fig. 4: Set-up for characterization of size-resolved particle losses.

## RESULTS AND CONCLUSIONS

In general, the PACC offers a range of services, from calibration and consulting to methodology and technical development. Furthermore, the PACC has the capacity to organize and perform training for microphysical (including optical in the near future) aerosol in-situ instrumentation. The equipment at the PACC is fully in-line with the state-of-the-art aerosol instrumentation (starting from various aerosol generators for well-defined nanoparticles, reference instruments, and newly designed calibration lines) and the laboratory space is flexible for various types of instrument calibration/verification/intercomparison or testing of newly developed, cutting-edge equipment.

## ACKNOWLEDGEMENT

The PACC is supported by the ACTRIS Large Research Infrastructure - Participation of the Czech Republic (ACTRIS-CZ - LM2023030) - Ministry of Education, Youth and Sports of the Czech Republic and by the European Commission under the Horizon 2020 – Research and Innovation Framework Programme, (ACTRIS IMP - H2020-INFRADEV-2019-2), Grant Agreement no.: 871115.

## REFERENCES

- CEN/TS 17434:2020-Ambient air-Determination of the particle number size distribution of atmospheric aerosol using Mobility Particle Size Spectrometer (MPSS).
- ISO 27891:2015 - Aerosol particle number concentration – Calibration of condensation particle counters.

# VLIV SUCHA NA KONCENTRACE PM V ČESKÉ REPUBLICE

Adéla HOLUBOVÁ ŠMEJKALOVÁ, Jáchym BRZEZINA

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

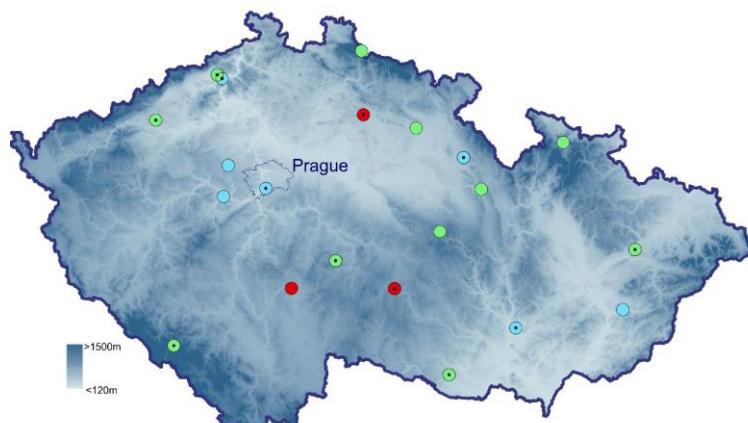
Klíčová slova: Znečištění ovzduší, Sucho, PM, Eroze půdy

## SUMMARY

This work focuses on the effect of drought and PM concentrations at different types of air quality monitoring stations (rural, suburban, urban) in the Czech Republic. The data used covers a 10-year period from 2010 through 2019, looking only at data from the vegetation season (Apr-Sep). Correlation between dry/wet days and PM concentrations, the effect of other meteorological variables such as wind speed, air and soil temperature and soil moisture were studied.

## ÚVOD

Zvýšená frekvence výskytů vln veder a sucha jsou v posledních letech spojovány se změnou klimatu. Nárůst počtu těchto událostí může ovlivnit i kvalitu ovzduší například zvýšením koncentrací prachu v ovzduší či zvýšením koncentrací troposférického ozonu. Tato práce se zaměřuje na vliv sucha na koncentrace částic PM<sub>10</sub> a PM<sub>2,5</sub> v České republice, pro odstranění vlivu vytápění bylo hodnoceno pouze vegetační období.



Obr. 1: Poloha vybraných stanic s měřením koncentrací PM<sub>10</sub>. Státní síť imisního monitoringu. Zelené body označují venkovské stanice, modré předměstské a červené městské stanice. Stanice, kde probíhá sledování i koncentrací PM<sub>2,5</sub> jsou označeny černým středovým bodem.

## METODY MĚŘENÍ

V České republice je provozována síť stanic měřící kvalitu ovzduší v rámci Státní sítě imisního monitoringu Českého hydrometeorologického ústavu. Pro účely této studie byly vybrány stanice, které disponují časovou řadou koncentrací PM<sub>10</sub> a PM<sub>2,5</sub> v letech 2010–2019. Výběr stanic byl zúžen na stanice, které mají ve svém okolí maximálně 200 m vzdálenou meteorologickou stanicí s měřením srážek. Tyto kritéria splňovalo 21 stanic

(Obr. 1). Měřené období bylo rozděleno na epizody sucha a epizody s deštěm, kdy kritériem pro epizodu sucha bylo 5 po sobě jdoucích dní, kdy nebyl překročen úhrn srážek v jednotlivých dnech 0,2 mm.

## VÝSLEDKY, DISKUSE, ZÁVĚRY

Výsledky prokázaly nárůst koncentrací PM<sub>10</sub> v rozmezí od 26,7 do 46,7 % během suché periody v porovnání s koncentracemi měřenými v obdobích se srážkou. Dalším faktorem působící na koncentrace PM je vegetační kryt, který částečně kompenzoval vliv sucha. Nejnižší rozdíly koncentrací PM mezi suchou a vlhkou periodou byly měřeny v červenci oproti nejvyšším hodnotám v srpnu, kdy vrcholí sklizeň (Tab. 1).

Potvrdil se vliv teploty a vlhkosti půdy na koncentrace PM. Hodnotným výsledkem je zjištění, že nepříznivé podmínky pro erozi či respuspenzi působí půda s vlhkostí nad 36 % i v případech, že její teplota přesahuje 20 °C.

Tab.1: Mediánové koncentrace PM<sub>10</sub> v červenci a srpnu na venkovských, předměstských a městských stanicích v letech 2010–2019.

Typ stanice	Koncentrace PM <sub>10</sub> červenec [ $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ]		Koncentrace PM <sub>10</sub> srpen [ $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ]	
	suchá perioda	vlhká perioda	suchá perioda	vlhká perioda
venkovská	18,9	15,5	23,9	15,2
předměstská	20,5	16,4	27,2	16,6
městská	20,7	17,8	25,5	18,2

## PODĚKOVÁNÍ

Autoři práce děkují za podporu Českému hydrometeorologickému ústavu, který studii podpořil v rámci Dlouhodobé koncepce rozvoje výzkumné organizace na období 2018–2022.

## LITERATURA

Holubová Šmejkalová, A., Brzezina, J. The Effect of Drought on PM Concentrations in the Czech Republic. *Aerosol and Air Quality Research*, 2022, 22.10: 220130.

## (NE)ZÁVISLOST AKTIVACE AEROSOLU NA POZICI V OBLAKU

Naděžda ZÍKOVÁ<sup>1</sup>, Petra POKORNÁ<sup>1</sup>, Pavel SEDLÁK<sup>2</sup>, Zbyněk SOKOL<sup>2</sup>, Vladimír ŽDÍMAL<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Ústav chemických procesů, AV ČR, Praha, Česká republika, zikova@icpf.cas.cz

<sup>2</sup>Oddělení meteorologie, Ústav fyziky atmosféry AV ČR, Praha, Česká republika

Klíčová slova: Atmosférické aerosoly, Aktivace, Základna oblačnosti

### SUMMARY

Five in situ campaigns focused on aerosol-cloud interactions were conducted at Mount Milešovka in the Czech Republic to gain more insight into aerosol activation and its dependence on meteorological parameters, mainly vertical air velocity and position within the cloud. The activated fraction was calculated from the difference of concentrations measured behind the whole air inlet and the PM<sub>2.5</sub> inlet. The liquid water content (LWC) was calculated from visibility, cloud base position was estimated from ceilometer data. Vertical air velocity was estimated from cloud radar. No strong dependence was found between visibility and vertical velocity, suggesting that the clouds at the station are mostly of advection or inversion origin. Both visibility and LWC depend on the position within the cloud, with the highest LWC values found when the station was between 100 and 400 m above the cloud base, independently of the actual value.

### ÚVOD

V šesté hodnotící zprávě IPCC byla nejvyšší hodnota aerosolového forcingu připsána interakci mezi atmosférickým aerosolem (AA) a oblačností (Arias et al., 2021). Pro jeho lepší popis a budoucí odhad byla zkoumána závislost aktivace AA na meteorologických veličinách a jevech.

### METODY

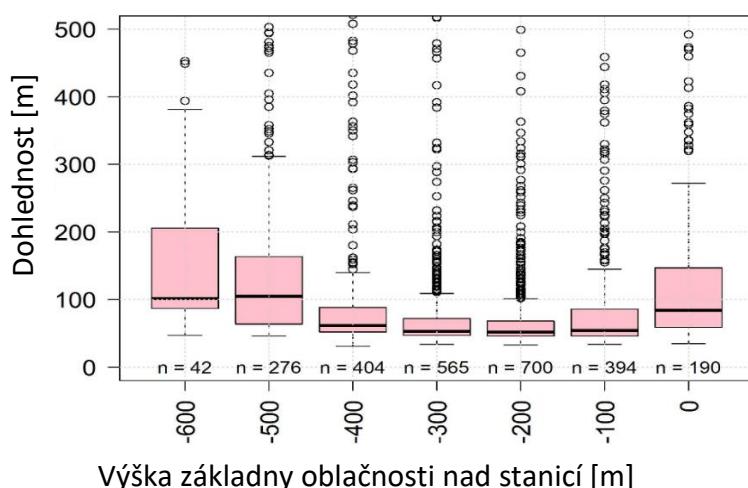
Pět in situ kampaní zaměřených na velikostně rozdělenou aktivaci aerosolu při mlze, mrznoucí mlze a dešti s mlhou a její závislost na vertikální rychlosti vzduchu a poloze v oblaku proběhlo na hoře Milešovka (50,55 N, 13,93 E, 830 m n. m.) v jarních a podzimních měsících let 2018 až 2020. Aktivovaný AA byl vypočítán z rozdílu koncentrací naměřených spektrometry SMPS a APS za whole air inletem (WAI) a PM<sub>2.5</sub> hlavou (Zíková a kol., 2020, 2021). Obsah kapalné vody (LWC) byl vypočítán z dohlednosti (Fišák a kol., 2006), poloha základny oblaků byla odhadnuta z ceilometru (CL51, Vaisala, Finsko). Byla použita data z ceilometrů na Milešovce a v Kopistech (50,54 N, 13,62 E, 240 m n. m.), které se nachází 20 km západně a 590 výškových metrů níže od Milešovky. Ceilometr v Kopistech byl použit k odhadu výšky základny oblaku v případě, kdy byla Milešovka zahalena do oblačnosti a data ceilometru z Milešovky nebyla použitelná.

Vertikální rychlosť vzduchu byla odvozena z vertikálně orientovaného oblačného radaru (MIRA35C, METEK, Německo) umístěného na vrcholu Milešovky. Nejnižší dostupný radarový gate však byl 200 m nad vrcholem Milešovky, takže jde jen o odhad podmínek přímo v místě měření.

## VÝSLEDKY, DISKUSE, ZÁVĚRY

Jak dohlednost, tak LWC se silně liší v závislosti na poloze nad základnou oblačnosti, přestože se nezvyšují "téměř lineárně s výškou nad základnou oblaku, dosahujíce maxima přibližně ve 80–90 % tloušťky oblaku" (Acker a kol., 2002), jak tomu je u oblačnosti vzniklé adiabatickým ochlazováním. Nejvyšší hodnoty LWC i dohlednosti byly pozorovány, když byla stanice mezi 100 a 400 m nad základnou oblaku (Obr. 1), nezávisle na aktuální výšce nad základnou. Aktivace je tedy způsobena izobarickým ochlazováním, nikoli adiabatickým.

Nebyla zjištěna závislost mezi dohledností a vertikální rychlosťí, což potvrzuje, že oblačnost na stanici je převážně původu advekčního nebo inverzního, a naopak není spojena s orografickými pohyby. Pokud updraft dosáhne rychlostí přes 1 m/s, je dohlednost na stanici často větší než 1000 m.



Obr. 1: Závislost dohlednosti na poloze nad základnou oblačnosti.

## PODĚKOVÁNÍ

Příspěvek vznikl za finanční podpory GAČR v rámci projektu P209/18/15065Y a MŠMT v rámci projektu ACTRIS-CZ-RI LM2023030 a projektu ACTRIS IMP H2020-INFRADEV-2019-2), Grant č.: 871115.

## LITERATURA

- Acker, K. a kol., Case study of cloud physical and chemical processes in low clouds at Mt. Brocken, *Atmospheric Research*, 64(1–4), 41–51, (2002).
- Arias, P. A., ...Zickfeld, K. Technical Summary. In V. Masson-Delmotte, ... , B. Zhou (Eds.), Climate Change 2021: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Sixth Assessment Report of the IPCC. Cambridge University Press ,(2021).
- Fišák, J., Řezáčová, D., Mattanen, J., Calculated and measured values of liquid water content in clean and polluted environments, *Studia Geophysica et Geodaetica*, 50(1), 121–130, (2006).
- Zíková, N. a kol., Variability in activation properties in relation to meteorological phenomena, *Journal of Hydrometeorology*, 22(10), 2565–2579, (2021).
- Zíková, N. a kol., Activation of atmospheric aerosols in fog and low clouds, *Atmospheric Environment*, 230(April), 117490, (2020).

# **PROCESSING OF THE DATA MEASURED WITH CLOUD CONDENSATION NUCLEI COUNTER IN YEAR 2020 FOR SUBMISSION TO EBAS DATABASE**

Pavel MORAVEC, Tomáš JINDRA, Zdeněk WAGNER, Vladimír ŽDÍMAL

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

**Keywords:** Atmospheric aerosols, CCNC, Cloud condensation nuclei concentrations

## **INTRODUCTION**

Aerosol particles in the atmosphere that allow water vapor to condense and form cloud droplets are called Cloud Condensation Nuclei (CCN). Elevated concentrations of CCN tend to increase the concentration and decrease the size of cloud droplets. This can lead to suppression of precipitation in shallow and short-lived clouds and to greater convective overturning and more precipitation in deep convective clouds, Rose et al. (2010). The response of cloud properties and precipitation processes to increasing anthropogenic aerosol concentrations represents one of the largest uncertainties in the current understanding of climate change. One of the fundamental challenges is to determine the ability of aerosol particles to act as CCN under relevant atmospheric conditions. Knowledge of the spatial and temporal distribution in the atmosphere is essential to incorporate the effects of CCN into meteorological models of all scales, Huang et al. (2007). Long-term CCN measurements are performed at aerosol monitoring sites such as those forming ACTRIS (Aerosols, Clouds, and Trace Gases Research Infrastructure) network. Measured data are then submitted to the EBAS database, where they are available for the other ACTRIS researchers. In this paper, we present our experience with the processing of the data measured with CCNC for submission to the EBAS database. The data prepared for submission to EBAS from year 2020 are also presented.

## **EXPERIMENTAL SETUP**

The instrument we are using for the CCN concentration measurements is a Dual Column Cloud Condensation Nuclei Counter (CCN-200) purchased from Droplet Measurements Technologies, USA. The DMT CCNC operates on the principle that heat conduction in the air is slower than molecular diffusion of water vapor (Roberts and Nenes, 2005). The CCNC operates by maintaining a positive temperature difference between the bottom and top of the column. Inside the column, the supersaturated water vapor condition is caused by diffusion of water vapor from the warm, moist column wall toward the centerline, at faster rate than heat. The CCN-200 counter allows making two simultaneous measurements of CCN concentrations, which offers interesting possibilities:

- measurement at different combinations of supersaturations (SSs) in each column, so that data for more SSs can be collected during one measurement cycle,
- polydisperse measurement of CCN in one column and monodisperse measurement in the other,
- measurements of CCN concentrations from different locations in each column.

Until now, we mostly used the same SSs in both columns during the measurement cycle. CCNC data are to be submitted to EBAS at three levels. In this work we processed the data

for submission as level zero (EBAS Data Submission Manual). However, the data collected by CCNC contain a lot of ballast that is unusable for scientific purposes. Therefore, it is necessary to cure the data before submission. CCN-200 collects approximately a hundred items of data each second. They consist of time, CCN concentration, particle size distribution, and a number of parameters describing the state of the instrument: temperatures, flow rates, voltages etc. One measuring cycle consists of 5 or 6 SSs. Measurement at each SS consists of a transition period when parameters of the instrument, mainly temperatures, stabilize, which should be followed by a sufficiently long period of measurement with stable parameters of the CCNC. The data from those steady state periods have to be averaged. An example of processing of CCN concentration is shown in Fig. 1 for three hours of measurement, 60 minutes long measuring cycle and 5 SSs per cycle.

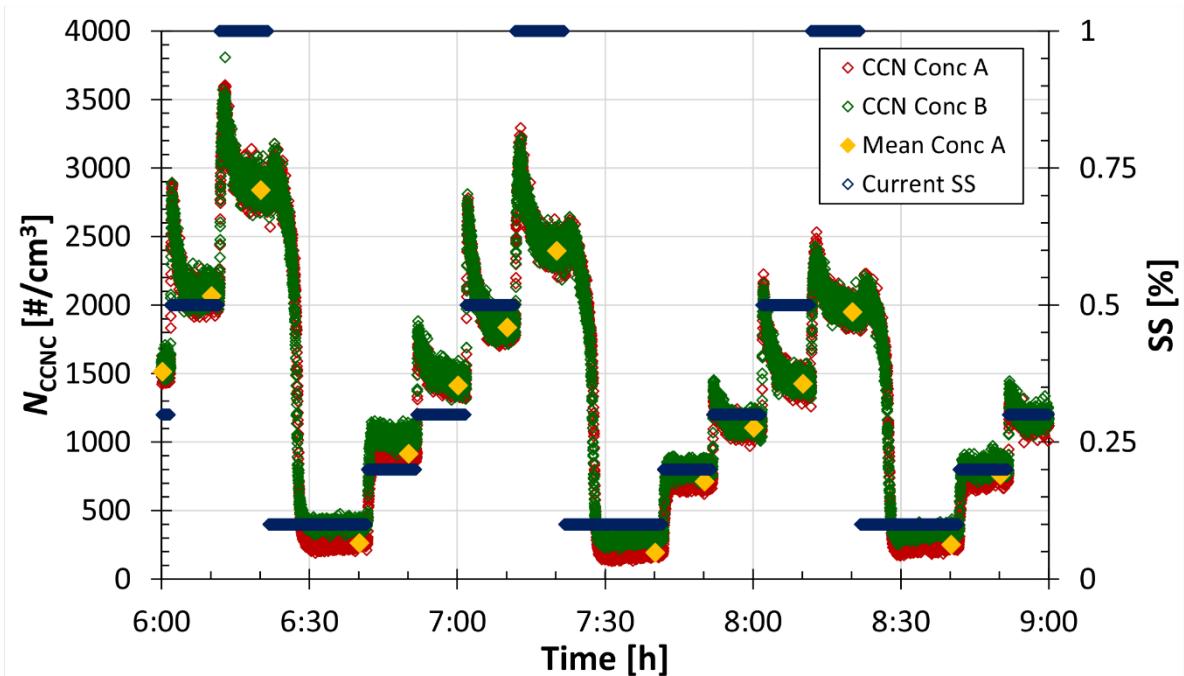


Fig. 1: Time dependencies of CCN concentrations and SSs during three measuring cycles, 10.9.2020.

Tab. 1: SS settings of measurement cycles in 2020. No 1 - period from 1.1. to 26. 2. 2020, No. 2 - period from 24. 6. to 21. 9. 2020, No. 3 - period from 21. 9. to 14. 10. 2020.

No. 1	SS [%]	0.1	0.15	0.2	0.3	0.5	1
No. 2	Time [min]	10	6	6	7	8	8
No. 3	SS [%]	0.1	0.2	0.3	0.5	1	
	Time [min]	20	10	10	10	10	
	SSA [%]	0.15	0.2	0.25	0.5	0.7	
	SSB [%]	0.1	0.2	0.3	0.5	1	
	Time [min]	20	10	10	10	10	

For averaging we selected last three minutes of measurement for each SS. Resulting average values of CCN Conc A show yellow points and we can see that this procedure reduced 10800 values of Conc A on 15. Consequently, 10800 rows with 100 items of data each was reduced to 15.

## RESULTS AND CONCLUSIONS

In 2020, measurements were carried out using three variants of measuring cycle with parameters specified in Tab. 1. In the first period from 1.1. to 25.2.2020, we used 45 min measuring cycle with 6 SSs. The processed data from this period are shown in Fig. 2. Three months long gap between time periods 1 and 2 was caused by taking part on Calibration and comparison workshop at TROPOS, Leipzig and, predominantly by COVID-19 restrictions.

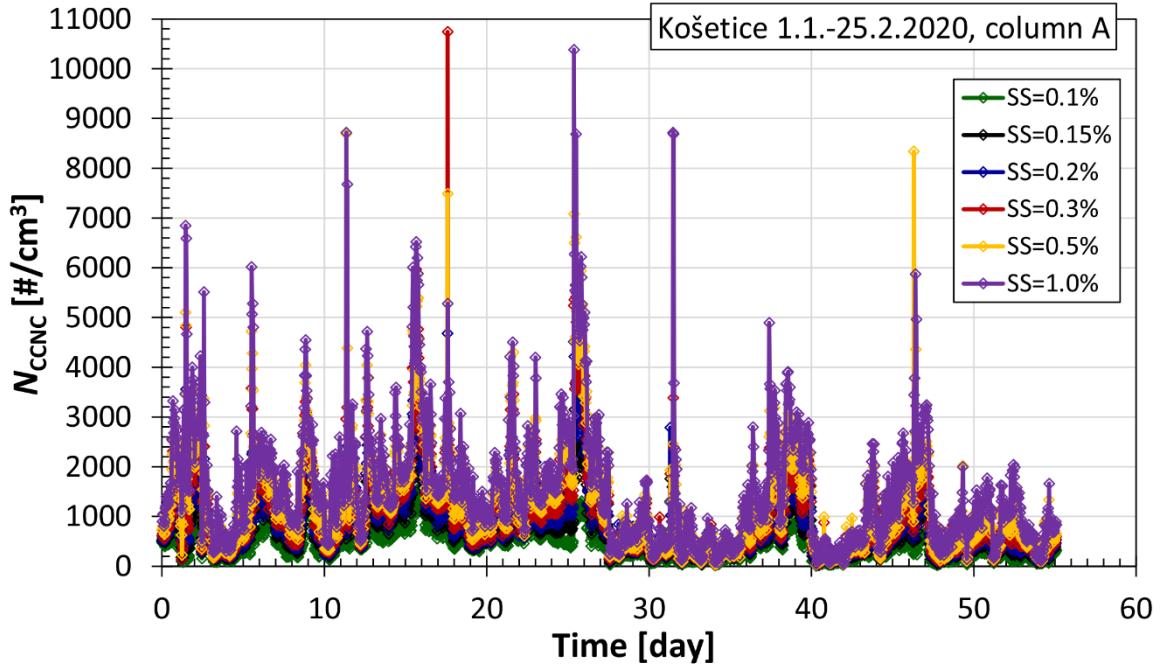


Fig. 2: Averaged values of CCN concentrations for 6 SSs and time period 1 in Tab. 1.

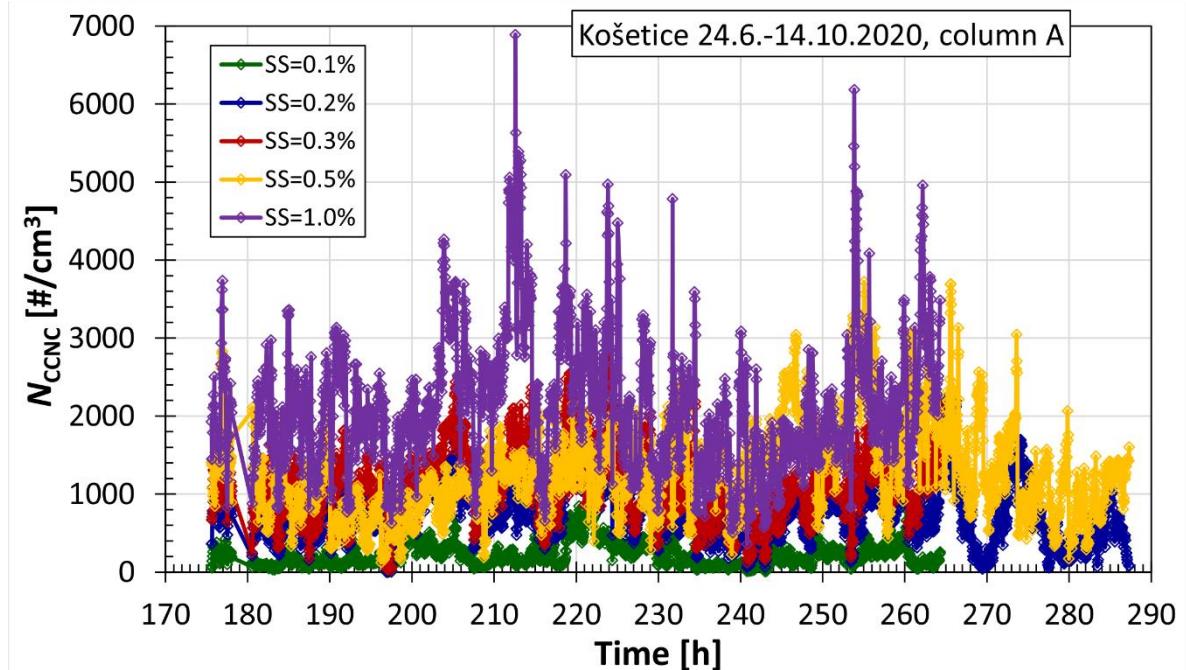


Fig. 3: Averaged values of CCN concentrations for 5 SSs and time periods 2 and 3 in Tab. 1.

Missing data from the end of the year were caused by sending CCN-200 to DMT for Win10 System Upgrade. During the workshop at TROPOS, we found that longer time periods are more suitable for measurements at individual SSs, especially for SS = 0.1%. Therefore, in the following measurements we applied 60 min measuring cycle with only 5 SSs, see Tab. 1 for details. CCN concentrations from time periods 2 and 3 are shown in Fig. 3. Nevertheless, the data collected during the 1<sup>st</sup> period (Tab. 1) are still valid because differences in temperatures were within allowed limits (Operator Manual, 2018). To date we already submitted to EBAS the data from year 2020 and the data from year 2019 are almost ready for submission. The data from year 2019 were already presented by Mishra *et al.* (2022). However, for data collected after CCN-200 - WIN10 System Upgrade, the procedure for submission to the EBAS database needs to be worked out and approved by NILU, because SS settings are somehow different in the new software.

#### ACKNOWLEDGEMENT

This work was supported by the infrastructure projects of the MEYS of the Czech Republic ACTRIS-CZ (LM2018122 and LM2023030), from European Regional Development Fund-Project "ACTRIS-CZ RI" (No. CZ.02.1.01/0.0/0.0/16\_013/0001315) and from ACTRIS IMP - H2020-INFRADEV-2019-2, Grant Agreement no.: 871115.

#### REFERENCES

- EBAS Data Submission Manual: [https://ebas-submit.nilu.no/templates/Cloud-Condensation-Nucleus-Counter/ccnc-ss\\_lev0](https://ebas-submit.nilu.no/templates/Cloud-Condensation-Nucleus-Counter/ccnc-ss_lev0)
- Huang Y., Chameides W.L., Dickinson R.E., Direct and indirect effects of anthropogenic aerosols on regional precipitation over east Asia, *J. Geophys. Res.*, 112, D03212, (2007).
- Mishra G., Moravec P., Ždímal V., First surface measurements of variation in Cloud Condensation Nuclei concentrations over a rural background site of the Czech Republic, IAC 2022, Athens, Greece, 4-9 September 2022.
- Operator Manual for Dual-Column CCN, DOC-0128 Revision F, Chapter 12.2.2.1, p. 67, (2018).
- Roberts G.C., Nenes A., A continuous-flow streamwise thermal-gradient CCN chamber for atmospheric measurements, *Aerosol Sci. Technol.*, 39, 206-221, (2005).
- Rose D., Nowak A., Achtert P., Wiedensohler A., Hu M., Shao M., Zhang Y., Andreae M.O., Pöschl U., Cloud condensation nuclei in polluted air and biomass burning smoke near the mega-city Guangzhou, China – Part 1: Size-resolved measurements and implications for the modeling of aerosol particle hygroscopicity and CCN activity, *Atmos. Chem. Phys.*, 10, 3365-3383, (2010).

# SIMULTANEOUS ONLINE DETERMINATION OF NITRIC ACID AND NITRATES IN AMBIENT AIR

Lukáš ALEXA<sup>1</sup>, Dorota ČMELÍKOVÁ<sup>2</sup>, Hana CIGÁNKOVÁ<sup>1</sup> and Pavel Mikuška<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Institute of Analytical Chemistry of the CAS, v. v. i., Brno, Czech Republic, alexa@iach.cz

<sup>2</sup>Institute of Chemistry and Technology of Environmental Protection, Faculty of Chemistry, Brno University of Technology, Brno, Czech Republic

Keywords: Nitric acid, Nitrates, Online analysis, CGU-ACTJU, CWEDD

## INTRODUCTION

Reactive compounds of nitrogen belong to significant pollutants presented in the atmosphere. Their interconnected reactions form a large ratio of atmospheric processes (Warneck, 1988). Gaseous nitric acid ( $\text{HNO}_3$ ) and particulate nitrates ( $\text{NO}_3^-$ ) are important in several aspects of tropospheric chemistry, especially in photochemistry of nitrogen oxides and ozone.  $\text{HNO}_3$  is one of the main components of acidic deposition. Adhering to surfaces gets to equilibrium with  $\text{NO}_3^-$ , which has been associated with incidents of decreased visibility in some areas (Tanner et al., 1989).

Low concentration of  $\text{HNO}_3$  in atmosphere is difficult to measure with requisite precision and accuracy in the presence of the several other nitrogen species. Most analytical procedures are based on filter sampling, with subsequent extraction and detection. Although the measurement can in principle be performed accurately, the sampling leads to several problems, resulting in artefacts in both gas and particle phases (Forrest et al., 1982). The lack of information about fast concentration changes is the other disadvantage followed from this type of measurement.

The presented paper describes methods for continuous determination of gaseous nitric acid and particulate nitrates in ambient air with small time resolution.

## EXPERIMENTAL SETUP

The measurement apparatus is assembled from two independent parts: the sampling unit for  $\text{HNO}_3$  with analyser on the principle of continuous flow system (CFS) with chemiluminescent detection (CLD), and sampling unit for  $\text{NO}_3^-$  with other CFS-CLD.

The sampling unit for  $\text{HNO}_3$  consists of cylindrical wet effluent diffusion denuder (CWEDD) where  $\text{HNO}_3$  from analysed air ( $1 \text{ L min}^{-1}$ ) is continuously collected into deionized water ( $450 \mu\text{L min}^{-1}$ ). Subsequently the collected  $\text{HNO}_3$  is detected via CLD (Mikuška et al., 2014) based on the photoconversion of  $\text{NO}_3^-$  to peroxy nitrite by UV convertor with subsequent chemiluminescence reaction with luminol detected by photomultiplier. The sampling unit for  $\text{NO}_3^-$  consists of cyclone inlet ( $2.5 \mu\text{m}$  cut-off diameter,  $10 \text{ L min}^{-1}$ ), annular diffusion denuder for removing gaseous pollutants, continuous aerosol sampler (CGU-ACTJU) for collecting the aerosol particles into deionized water ( $1.3 \text{ mL min}^{-1}$ ) and the second CFS-FLD.

The measurement of  $\text{HNO}_3/\text{NO}_3^-$  in ambient air in Brno using the developed method carried out during two campaigns. The winter campaign was going on 6–17<sup>th</sup> February 2023 and the summer campaign 14–28<sup>th</sup> July 2023 (Fig. 1). Both campaigns were performed on a terrace on the first floor of the Institute of Analytical Chemistry (UIACH) at Veverí Street. The concentrations of analytes were measured in 1s intervals. The

particulate number concentration and size distribution of PM in the size range 6.73–294 nm was measured with the SMPS spectrometer (model 3936L72, TSI, USA). The temperature, relative humidity, wind speed and direction, irradiation and precipitations were measured using meteorological station (UIACH, roof).

## RESULTS AND CONCLUSIONS

The innovated method for the simultaneous online determination of  $\text{HNO}_3/\text{NO}_3^-$  in ambient air was developed. Due to high sensitivity of CLD ( $\text{LOD} = 5.1 \text{ nM}$  in water solution, 3 s/n) no preconcentration method is required. The online methods were compared with the results obtained with the offline method based on sampling using filters and dry denuders (DD) covered by 0.5% NaF with subsequent analysis by ion chromatography (model ICS-2100, Dionex, USA) and capillary electrophoresis (model Agilent 7100, Agilent Technologies, USA).

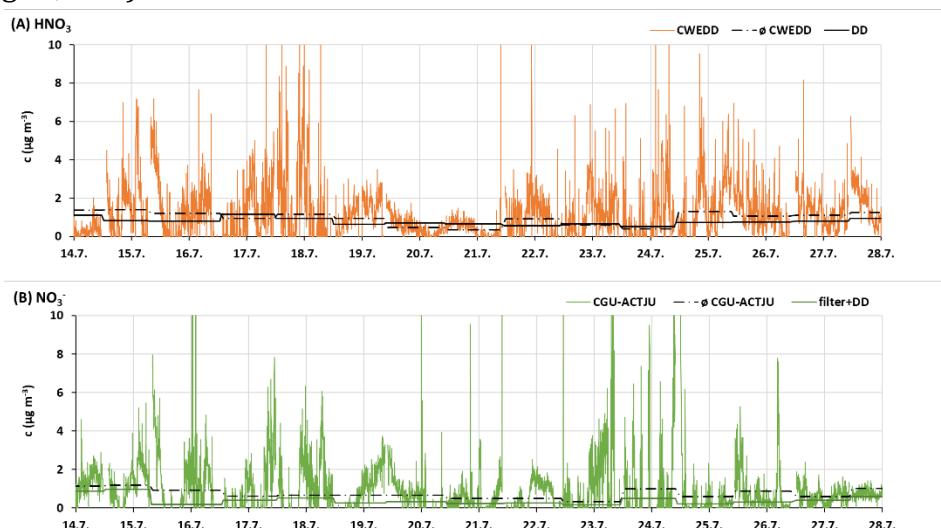


Fig. 1: Variations of  $\text{HNO}_3/\text{NO}_3^-$  concentration in ambient air during July 2023.

## ACKNOWLEDGEMENT

This research was supported by the Grant Agency of the Czech Republic under project No. P503/20/02203S and by Research Programme Strategy AV21 Water for Life.

## REFERENCES

- Forrest J., Spandau, D. J., Tanner, R. L., Newman, L., Determination of atmospheric nitrate and nitric acid employing a diffusion denuder with a filter pack, *Atmos. Environ.*, 16, 1473-1485, (1982).
- Mikuška, P., Čapka, L., Večeřa, Z., Kalinichenko, I., Kellner, J., Photo-induced flow-injection determination of nitrate in water, *Inter. J. Environ. Anal. Chem.*, 94, 1038-1049, (2014).
- Tanner, R. L., Kelly, T. J., Dezaro, D. A., Forrest, J., A comparison of filter, denuder, and real-time chemiluminescence techniques for nitric acid determination in ambient air, *Atmos. Environ.*, 23, 2213-2222, (1989).
- Warneck, P., Chemistry of the natural atmosphere., *International Geophysics Series*, 41, 757, (1988).

# **PM<sub>10</sub> CONCENTRATIONS AND THEIR CHEMICAL COMPOSITION IN THE CENTRE OF RURAL SETTLEMENT**

Tomasz MACH<sup>1</sup>, Tomasz OLSZOWSKI<sup>2</sup>, Justyna RYBAK<sup>1</sup>, Wioletta ROGULA-KOZŁOWSKA<sup>3</sup>, Zbigniew ZIEMBIK<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Wroclaw University of Science and Technology, Poland, justyna.rybak@pwr.edu.pl

<sup>2</sup> Opole University of Technolgy, Poland, t.olszowski@po.edu.pl

<sup>3</sup> The Main School of Fire Service, Poland, wrogula@sgsp.edu.pl

<sup>4</sup> University of Opole, Poland, ziembik@uni.opole.pl

Keywords: continue particle monitor; reference method; PX-365, EDXRF; AAS

## **INTRODUCTION**

For the study of the mass concentration of particulate matter and its constituents, the reference methods should be the gravimetric method (GM) followed by an analysis by atomic absorption spectrometry (AAS), while other methods may be used if their equivalence to the reference method has been demonstrated (EC 2000).

In addition to the AAS technique, non-destructive techniques are applicable and are generally referred to as X-Ray Fluorescence (XRF) (Bilo et al., 2018). The detailed characterisation and application of AAS and XRF were presented in a paper by Galvão et al. (2018).

This study presents and analyses data on PM<sub>10</sub> concentrations and their chemical composition. In addition to checking the air quality in the rural area, the main aim of the study was to compare the aforementioned methods in terms of the possible compatibility of the results. Simultaneously, potential differences in air quality over the two seasons were checked.

The scope, type, place, apparatus and conditions of observation enabled the verification of the following hypotheses:

1. Concentration levels of PM<sub>10</sub> are identical regardless of the method of sampling and analysis;
2. Concentration levels of PM<sub>10</sub>-bound elements are identical regardless of the method of analysis; and
3. Concentration levels of PM<sub>10</sub> and PM<sub>10</sub>-bound elements are identical regardless of the season (winter–spring relation).

## **EXPERIMENTAL SETUP**

As the receptor, the measurement point in the northern part of the village was selected, which is situated near a moderately inhabited rural area (Kotórz Mały, Opolskie Voivodeship) surrounded by meadows, farmlands low shrubs and trees (50°73'66.02" N; 18°05'06.80" E, 162 m. a. s. l., 968 inhabitants). A reference gravimetric method (GM) with LVS aspirator (Atmoservice PNS-15) + AAS and continuous particle monitor + energy dispersive X-ray fluorescence (CPM+EDXRF; PX-375 Horiba®, Japan) technique were used to examine PM<sub>10</sub> concentrations and their chemical composition (nine elements Cu, Zn, Cr, Ni, Fe, Mn, K, Ca and Pb were selected for analysis). All samples grabbed by GM were analysed by AAS in the laboratory. Because of the need to meet technical conditions, apparatuses were located at 18 metres from each other. Both methods were applied at

the same time, that is, for 49 consecutive days during the winter period (January–February 2019) and 15 consecutive days during the spring period (April 2019).

TIBCO STATISTICA version 13.3 was used to prepare charts and perform statistical analyses. The result of the Shapiro–Wilk test indicated that none of the recorded cases were found to correspond to a normal distribution of data; therefore, non-parametric tests were used to assess differences between the concentrations as determined by two different methods (Wilcoxon). The winter–spring relation was checked by using the U Mann–Whitney test. For comparison of elements, EDXRF–ASS relation in the selected season, the Wilcoxon test was used. The relationships between variables were examined using Spearman's rank correlation coefficient. The significance level of 0.05 was adopted.

## RESULTS AND CONCLUSIONS

Fig. 1 shows the distribution of PM<sub>10</sub> mass concentrations determined using both methods. The average concentration of PM<sub>10</sub> for the whole measurement period in January–February was below the daily PM<sub>10</sub> limit value determined by the European Commission (50 µg/m<sup>3</sup>), which must not be exceeded on more than 35 days a year. Days which exceeded the daily limit value were also observed, that is, days 1–6, 9, 10, 12, 20, 21 and 1–6, 9–15, 19–21 in the CPM and GM measurements, respectively. The coefficient of variation was at a similar level, that is, 51% for CPM and 65% for GM.

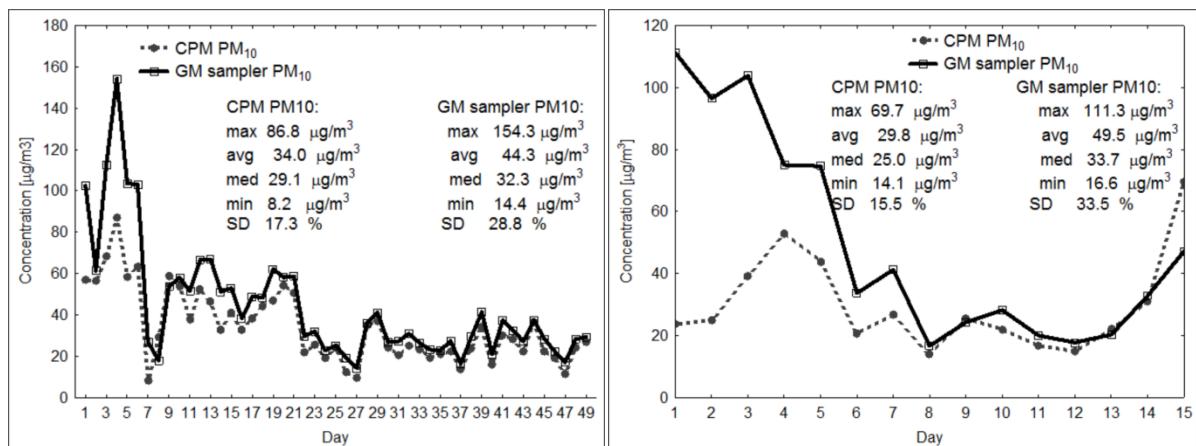


Fig. 1: Average 24-hrs PM<sub>10</sub> mass concentration obtained by two methods in winter (on the left) and spring (on the right) campaign.

At the beginning of the second observation period (early April), the concentrations determined by the two methods were clearly different. A significant difference was also observed in the average values for the whole spring period. Despite the observed fluctuations, it can be concluded that the PM<sub>10</sub> concentrations measured with CPM and GM were similar only during the winter period. In addition, only two days with exceedances of CPM were recorded, while there were four such days in the case of GM. For both CPM and GM, the coefficient of variation was at almost the same level as it was during the winter period—52% and 67%, respectively. Furthermore, in the case of GM, the relation of PM<sub>10</sub> concentration—values of meteorological parameters (Ws, T, P) - was identical to that observed for winter. Such a relationship did not occur for concentrations determined using CPM.

For both winter and spring periods, a statistically significant, high (spring) and almost full (winter) correlation was obtained between PM<sub>10</sub> concentrations determined by both methods. The result of the Wilcoxon test (for p<0.05) confirmed the consistency of the

results from both methods only for the winter period. The *p*-values of the Wilcoxon test for winter and spring sessions were 0.08 and 0.01, respectively. Thus, hypothesis #1 can only be considered true for the winter campaign period. In the season-to-season comparison (U Mann–Whitney test, *p*<0.05), no statistically significant differences were found. In the winter–spring relationship for PM<sub>10</sub> concentrations determined by CPM, the test probability was 0.40 and by GM 0.86.

Fig. 2 shows the full measurement data for PM<sub>10</sub>-bound elements. The mean concentrations of selected elements associated with PM<sub>10</sub> ranged widely. For both techniques, Ca, K and Fe were the most abundant among the determining elements. Toxic trace elements were present in very low concentrations (Ni, Cr, Mn) not exceeding 10 ng/m<sup>3</sup> (mean daily value) or low (Pb). When considering the position of the median, it may appear that for both methods, the concentrations of Mn, Ni, Zn and Ca can be taken as equivalent. There was much more variability in the elements determined by the AAS method. Significant discrepancies were observed between the results of the two techniques, particularly in the mass concentration of Cr (more than 4 times the median value for AAS) and Cu (more than 3 times the median value for AAS).

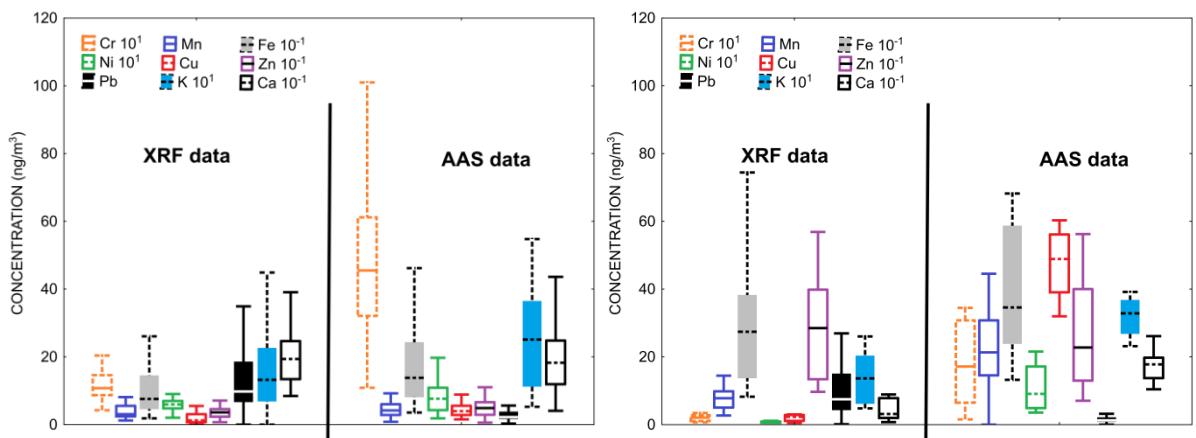


Fig. 2: PM<sub>10</sub>-bound elements data for winter (on the left) and spring (on the right) period. Boxes show the range between the 25<sup>th</sup> and 75<sup>th</sup> percentiles. The whiskers extend from the edge of the box to the 5<sup>th</sup> and 95<sup>th</sup> percentiles of the data. The horizontal line inside indicates the median value.

In the case of spring observations, the mean concentrations of selected elements associated with PM<sub>10</sub> and determined by two techniques also ranged widely. Also, Ca, K and Fe were the most abundant among the determining elements. The mean concentrations of Ni and Pb in Kotórz Mały did not exceed the permissible values of annual concentrations established by the European Commission (20 ng/m<sup>3</sup>, and 0.5 µg/m<sup>3</sup>, respectively). The position of the median may suggest that for both methods, the Fe and Zn concentrations can be taken as equivalent. Very significant discrepancies were observed between the results of the two techniques, especially in the mass concentrations of Cu (more than 20-fold higher median value for AAS), Ni (more than 13-fold higher median value for AAS), Cr (more than 8-fold higher median value for AAS), Ca (more than 5-fold higher median value for AAS) and Pb (more than 5-fold higher median value for EDXRF).

Fig. 3 presents the results of the cluster analysis in the form of dendrograms. The clusters were separately created for winter and spring data. Dendrograms were constructed to assess the multidimensional structure of the elemental concentration. The assembled Euclidean distances between the compositional points with clr-transformed

coordinates were used to create a dissimilarity matrix. For the winter campaign, there were two clearly distinguished clusters in the dendrogram, with the structure predominantly defined by groups of metals, namely Ca, Fe and K in the first group and Zn, Pb, Cu, Mn, Cr and Ni in the second group. The elements in the first group come mainly from natural sources, including form surface erosion of soils and from plants (Jandačka and Ďurčanská, 2014). Elements in the second group are associated with anthropogenic sources, mainly from coal and biomass burning (Braniš et al., 2007) and from the exploitation of motor vehicles (Kulshrestha et al., 2009).

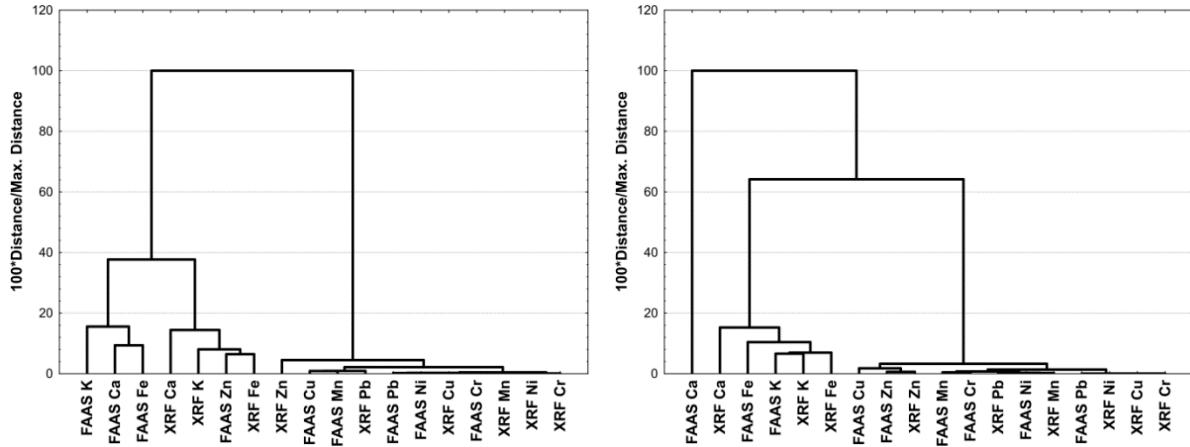


Fig. 3: Dendrograms of the elemental composition of PM<sub>10</sub> in relation to the analytical method EDXRF and AAS (winter on the left, spring on the right).

For spring observations, three main clusters were found. At first glance, two of them would be known as winter clusters, but the situation with AAS Ca is interesting and definitely stands out. This is most likely the result of human activity and represents an isolated incident related to local gardening. As mentioned earlier, the GM sampler was located close to domestic gardens where the inhabitants very often fertilised with ground eggshells to enrich the soil.

Tab. 1 summarises the results of the Wilcoxon test, Tab. 2 results of the U Mann-Whitney test which aim to verify the hypotheses #2 and #3.

The results of the Wilcoxon test clearly indicate that these suggestions were true for the observations from the second measurement campaign (in spring) and only for Ca in winter. For the winter campaign, only the contributions of Mn, Ni and Zn to PM<sub>10</sub> are equivalent for both techniques. Thus, hypothesis #2 can be considered true only to a very limited range.

Tab. 1: EDXRF–AAS *p*-values of Wilcoxon test for winter and spring sessions. Bold values indicate that the results are significant with  $p>0.05$ .

Relation	Mass concentration	Elements share in PM <sub>10</sub>
<b>Winter session</b>		
EDXRF-AAS Cr	0.000	0.000
EDXRF-AAS Mn	0.001	<b>0.368</b>
EDXRF-AAS Fe	0.000	0.000
EDXRF-AAS Ni	0.000	<b>0.250</b>
EDXRF-AAS Cu	0.000	0.000
EDXRF-AAS Zn	0.000	<b>0.082</b>
EDXRF-AAS Pb	0.000	0.000
EDXRF-AAS K	0.000	0.000
EDXRF-AAS Ca	<b>0.238</b>	0.001
<b>Spring session</b>		
EDXRF-AAS Cr	0.000	0.001
EDXRF-AAS Mn	0.001	0.035
EDXRF-AAS Fe	<b>0.099</b>	<b>0.609</b>
EDXRF-AAS Ni	0.000	0.001
EDXRF-AAS Cu	0.000	0.001
EDXRF-AAS Zn	<b>0.820</b>	0.023
EDXRF-AAS Pb	0.001	0.001
EDXRF-AAS K	0.005	0.035
EDXRF-AAS Ca	0.000	0.003

Tab. 2: EDXRF–AAS *p*-values of U Mann–Whitney test for season-to-season data. Bold values indicate that the results are significant with  $p>0.05$ .

	CPM PM <sub>10</sub>	GM PM <sub>10</sub>	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	Pb	K	Ca
CPM- EDXRF	<b>0.40</b>		0.00	0.00	0.00	<b>0.82</b>	<b>0.26</b>	<b>0.17</b>	<b>0.28</b>	<b>0.78</b>	0.01
GM-AAS		<b>0.86</b>	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	<b>0.05</b>	0.00

Hypothesis #3 (Tab. 2) may be considered true to a much larger range. The levels of PM<sub>10</sub> concentrations determined by the compared methods for the winter–spring relationship are very similar. As far as elements are concerned, the comparison of winter and spring results from the EDXRF technique did not provide different results except for chromium and elements of mainly natural origin. In the case of AAS, the hypothesis is true only for one element.

Finally, comparing the results using different methods (GM vs. CPM and AAS vs. EDXRF) showed that:

- Hypothesis 1 is only true for the winter campaign period.
- Hypothesis 2 can be considered true only for the second measurement campaign in the case of spring measurements and only for Ca in the winter.
- Hypothesis 3 may be considered true for PM<sub>10</sub> and PM<sub>10</sub>-bound elements except for chromium and crustal elements for EDXRF. For AAS the hypothesis is true only for potassium.

In order to compare the results obtained with different methods, it is necessary to ensure that both types of measuring and sampling equipment are located directly next to each other. The conducted research indicated that even a small distance (18 m in this study) may influence the variability of the results.

#### ACKNOWLEDGEMENT

The authors would like to give special thanks to Mr. Piotr Długosz for allowing the research apparatus to be located on his property and for providing a source of electricity. The authors wish to kindly thank Mrs. Krystyna Wieczorek and Mr. Wacław Siudyła for their help in conducting surveys among the residents of Kotórz Mały.

This abstract is based on the contents of the article by Mach et al. (2022).

#### REFERENCES

- Bilo, F., Borgese L., Wambui A., et al., Comparison of multiple X-ray fluorescence techniques for elemental analysis of particulate matter collected on air filters, *J. Aerosol Sci.*, 1-10, 122, (2018).
- Braniš, M., Domasová, M., Řezáčová, P., Particulate air pollution in a small settlement: The effect of local heating., *Appl. Geochemistry*, 22, 1255–1264, (2007).
- European Commission, Ambient Air Pollution by As, Cd and Ni compounds, ISBN 9289420545, (2000).
- Galvão, E.S., Santos J.M., Lima A.T., et al., Trends in analytical techniques applied to particulate matter characterization: A critical review of fundaments and applications., *Chemosphere*, 199, 546–568, (2018).
- Jandačka, D., Ďurčanská, D., Air Pollution by Gases and PM in Rural Areas., *Trans. Transp. Sci.*, 7, 143–152, (2014).
- Kulshrestha, A.; Satsangi, P.G.; Masih, J.; Taneja, A., Metal concentration of PM<sub>2.5</sub> and PM<sub>10</sub> particles and seasonal variations in urban and rural environment of Agra, India., *Sci. Total Environ.*, 407, 6196–6204, (2009).
- Mach, T., Olszowski T., Rogula-Kozłowska W., et al., Comparative Study of PM<sub>10</sub> Concentrations and Their Elemental Composition Using Two Different Techniques during Winter–Spring Field Observation in Polish Village., *Energies*, 15, 4769, (2022).

# **BACHARACHOVA METODA: NÁSTROJ PRO KONTROLU KVALITY SPALIN POCHÁZEJÍCÍCH ZE SPALOVACÍCH STACIONÁRNÍCH ZDROJŮ DO TEPELNÉH OPŘÍKONU 300 KW**

Jiří RYŠAVÝ, Jiří HORÁK, František HOPAN, Martin CHMELÁŘ, Jiří KREMER, Oleksandr MOLCHANOV

Vysoká škola báňská – Technická univerzita Ostrava, CEET, Výzkumné energetické centrum, Ostrava, Česká republika, frantisek.hopan@vsb.cz

Klíčová slova: pevná paliva, prach, spalovací zdroje, spaliny

## SUMMARY

This study focuses on evaluating the suitability of the Bacharach method as a fast and cost-effective alternative to portable devices for measuring particulate matter mass concentrations in the flue gas originated from solid fuel combustion in small scale units for household heating. The Bacharach method's accuracy was evaluated based on the 330 separate measurements differs by type of sources and used fuel. Results indicate that the Bacharach method correctly categorizes emissions as compliant or non-compliant with legal limits in 80 % of cases. The method shows higher accuracy for fossil fuels (83 %) compared to biomass (74 %).

## ÚVOD

Znečištění ovzduší je každoročně palčivým a velmi akcentovaným tématem napříč společenským spektrem, a to především v období zimy z důvodu zhoršených rozptylových podmínek a průběhu topné sezóny. Zdroje znečištění podílející se na zhoršené kvalitě ovzduší je možné rozdělit na tři základní kategorie: průmysl, doprava a lokální vytápění. U prvních dvou zdrojů je běžná pravidelná kontrola stavu zdroje spojená s analýzou spalin, přičemž délka periody mezi kontrolami se v návaznosti na řadě parametrů liší. V případě spalovacích stacionárních zdrojů spalujících pevná paliva do tepelného příkonu 300kW (určená především pro vytápění domácností; dále jen spalovací zdroje) nejsou žádné periodické kontroly složení spalin nařízeny. Jedinou kontrolou zdroje před jeho vpuštěním na trh je certifikační proces probíhající v ideálních podmínkách akreditované zkušebny (Horák, 2016). Zákonem nařízené pravidelné kontroly spalovacích zdrojů přímo v místě instalace (interval maximálně 3 roky) nezahrnují provedení analýzy spalin, ale jen vizuální zhodnocení stavu spalovacího zdroje a souvisejících prvků (PČR, 2012). Odlišně je tomu např. v Německu (zákon o ochraně ovzduší; interval dle výkonu 2 – 4 roky), Rakousku (zákon o ovzduší; interval dle výkonu 2 – 3 roky), Velké Británii (regionální předpisy; interval 1 – 2 roky), USA (regionální předpisy; interval 1 – 3 roky; a Švýcarsku (zákon o ochraně životního prostředí; interval 1 – 2 roky). Zákony a předpisy jsou pak zpravidla doplněny o další dokumenty zahrnující detaily jako např. metodiku provádění odběrů atd.

Jednou z kontrolovaných složek spalin vznikajících při provozu spalovacích zdrojů je prach. Jeho hmotnostní koncentrace je během certifikace stanovována tzv. gravimetrickou metodou porovnávající stanovenou hmotnost filtru před a po expozici, vztaženou k měřenému objemu prosátých spalin. Při testu spalovacích zdrojů v domácnostech je zvykem používat jednodušší (kufříkové) přístroje mnohdy umožňující analýzu více složek spalin najednou např. SM500 (Wöhler; Německo) nebo STM 225

(Afriso, Německo). První zmíněný stanovuje hmotnostní koncentraci prachu na základě gravimetrické metody rovnou v zařízení, přičemž druhý stanovuje hmotnostní koncentraci prachu pomocí optické metody. Komplexnost přístrojů, požadavek na nízký objem i hmotnost přístrojů v kombinaci s typem použitých čidel, a nárokem na okamžité vyhodnocení významně ovlivňují pořizovací i servisní náklady. Mezi další nevýhody těchto přístrojů patří omezená odolnost vůči významně znečištěným spalinám a omezená přesnost měření.

Protipólem kufříkových přístrojů z pohledu přesnosti analýzy a nároků na vybavení je tzv. Ringelmannova metoda porovnávající tmavosti spalin odcházejících z komína s odpovídajícím stupněm Ringelmannovy stupnice tmavosti lidským zrakem. Tato metoda je uvedena ve Sdělení ministerstva životního prostředí, odboru ochrany ovzduší jako metoda pro kontrolu provozu spalovacích zdrojů. Tuto metodu lze považovat za velmi nepřesnou vlivem vnesení lidského faktoru a zároveň za velmi nerobustní z důvodu nutnosti dodržení stanovených světelných podmínek a pozice pozorovatele. Naopak náklady na pořízení stupnice jsou zanedbatelné.

Cílem této studie je úprava a zhodnocení míry vhodnosti použití tzv. Bacharachovy metody pro stanovení přípustné tmavosti kouře, jako orientační, rychlé a levné alternativy ke kufříkovým přístrojům s možností zařazení zdroje do kategorie vyhovující/nevyhovující dle limitní hodnoty hmotnostní koncentrace prachu ve spalinách stanoveného zákonem.

Bacharachova metoda v souvislosti s spalovacími zdroji spalujícími kapalná paliva byla zmíněna ve studii Learyho a kol. (1987), kdy byla pozorována souvislost mezi sazovým číslem a hmotnostní koncentrací organických plynných sloučenin, která nebyla prokázána. McDow a kol. (1990) popsalo závislost mezi hmotnostní koncentrací polycyklických aromatických uhlovodíků ve spalinách ze spalovacího zdroje spalujícího kapalná paliva jako lineární, přičemž přímka charakterizovala daný trend velmi spolehlivě ( $R^2 = 0.96$ ). Jiménez a kol. (2016) popsalo silnou korelaci mezi hmotnostní koncentrací sazí a sazovým číslem při spalování plynných a kapalných paliv v experimentálně navrženém zdroji. Výsledky v uvedených studiích, byť získaných analýzou spalin vzniklých při spalování kapalných a plynných paliv potvrzují hypotézu vhodnosti použití této metody pro spalovací zdroje spalující pevná paliva.

## METODY MĚŘENÍ

### **Bacharachova metoda stanovení tmavosti kouře**

Bacharachova metoda stanovení tmavosti kouře je založena na obdobném principu jako Ringelmannova metoda, avšak s tím rozdílem, že není porovnávána tmavost kouře nad komínem, nýbrž v kouřovodu za zdrojem prostřednictvím tmavosti oblasti filtru, přes který byl prosát známý objem vzorku spalin. Nevýhoda vizuální kontroly, a tedy vnesení lidského faktoru do vyhodnocení (dle standartního provedení odečtení výsledné hodnoty) zůstává. Pro tuto metodu je používána speciální pumpička se známým objemem ( $0,163 \text{ dm}^3$ ) umožňující uchycení filtru. V sadě je rovněž Bacharachova stupnice tvořena desíti barevnými mezikružími s odstíny šedi očíslovanými 0 až 9 (dále označováno jako sazové číslo), přičemž sazové číslo 0 je čistá bílá. V případě spalovacích zdrojů na kapalná paliva znamená sazové číslo 0 až 1 standartní spalovací podmínky, přičemž sazové číslo 2 a více reprezentuje špatné podmínky spalovacího procesu (Steiner and Burtscher, 1993).

Postup měření částečně odpovídá standartnímu postupu, přičemž během 15minutové periody bylo odebráno vždy 7 vzorků spalin (s rozestupem 2 minut). Během této periody byl rovněž prováděn odběr referenčním zařízením SM 96 (Wöhler, Německo), které je používáno při certifikaci spalovacích zdrojů v akreditované zkušebně.

Záchyt prachu u tohoto přístroje probíhá na filtr ve tvaru punčošky umístěného ve vyhřívané sondě v bezprostřední blízkosti kouřovodu. Dále je přístroj vybaven chladicím zařízením, čerpadlem a průtokoměrem pro stanovení objemu odebraného vzorku. Vyhodnocení výsledků přístroje SM 96 probíhalo ex post pomocí gravimetrické metody. Objemový zlomek kyslíku ve spalinách byl měřen pomocí analyzátoru AO2020 (ABB, Německo) paramagnetickou metodou.

### Sazové číslo a hmotnostní koncentrace prachu

Metoda vyhodnocení byla navržena tak, aby byl eliminován lidský faktor a zároveň, aby bylo možné výsledky následně porovnat s referenčními hodnotami hmotnostní koncentrace prachu ve spalinách. Všech 7 exponovaných filtrů z každého měření bylo umístěno na určené pozice (vždy stejné) a vloženo do foto studia o rozměrech 240 x 240 x 240 mm vybaveného dvěma led pásy umístěnými na stropě emitující denní světlo (5 700 K). Strop studia byl vybaven otvorem pro focení shora, kterým probíhalo focení pomocí mobilního telefonu Iphone XR (Apple, USA), který byl vždy umístěn v totožné poloze. Fotografie byly pořizovány s bleskem a v režimu odstínů šedi.

Výsledné fotografie byly převedeny do počítače a otevřeny v programu Malování, kde byla vybrána plocha alespoň 30 x 30 px z exponované oblasti každého filtru. Vybraná plocha byla vždy vyňata a byl stanoven její průměrný jas (rozsah 0–240; 0 – černá, 240 – bílá). Jas se zde nevyjadřuje v jednotkách jako kandela na metr čtvereční ( $\text{cd}/\text{m}^2$ ), jako je tomu u profesionálních kalibrovaných monitorů nebo v technických specifikacích obrazových zařízení, ale je to bezrozměrná veličina reprezentující intenzitu barvy na pixelové úrovni. Dle jasu bylo přiřazeno sazové číslo pomocí funkce (1) získané při kalibraci vyhodnocovací metody. Ta byla provedena tak, že Bacharachova stupnice byla umístěna do foto studia ve čtyřech různých polohách (vždy pootočená o 90°). Z jednotlivých mezikruží stupňů šedi charakterizujících sazové číslo byly vyříznuty vždy čtyři plochy o rozměrech alespoň 30 x 30 px, kterým byl výše uvedeným způsobem přiřazen průměrný jas. Takto bylo vždy k jedné hodnotě sazového čísla přiřazeno 16 hodnot jasů viz Tab. 1.

Tab. 1: hodnoty získané při kalibraci vyhodnocovací metody sazového čísla

Sazové číslo	Jas (průměr)	Jas (minimum)	Jas (maximum)	Směrodatná odchylka
0	211.1	206	215	3.4
1	200.5	197	206	3.4
2	174.8	168	183	6.1
3	143.6	134	153	7.2
4	120.4	119	123	1.2
5	104.5	99	109	3.3
6	86.1	81	90	2.8
7	65.7	63	68	1.8
8	42.0	40	43	1.4
9	22.2	20	24	1.5

Proložením získaných dat přímkou byla získaná funkce ( $R^2 = 0.995$ ) (1), která byla dále využívána jako přepočet mezi jasem a sazovým číslem.

$$SČ = -0.0463J + 9.9239 \quad (1)$$

$SČ$  – sazové číslo [-],  
 $J$  – Jas [-].

Sazové číslo bylo výše uvedenou metodou určováno pro každý jednotlivý filtr zvlášť a dále pak jako průměr všech sedmi filtrů. Sazové číslo bylo na hmotnostní koncentraci prachu přepočítáváno pomocí rovnice (2)

$$\rho_{B\_O2M} = 20 \cdot SČ \quad (2)$$

$\rho_{B\_O2M}$  – hmotnostní koncentrace prachu dle metody Bacharach při měřeném objemovém zlomku kyslíku [ $\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$ ]

Při návrhu výpočtu byly zhodnoceny rovněž i experimentálně stanovené rovnice předchozími studiemi, jako např. ve studii Jiméneze a kol. (2016), které však prezentovaly nižší přesnost, a to především z důvodu jejich omezené oblasti působnosti na spalování kapalných a pevných paliv.

Hmotnostní koncentrace prachu dle metody Bacharach při měřeném objemovém zlomku kyslíku byla přepočítána na referenční objemový zlomek kyslíku ve spalinách dle rovnice (3).

$$\rho_B = \rho_{B\_O2M} \cdot \frac{21 - \varphi_{O2\_ref}}{21 - \varphi_{O2\_měř}} \quad (3)$$

$\rho_B$  – hmotnostní koncentrace prachu dle metody Bacharach při referenčním objemovém zlomku kyslíku ve spalinách [ $\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$ ],

$\varphi_{O2\_ref}$  - referenční objemový zlomek kyslíku ve spalinách; pro danou kategorii dle spalovacích zdrojů dle ČSN EN 303-5 (CEN, 2021)  $\varphi_{O2\_ref} = 10\%$ ,

$\varphi_{O2\_měř}$  - měřený objemový zlomek kyslíku ve spalinách [%].

Rovnice (3) byla používána pro shodný přepočet i pro referenční metodu analýzy hmotnostní koncentrace prachu ve spalinách, přičemž pro oba výpočty bylo  $\varphi_{O2\_měř}$  stanoveno jako průměr z 15 minut odběru.

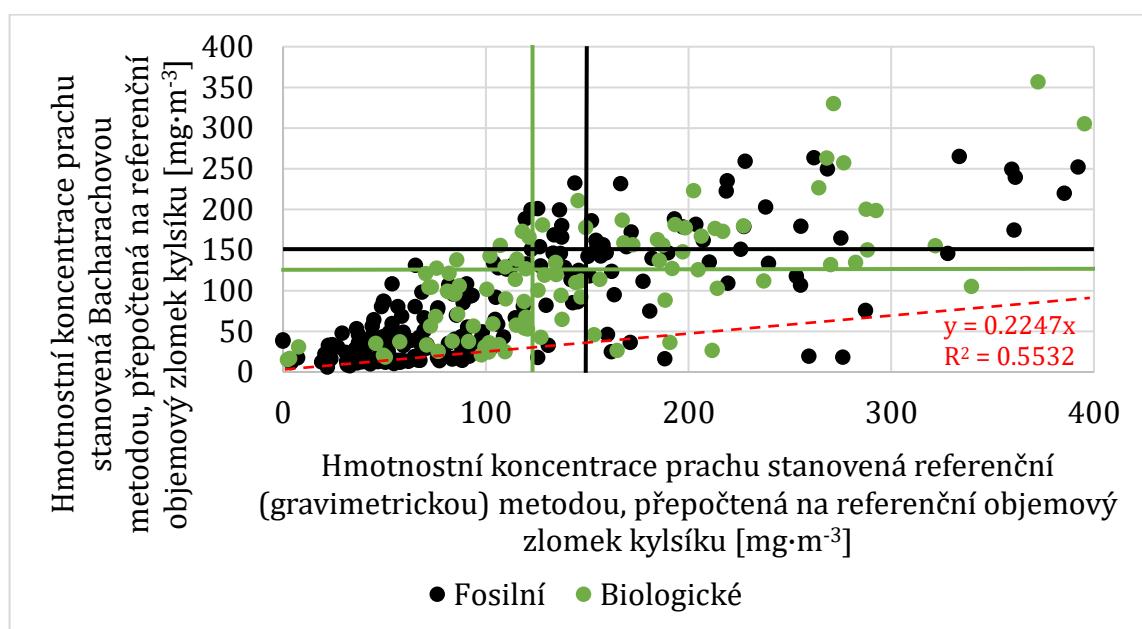
### Sazové číslo a hmotnostní koncentrace prachu

Celkem bylo pro vyhodnocení vhodnosti použití výše uvedené metody vybráno 111 spalovacích zdrojů všech základních typů konstrukcí (prohořivací, odhořivací, zplyňovací a automatický), při spalování širokého spektra paliv, jak z pohledu jejich složení, tak z pohledu jejich charakteristického rozměru (kusové dříví, hnědé uhlí, černé uhlí, dřevní pelety, dřevní brikety), přičemž tyto zdroje byly téměř výhradně obsluhovány jejich provozovateli, nikoliv školenými techniky, což zajistilo obdržení širokého spektra dat s velmi různorodými výsledky (330 jednotlivých odběrů) interpretovanými v následující kapitole.

## VÝSLEDKY A DISKUZE

Porovnání získaných výsledku naměřených pomocí Bacharachovy a referenční (gravimetrické) metody je uvedeno na Obr. 1.

Z výsledků vyplývá že ve většině případů (74 %) Bacharachova metoda prezentuje hmotnostní koncentraci prachu v nižší než referenční metoda. Lineární křivka popisující vztah mezi hodnotami stanovenými oběma metodami procházející nulou disponuje koeficientem korelace  $R^2 = 0.5532$ , což znamená že představený model v určité míře vysvětluje variabilitu v datech, ale ne zcela. Stěžejním výsledkem však je rozdělení jednotlivých měření do kvadrantů dle limitních hodnot hmotnostní koncentrace prachu ve spalinách stanovené Zákonem o ochraně ovzduší (PČR, 2012), tedy  $125 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$  pro biogenní paliva a  $150 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$  pro fosilní paliva. Cílem orientační zkoušky je jednoduše rozhodnout, zdali spalovací zdroj splňuje požadavky zákona, či nikoliv. Celkové vyhodnocení Bacharachovy metody z pohledu limitních hodnot určených legislativou je uvedeno v Tab. 2.



Obr. 1: Porovnání výsledků hmotnostní koncentrace prachu stanovených Bacharachovou a referenční metodou.

Tab. 2: Celkové vyhodnocení výsledků Bacharachovy metody z pohledu limitních hodnot určených legislativou.

		Vyhovuje	Nevyhovuje	Suma
Celkem	[ks]	182	19	330
	[%]	55.2	5.8	20.0
Fosilní	[ks]	144	10	233
	[%]	64.6	4.5	17.0
Biomasa	[ks]	38	9	107
	[%]	35.5	8.4	26.2

Pozn.: černě – správně určená kategorie hmotnostní koncentrace Bacharachovou metodou (pod limit, nad limit), červeně – nesprávně určená kategorie hmotnostní koncentrace Bacharachovou metodou (pod limit, nad limit)

Z pohledu legislativy bylo z 330 provedených měření metodou Bacharach 182 správně určeno jako „vyhovující“ a 82 bylo správně určeno jako „nevyhovující“. Naopak nesprávně určeno bylo 19 měření, které byly metodou Bacharach označeny jako

vyhovující, přičemž referenční metoda prokázala překročení zákonem stanovených limitů. Poslední kategorií jsou testy metodou Bacharach označené jako nevhodně využívající, ale referenční metodou označené jako vhodně využívající. Jedná se celkem o 47 testů, které by znamenaly v reálném provozu opakování měření. Celkem tedy bylo správně stanoveno 80 % všech měření.

Při bližším pohledu na kategorizaci jednotlivých měření dle původu používaného paliva, je zřejmé, že přesnost měření byla vyšší u fosilních paliv, kdy bylo správně určeno 83 %, zatímco u biogenních paliv pouze 74 %.

Výsledky je možné rovněž interpretovat dle jednotlivých konstrukčních typů spalovací zdrojů (prohořivací, odhořivací, zplyňovací a automatický), přičemž nejlépe Bacharachova metoda fungovala u zplyňovacích kotlů, kde bylo správně kategorizováno 87.7 % odběrů. Měření uskutečněné u odhořivacích a automatických kotlů byly kategorizovány správně s téměř 81 % úspěšnosti, zatímco u prohořivacích kotlů byla úspěšnost jejich kategorizace nejnižší a to 73.6 %.

## ZÁVĚR

Bacharachova metoda spojená s nezávislým využitím dat představuje možnou alternativu k běžně používaným kufříkovým analyzátorům spalin se zlomkem pořizovacích i provozních nákladů. Celkově dosažená přesnost určení kategorie dle uvedeného způsobu využití dat byla cca 80 %, přičemž dle typu paliva, nebo dle typu zdroje se pohybovala v rozmezí 73.6 a 87.7 %.

Další výzkum by měl být zaměřen na zvýšení množství zdrojových dat a zlepšení přepočtu sazového čísla na hmotnostní koncentraci prachu.

## PODĚKOVÁNÍ

Práce vznikla v rámci řešení projektu TAČR, Program prostředí pro život, SS01010121 s názvem Analýza skutečného provozu zařízení pro vytápění domácností pevnými palivy.

## LITERATURA

- CEN EN 303:5:2021 Heating boilers - Part 5: Heating boilers for solid fuels, manually and automatically stoked, nominal heat output of up to 500 kW - Terminology, requirements, testing and marking'. European Committee for Standardization, p. 98, (2021).
- Horák, J. (2016). Kotlíkgate. Topinfo s.r.o. <https://vytapeni.tzb-info.cz/kotlikove-dotace/13735-kotlikgate>. Accessed 4 March 2020.
- Jiménez, S., Barroso, J., Pina, A., & Ballester, J., Size distribution and concentration of soot generated in oil and gas-fired residential boilers under different combustion conditions, *Atmospheric Environment*, 133, 60-67, (2016).
- Leary, J. A., Biemann, K., Lafleur, A. L., Kruzel, E. L., Prado, G. P., Longwell, J. P., et al., Chemical and toxicological characterization of residential oil burner emissions: I. Yields and chemical characterization of extractables from combustion of No. 2 fuel oil at different Bacharach Smoke Numbers and firing cycles, *Environmental Health Perspectives*, 73, 223-234, (1987).
- McDow, S. R., Giger, W., Burtscher, H., Schmidt-Ott, A., & Siegmann, H. C., Polycyclic aromatic hydrocarbons and combustion aerosol photoemission, *Atmospheric Environment Part A, General Topics*, 24(12), 2911-2916, (1990).
- PČR 201/2012 Sb., 'Zákon o ochraně ovzduší' P. Č. republiky. Prague, p. 104. Available at: <https://www.zakonyprolidi.cz/cs/2012-201>, (2012).
- Steiner, D., & Burtscher, H., Studies on the dynamics of adsorption and desorption from combustion particles, by temperature dependent measurement of size, mass and photoelectric yield, *Water, Air, & Soil Pollution*, 68(1-2), 159-176, (1993).

# CHARAKTERIZACE PRVKŮ V MĚSTSKÉM AEROSOLU

Hana HLAVÁČKOVÁ<sup>1,2</sup>, Hana CIGÁNKOVÁ<sup>2</sup>, Pavel MIKUŠKA<sup>2</sup>, Jitka HEGROVÁ<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Chemie a technologie ochrany životního prostředí, Purkyňova, Brno, Česká republika, xchlavackovah@vutbr.cz

<sup>2</sup>Oddělení analytické chemie životního prostředí, Ústav analytické chemie Akademie věd České republiky, v. v. i., Brno, Česká republika

<sup>3</sup>Centrum dopravního výzkumu, v. v. i., Divize dopravní infrastruktury a životního prostředí, Brno, Česká republika

Klíčová slova: Městský aerosol, Oxidativní potenciál, Kyselina askorbová

## SUMMARY

Elements are important components of atmospheric aerosols. Heavy metals are known environmental pollutants due to their toxicity and their ability to accumulate in the human body (Mitra et al., 2022). Heavy metals can exhibit toxicological effects even in trace amounts. Oxidative potential (OP) is defined as the potential of aerosol particles to induce the production of reactive oxygen species (ROS). The oxidative potential is influenced by heavy metals that are present in the environment (Charrier and Anastasio, 2012).

## ÚVOD

Znečištění ovzduší je jedním z vážných globálních ekologických problémů. Atmosférický aerosol je známý jako zdroj řady zdravotních následků. Prvky představují důležitou kategorii znečišťujících látek, kterým je věnována pozornost. Mají velký potenciál být vázány na atmosférické částice a následně se vdechnutím aerosolů dostávat do lidského těla, což má za následek mnoho zdravotních komplikací (respirační onemocnění, rakovina plic, astma, kardiovaskulární potíže). Prvky se do ovzduší uvolňují z přírodních i antropogenních zdrojů (doprava, průmysl). Pro pochopení vlivu prvků na životní prostředí a na lidské zdraví je nezbytné studium jejich koncentrace v ovzduší (Li a kol., 2013).

## METODY MĚŘENÍ

Aerosolové částice frakce PM<sub>1</sub> a PM<sub>10</sub> byly souběžně vzorkovány na velkoobjemové vzorkovače DHA-80 a DHA-77 (Digitel, průtok vzduchu 30 m<sup>3</sup>/h). Vzorky byly odebírány ve 48 hodinových intervalech po dobu 4 týdnů v zimním období (6.2.-6.3.2023) a v letním období (12.7.-9.8.2023) v Brně. Vzorkování probíhalo na nitrocelulózové filtry (průměr 150 mm, porozita 3 µm, Sartorius).

Hmotnostní koncentrace aerosolu byla stanovena gravimetrickou metodou rozdílů hmotností filtrů před a po odběru aerosolu.

Navzorkované filtry s aerosolem byly pak rozstříhány na čtvrtiny. První čtvrtina filtru byla rozložena v kyselině dusičné pomocí mikrovlnného rozkladu (UltraWAVE, Milestone). Rozložený filtr byl použit na analýzu celkového obsahu jednotlivých prvků využitím ICP-MS s trojitym kvadrupolem (ICP-MS 8800, Agilent).

Pomocí standardních roztoků prvků byl proměřen vliv prvků na oxidativní potenciál, který byl měřen oxidací kyseliny askorbové (AA). Standard vybraného prvku byl inkubován při 37 °C s kyselinou askorbovou o koncentraci 10 mM v časovém rozmezí 5–35 min. V předem stanovený čas byl vzorek spektrofotometricky proměřen využitím UV-VIS spektrofotometru (DU 520, Beckman) při vlnové délce 265 nm.

## VÝSLEDKY A ZÁVĚR

Průměrné hodnoty hmotnostních koncentrací pro frakci PM<sub>1</sub> 16,38 µg/m<sup>3</sup> a pro frakci PM<sub>10</sub> 28,33 µg/m<sup>3</sup> v zimním období byly dvakrát vyšší než v období letním. V letním období byly průměrné hmotnostní koncentrace frakce PM<sub>1</sub> 8,04 µg/m<sup>3</sup> a pro frakci PM<sub>10</sub> 14,16 µg/m<sup>3</sup>.

Frakce PM<sub>1</sub> a PM<sub>10</sub> městského aerosolu byly podrobeny analýze na obsah 21 prvků (Na, K, Ca, Sr, Ba, Ti, V, Cr, Mo, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Cd, Al, Sn, Pb, As, Sb, Se). Většinou byla koncentrace prvků v zimním období vyšší než v letním období. Chemické složení aerosolů je závislé na meteorologických podmínkách a na zdrojích znečišťujících ovzduší, proto je jeho složení proměnlivé.

Úbytek kyseliny askorbové byl změřen v simulované tekutině plicních sklípků (Simulated alveoli fluid, SAF) pro standardy kationtů 8 kovů (Cu, Ni, Fe, Pb, Zn, Sr, V, Cr). Z výše uvedených proměrených kovů způsobují nejvyšší úbytek kyseliny askorbové Cu, Pb a Fe a nejnižší úbytek kyseliny askorbové byl u Cr a V.

## PODĚKOVÁNÍ

Tato práce byla podporována grantem FCH-S-23-8297 Aplikovaná environmentální chemie a technologie a výzkumným programem Strategie AV21 Voda pro život.

## LITERATURA

- Charrier JG, Anastasio C. On dithiothreitol (DTT) as a measure of oxidative potential for ambient particles: evidence for the importance of soluble transition metals, *Atmos Chem Phys*, 12, 11317-11350, (2012).
- Mitra S., Chakraborty A. J., Tareq A. M., Emran T. B., Nainu F., Impact of heavy metals on the environment and human health: Novel therapeutic insights to counter the toxicity, *Journal of King Saud University-Science*, 34, 1018-3647, (2022).
- Li H., Qian X., Wang Q., Heavy metals in atmospheric particulate matter: A comprehensive understanding is needed for monitoring and risk mitigation, *Environmental Science and Technology*, 47, 13210-13211, (2013).

# DRONE-BASED VERTICAL MEASUREMENTS OF BLACK CARBON AEROSOLS AT A RURAL BACKGROUND AND AN URBAN SITE

Kajal JULAHÁ<sup>1,2</sup>, Naděžda ZÍKOVÁ<sup>1</sup> and Vladimír ŽDÍMAL<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Institute of Chemical Process Fundamentals CAS, Prague, Czech Republic,  
julaha@icpf.cas.cz

<sup>2</sup>Department of Atmospheric Physics, Faculty of Mathematics and Physics, Charles University, Prague, Czech Republic

Keywords: Vertical profile, eBC, Drone, Rural background, Urban site

## INTRODUCTION

Black Carbon (BC) aerosols are primary particles emitted into the atmosphere as a by-product of incomplete combustion processes. BC absorbs solar radiation and alters the radiation budget of the Earth(Bond et al., 2013). The radiative properties of BC heavily depend on its vertical profiles(Haywood and Ramaswamy, 1998). For example, BC in the free troposphere can enhance its radiative forcing by trapping energy emitted from lower cloud layers.

The modeling-based studies on BC vertical distribution are particularly poor (Chen et al., 2022), creating a need to measure the vertical distribution of BC on a regional scale, from areas characterized by anthropogenic emissions from the ground to those characterized by long-range transport(Ramana et al., 2010). Among all the other methods, drones have recently gained popularity because of their high-cost efficiency, flexibility, and mobility. Besides comparing BC aerosol vertical distribution at an urban and a regional background site, this study also calibrates drone measurements using a 230-meter tower.

## EXPERIMENTAL SETUP

This study aims to measure the vertical profile of BC aerosols using a drone at two locations: 1. NAOK (National Atmospheric Observatory Košetice), which represents a regional background site, and 2. MFF (Faculty of Mathematics and Physics in Prague), which represents an urban location. At NAOK, a 250-meter measurement tower is also available, serving as a way to calibrate the drone measurements. Aethalometer AE33 (Aerosol Magee Scientific) is operating on the ground as well as on top of the tower.

Two instruments have been deployed on the drone (DJI Mavic 3). The micro-Aethalometer AE51 (AethLabs San Francisco, CA) provides real-time equivalent BC (eBC) concentration, while meteorological data (temperature and relative humidity) were sampled using a COMET data logger. The measurement interval is ten seconds to cover the high temporal variability of eBC concentrations at the polluted site and to cover changes in height during the flight. During the flights, the drone climbed vertically from the ground to 230 m and 100m AGL at a constant speed of  $1 \text{ m s}^{-1}$  along the tower at NAOK and the MFF building, respectively. The drone hovered at different heights for at least 5 minutes and then ascended in the same vertical direction at the same speed. The descended flights were not considered due to the propellers' effect on aerosols' flow. All inlets of the instruments were placed 30 cm above the drone to minimize the downwash effect (Villa et al., 2016).

## RESULTS AND CONCLUSIONS

Vertical profiles of black carbon aerosols were measured from July 31 - Aug 4, 2023 at NAOK and Aug 14 - Aug 20, 2023 at MFF. The weather conditions during the campaigns were rainy and gusty at NAOK, while at MFF temperatures were high. The vertical profile exhibits very little change from 4m to 100m at MFF, suggesting a well-mixed layer, while a slight concentration decrease above 100m elevation can be observed at NAOK (Fig. 1). The comparison of eBC concentrations from micro-Aethalometer AE51 on the drone and Aethalometer AE33 at the top of the tower (230m) can also be seen, establishing the comparability of the data.

The morning, noon, and evening profiles were also computed for both sites. The morning profiles were found to be the highest at both sites, while afternoon profiles were higher compared to the evening profiles at MFF due to traffic emissions (people leaving early from the office during the summertime).

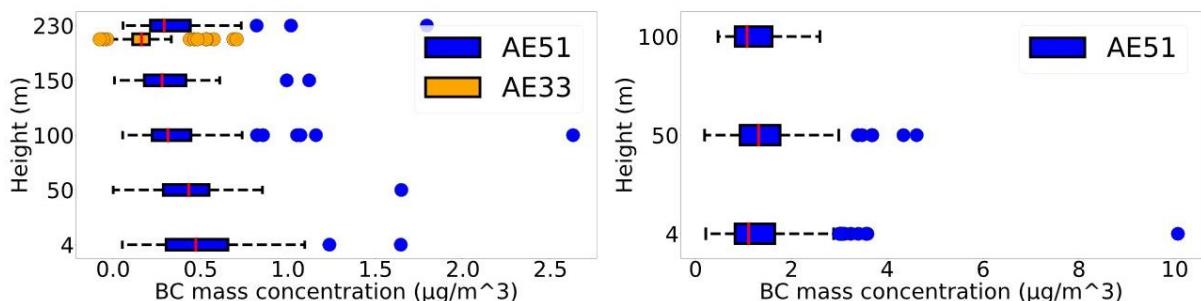


Fig. 1: Left: boxplot of eBC concentration from AE51 on the drone and from the reference device AE33 on the NAOK tower, right: boxplot of eBC concentration from AE51 on the drone at MFF.

## ACKNOWLEDGEMENT

This work was supported by MEYS of the Czech Republic under grants ACTRIS-CZ LM2023030, IGA Grant 2023 and from ACTRIS IMP - H2020-INFRADEV-2019-2, Grant Agreement no.: 871115.

## REFERENCES

- Bond, T. C., Doherty, S. J., Fahey, D. W., Forster, P. M., Berntsen, T., DeAngelo, B. J., Flanner, M. G., Ghan, S., Kärcher, B., and Koch, D.: Bounding the role of black carbon in the climate system: A scientific assessment, *J. Geophys. Res. Atmos.*, 118, 5380–5552, (2013).
- Chen, D., Liao, H., Yang, Y., Chen, L., Zhao, D., and Ding, D.: Simulated impacts of vertical distributions of black carbon aerosol on meteorology and PM 2.5 concentrations in Beijing during severe haze events, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 22, 1825–1844, 2022.
- Haywood, J. and Ramaswamy, V.: Global sensitivity studies of the direct radiative forcing due to anthropogenic sulfate and black carbon aerosols, *J. Geophys. Res. Atmos.*, 103, 6043–6058, (1998).
- Ramana, M., Ramanathan, V., Feng, Y., Yoon, S., Kim, S., Carmichael, G., and Schauer, J.: Warming influenced by the ratio of black carbon to sulphate and the black-carbon source, *Nature Geoscience*, 3, 542–545, (2010).
- Villa, T. F., Salimi, F., Morton, K., Morawska, L., and Gonzalez, F.: Development and validation of a UAV based system for air pollution measurements, *Sensors*, 16, 2202, (2016).

# **PM<sub>1</sub> UNDER THE MICROSCOPE: MULTI-ANNUAL AEROSOL OPTICAL PROPERTIES AND SIZE DISTIRBUTION OBSERVATION AT PERI-URBAN ATMOSPHERIC SITE ATOLL**

Lenka SUCHÁNKOVÁ<sup>1,2,3,4</sup> Eric BOURRIANNE<sup>4</sup>, Romain DE FILLIPI<sup>4</sup>, Joel F. DE BRITO<sup>4</sup>, Veronique Riffault<sup>4</sup>, Roman PROKEŠ<sup>1,2</sup>, Ivan HOLOUBEK<sup>1,2</sup>, Vladimír ŽDÍMAL<sup>3</sup>, Suzanne CRUMEYROLLE<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Global Change Research Institute, AS CR, Brno, Czech Republic,  
[suchankova.l@czechglobe.cz](mailto:suchankova.l@czechglobe.cz),

<sup>2</sup>Masaryk University, Brno, Czech Republic,

<sup>3</sup>Institute of Chemical Process Fundamentals, AS CR, Prague, Czech Republic,

<sup>4</sup>UMR 8518 Laboratoires d'Optique Atmosphérique, CNRS, Université de Lille, Lille, France

**Keywords:** PM<sub>1</sub>, Scattering coefficient, Nephelometer, Fossil fuel and biomass burning contribution, Aethalometer, SMPS

## INTRODUCTION

Atmospheric aerosols (AA) belong to short-lived climate forcers with high spatial and temporal variability. Although the radiative effects of AA are greatest on regional scales, changes in aerosol emissions can induce long-term global climate effects (Szopa et al., 2021). Thus, the measurement of aerosol properties is essential for better understanding of aerosol's impact on health and climate. Although several international projects and platforms have been monitoring AA properties worldwide (GAW, WMO, ACTRIS, EMEP, EUCAARI, etc., Pandolfi et al., 2018), only PM<sub>10</sub> or PM<sub>2.5</sub> cutoff sizes have been used for measurements, and information about PM<sub>1</sub> particles is missing.

The aim of this study is to present aerosol scattering properties with supporting data of absorption and particle number size distribution in PM<sub>1</sub> in years 2018-2022 at peri-urban atmospheric site "Atmospheric Observations in LiLLE" (ATOLL) in Lille, France. This study is the first to present results dedicated to aerosol scattering properties at this site.

## EXPERIMENTAL SETUP

ATOLL is a peri-urban atmospheric station located in Villeneuve d'Ascq, Northern France (50.6114 N, 3.1406 E, 60 m a.s.l.), 6 km away from the city center of Lille. The station is part of the Aerosols, Clouds, and Trace gases Research InfraStructure (ACTRIS, <http://www.actris.net>), providing high-quality long-term atmospheric data in northern France. Measurements used for the present study were performed between January 1, 2018, and December 31, 2022.

Measurements of the dry total scattering ( $\sigma_{\text{sp}}$ ) and backscattering ( $\sigma_{\text{bsp}}$ ) coefficients are performed using Aurora 3000 nephelometer (ECOTECH) operating at 450, 525, and 635 nm at 5 L min<sup>-1</sup> with a Nafion dryer upstream of the instrument (<40% RH) and a PM<sub>1</sub> cyclone. The nephelometer is adjusted daily using particle free air and calibrated monthly using CO<sub>2</sub>. Both scattering coefficients have been corrected from angular truncation errors and illumination intensity non-idealities based on Müller et al. (2009). Climate relevant variables such as the scattering Ångström exponents (SAE), hemispheric backscattering ratio  $b$  and the asymmetry factor  $g$  were calculated.

Dry absorption coefficients ( $\sigma_{abs}$ ) were continuously measured with a seven-wavelength aethalometer (AE33, Magee Scientific Inc., (Cuesta-Mosquera et al., 2021)) at a sampling flow rate of 5 L min<sup>-1</sup> downstream of a PM<sub>1</sub> cyclone (BGI SCC1.197, Mesa Labs). The spectral dependency of  $\sigma_{abs}$  was used to determine the contributions of traffic (fossil fuel – BC<sub>ff</sub>) and biomass burning (BC<sub>bb</sub>) to eBC via a source apportionment model (Sandradewi et al., 2008). The concentration of Brown carbon (BrC) was also calculated.

The Scanning Mobility Particle Sizer (SMPS) measures every 5 minutes the particle number size distribution between 15.7-800 nm (divided into more than 100 bins) at an aerosol flow rate 1 L min<sup>-1</sup> downstream of a Nafion membrane. The SMPS system consisted of a condensation particle counter (TSI model 3775), a differential mobility analyzer (DMA, TSI 3081A) as described by Villani et al. (2007) and a Nickel aerosol neutralizer (Ni-63 95MBq). The sheath flow rate 4.8 L min<sup>-1</sup> was controlled with a critical orifice in a closed-loop arrangement (Jokinen and Mäkelä, 1997). The scan time was 300 seconds, and the particle concentrations were corrected by considering multiple charge effects and diffusion losses calculated using the manufacturer software and algorithms (AIM 10.2.0.11).

To identify origin of air masses coming to ATOLL, HYSPLIT air mass back trajectories of 72 hours and exceptionally 10 days (for December 2022) were run (Stein et al., 2015).

## RESULTS AND CONCLUSIONS

The overall data coverage of the aerosol light scattering data was 81 % (2018-2022). The medians of  $\sigma_{sp}$  over the entire observed period were 31.5 Mm<sup>-1</sup>, 24.8 Mm<sup>-1</sup> and 19.3 Mm<sup>-1</sup>, while  $\sigma_{bsp}$  medians were around 4.0 Mm<sup>-1</sup>, 3.3 Mm<sup>-1</sup>, and 2.8 Mm<sup>-1</sup> at 450, 525 and 635 nm, respectively. The Mann-Kendall seasonal test showed a significant decrease of  $\sigma_{sp}$  at 525 (Fig. 2) and 635 nm over the observed time, both of 2.0 Mm<sup>-1</sup> year<sup>-1</sup>, respectively. No significant decrease was observed for  $\sigma_{bsp}$  at any wavelength, suggesting a relative increase in the backscattering fraction relative to total scattering. This observation is supported by a significant increase in  $b$  and significant decrease in  $g$  at all wavelengths.

The median of  $\sigma_{ap}$  at 525 nm was 5.1 Mm<sup>-1</sup>, the median concentration of eBC at 880 nm was 330 ng.m<sup>-3</sup> and median concentration of BrC at 370 nm was 100 ng.m<sup>-3</sup> throughout the whole period. Analysis of the contribution of fossil fuel ( $\sigma_{ap\_ff}$ ) and biomass burning ( $\sigma_{ap\_bb}$ ) to absorption showed an overall  $\sigma_{ap\_ff}$  median of 4.0 Mm<sup>-1</sup> and  $\sigma_{ap\_bb}$  median of 2.0 Mm<sup>-1</sup>. Although no significant interannual change was found for  $\sigma_{ap}$ , eBC or BrC,  $\sigma_{ap\_ff}$  showed a significant decrease in all seasons in total light absorption by aerosols in Lille (Tab. 1).

The size distribution was divided into two modes: particles 20-300 nm and 300-800 nm. A closer look has also been taken at the particles in sizes 20-30 and 30-60 nm. All size modes except 300-800 nm showed a statistically significant increase in concentration over time ( $p<0.05$ ,  $\alpha=0.05$ ) with the steepest increase observed for the 20-30 nm size fraction (Tab. 1). The median concentrations of 20-30 nm, 30-60 nm, 20-300 nm and 300-800 nm were 1216, 2012, 5736 and 43 # cm<sup>-3</sup>, respectively. Crumeyrolle et al. (2023) observed strong influence of new particle formation events (NPF) on the number concentration from 15.7 to 100 nm in summer and spring at ATOLL site.

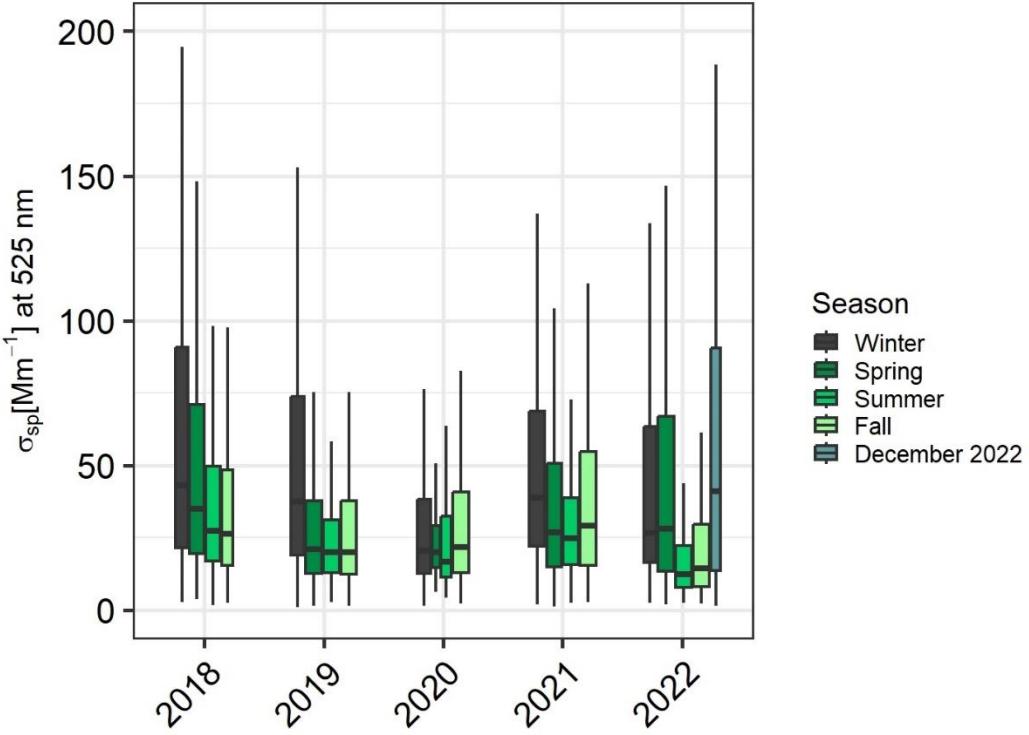


Fig. 2: Seasonal and annual variation of  $\sigma_{sp}$  at 525 nm. The widths of boxplots are proportional to the square roots of number of observations in separate seasons and extend to the minimum and maximum values within a range defined by the 1.5 times the interquartile range.

Tab. 1: Slopes (variable/year) and Mann-Kendall Seasonal test results (tau and p-value) of selected optical properties and particle number size distribution modes. Significant trends are highlighted.

	Slopes	Mann-Kendall Seasonal test	
		tau	p-value
$\sigma_{sp}$ at 450 nm	-2.1 Mm <sup>-1</sup> /year	-0.16	0.08
$\sigma_{sp}$ at 525 nm	-2.0 Mm <sup>-1</sup> /year	<b>-0.18</b>	<b>0.05</b>
$\sigma_{sp}$ at 635 nm	-2.0 Mm <sup>-1</sup> /year	<b>-0.16</b>	<b>0.03</b>
$\sigma_{bsp}$ at 450 nm	-0.3 Mm <sup>-1</sup> /year	-0.15	0.08
$\sigma_{bsp}$ at 525 nm	-0.2 Mm <sup>-1</sup> /year	-0.15	0.10
$\sigma_{bsp}$ at 635 nm	-0.2 Mm <sup>-1</sup> /year	-0.16	0.07
$\sigma_{ap}$ at 250 nm	-0.3 Mm <sup>-1</sup> /year	-0.14	0.14
<b><math>\sigma_{ap\_ff}</math></b>	<b>-0.3 Mm<sup>-1</sup>/year</b>	<b>-0.20</b>	<b>0.03</b>
$\sigma_{ap\_bb}$	-0.1 Mm <sup>-1</sup> /year	-0.05	0.59
eBC	-23 ng m <sup>-3</sup> /year	-0.17	0.07
BrC	-4 ng m <sup>-3</sup> /year	-0.09	0.35
<b>Mode 20-30 nm</b>	<b>239 # ccm<sup>-3</sup>/year</b>	<b>0.56</b>	<b>&lt;0.001</b>
<b>Mode 30-60 nm</b>	<b>132 # ccm<sup>-3</sup>/year</b>	<b>0.32</b>	<b>&lt;0.001</b>
<b>Mode 20-300 nm</b>	<b>596 # ccm<sup>-3</sup>/year</b>	<b>0.35</b>	<b>&lt;0.001</b>
Mode 300-800 nm	-1 # ccm <sup>-3</sup> /year	-0.03	0.76
Mass concentration	271 ng.m <sup>-3</sup> /year	0.03	0.76

Further investigation must be performed to link NPF with the significant increase in particle concentration in 20-30 nm size mode over time. The observed median PM<sub>1</sub> mass concentration was 8.3  $\mu\text{g m}^{-3}$  (assuming a constant over size distribution and over time density of 1.8 g cm<sup>-3</sup>) with no significant interannual change due to the small contribution of particles in the 20-300 nm size mode to the overall mass concentration of aerosols.

Regarding the data COVID-19 pandemic, the analysis did not show a significant influence on any of the aerosol properties. Concerning the European oil and gas crisis, it has been noticed that December 2022 influenced the trend of winter and annual variations of all observed variables: The war in Ukraine caused restrictions on Russia's gas supply to Europe. The resulting gas and oil prices led to the European oil and gas crisis, which was noticeable mainly in December 2022 due to the need for residential heating. As a result, citizens and industry returned to a higher consumption of biomass, wood, and coal. In addition, a significant increase in coal usage for electricity generation was observed in December 2022 for the whole of United Kingdom (gov.uk, 2023), resulting in increased levels of  $\sigma_{\text{sp}}$ ,  $\sigma_{\text{bsp}}$ ,  $\sigma_{\text{ap}}$  at all wavelengths, SAE, eBC, BrC, particle effective radius, mass concentration and number concentration of particles from 300-800 nm in December 2022.

Alongside of local residential sources, analysis of ten-day backward trajectories from HYSPLIT model in December 2022 (

Fig. 3) showed the significant air mass transport coming from southwest of France (Cordemais power plant) and northwest of United Kingdom (Ratcliffe-on-Soar power station). Each of the two suspected coal-fired power plants are one of only two remaining active coal power plants in France and the United Kingdom.

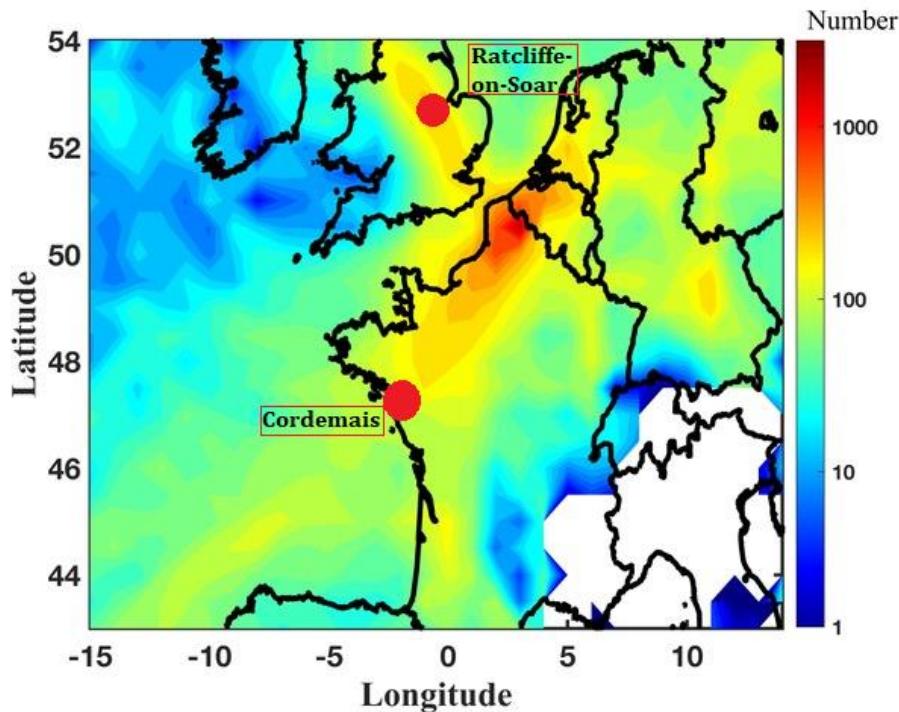


Fig. 3: 10-day hourly back-trajectories arriving at ATOLL in December 2022. Back-trajectories were calculated for each hour at ATOLL arriving at half the boundary layer height using GDAS 1° × 1° meteorological data. The color contour represents the number of back-trajectory crossing counts in each grid cell (resolution 0.2° × 0.2°). The locations of coal-supplied power plants in France and the United Kingdom are indicated with red circles.

## ACKNOWLEDGEMENT

This research was supported by the French national research agency (ANR) under the MABCaM (ANR-16-CE04-0009) contract. Part of the instrumental system has been financially supported by the CaPPA project (Chemical and Physical Properties of the Atmosphere), which is funded by the French National Research Agency (ANR) through the PIA (Programme d'Investissement d'Avenir) under contract "ANR-11-LABX-0005-01", and by the Regional Council "Hauts-de-France". ATOLL is a French component of the Aerosol, Clouds and Trace Gases Research Infrastructure. The authors also thank the Région Hauts-de-France, the Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche (CPER Climibio), and the European Fund for Regional Economic Development for their financial support. The authors gratefully acknowledge the NOAA Air Resources Laboratory (ARL) for the provision of the HYSPLIT transport and dispersion model and/or READY website (<https://www.ready.noaa.gov>) used in this publication. L. Suchánková was granted a MOBLILEX (uLille) scholarship to work in the LOA. This work was financially supported by the Ministry of Education, Youth and Sports of CR within the Large Research Infrastructure ACTRIS Czech Republic [LM2023030], the CzeCOS [LM2023048] and from ACTRIS IMP - H2020-INFRADEV-2019-2, Grant Agreement no.: 871115.

## REFERENCES

- Crumeyrolle, S., Kontkanen, J.S.S., Rose, C., Velazquez Garcia, A., Bourrianne, E., Catalfamo, M., Riffault, V., Tison, E., Ferreira De Brito, J., Visez, N., Ferlay, N., Auriol, F., Chiapello, I., Measurement report: Atmospheric new particle formation at a peri-urban site in Lille, northern France, *Atmos. Chem. Phys.*, 23, 183–201, (2023).
- Cuesta-Mosquera, A., Mocnik, G., Drinovec, L., Müller, T., Pfeifer, S., Minguillon, M.C., Briel, B., Buckley, P., Dudoitidis, V., Fernández-García, J., Fernandez-Amado, M., De Brito, J.F., Riffault, V., Flentje, H., Heffernan, E., Kalivitis, N., Kalogridis, A.C., Keernik, H., Marmureanu, L., Luoma, K., Marinoni, A., Pikridas, M., Schauer, G., Serfozo, N., Servomaa, H., Titos, G., Yus-Diez, J., Zioła, N., Wiedensohler, A., Intercomparison and characterization of 23 Aethalometers under laboratory and ambient air conditions: Procedures and unit-to-unit variabilities, *Atmos. Meas. Tech.*, 14, 3195–3216, (2021).
- gov.uk, 2023. Energy Trends: UK solid fuels and derived gases [WWW Document]. URL <https://www.gov.uk/government/statistics/solid-fuels-and-derived-gases-section-2-energy-trends> (accessed 10.3.23).
- Jokinen, V., Mäkelä, J.M., Closed-loop arrangement with critical orifice for DMA sheath/excess flow system, *J. Aerosol Sci.*, 28, 643–648, (1997).
- Müller, T., Nowak, A., Wiedensohler, A., Sheridan, P., Laborde, M., Covert, D.S., Marinoni, A., Imre, K., Henzing, B., Roger, J.C., Dos Santos, S.M., Wilhelm, R., Wang, Y.Q., De Leeuw, G., 2009. Angular illumination and truncation of three different integrating nephelometers: Implications for empirical, size-based corrections, *Aerosol Sci. Technol.*, 43, 581–586, (2009).
- Pandolfi, M., Alados-Arboledas, L., Alastuey, A., Andrade, M., Angelov, C., Artiñano, B., Backman, J., Baltensperger, U., Bonasoni, P., Bukowiecki, N., Collaud Coen, M., Conil, S., Coz, E., Crenn, V., Dudoitidis, V., Ealo, M., Eleftheriadis, K., Favez, O., Fetfatzis, P., Fiebig, M., Flentje, H., Ginot, P., Gysel, M., Henzing, B., Hoffer, A., Holubova Smejkalova, A., Kalapov, I., Kalivitis, N., Kouvarakis, G., Kristensson, A., Kulmala, M., Lihavainen, H., Lunder, C., Luoma, K., Lyamani, H., Marinoni, A., Mihalopoulos, N., Moerman, M.,

- Nicolas, J., O'Dowd, C., Petäjä, T., Petit, J.E., Marc Pichon, J., Prokopciuk, N., Putaud, J.P., Rodríguez, S., Sciare, J., Sellegri, K., Swietlicki, E., Titos, G., Tuch, T., Tunved, P., Ulevicius, V., Vaishya, A., Vana, M., Virkkula, A., Vratolis, S., Weingartner, E., Wiedensohler, A., Laj, P., A European aerosol phenomenology - 6: Scattering properties of atmospheric aerosol particles from 28 ACTRIS sites, *Atmos. Chem. Phys.*, 18, 7877–7911, (2018).
- Stein, A.F., Draxler, R.R., Rolph, G.D., Stunder, B.J.B., Cohen, M.D., Ngan, F., Noaa's hysplit atmospheric transport and dispersion modeling system, *Bull. Am. Meteorol. Soc.*, 96, 2059–2077, (2015).
- Szopa, S., Naik, V., Adhikary, B., Artaxo, P., Berntsen, T., Collins, W.D., Aas, W., Akritidis, D., Allen, R.J., Kanaya, Y., Prather, M.J., Kuo, C., Zhai, P., Pirani, A., Connors, S., Péan, C., Berger, S., Caud, N., Chen, Y., Goldfarb, L., Gomis, M., Huang, M., Leitzell, K., Lonnoy, E., Matthews, J., Maycock, T., Waterfield, T., Yelekçi, O., Yu, R., Zhou, B., Short-lived Climate Forcers Coordinating Lead Authors: Lead Authors: Contributing Authors: Review Editors: Chapter Scientist: to the Sixth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change, Climate Change 2021: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Sixth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change, (2021).
- Villani, P., Picard, D., Marchand, N., Laj, P., Design and validation of a 6-volatility tandem differential mobility analyzer (VTDMA), *Aerosol Sci. Technol.*, 41, 898–906, (2007).

# HIGHLY-TIME RESOLVED ELEMENTAL SOURCE APPORTIONMENT OF PM<sub>2.5</sub> AT AN URBAN TRAFFIC SITE IN PRAGUE

Laurence C. WINDELL<sup>1</sup>, Petra POKORNÁ<sup>1</sup>, Jakub ONDRÁČEK<sup>1</sup>, Jaroslav SCHWARZ<sup>1</sup>, Radek LHOTKA<sup>1</sup>, Petr VODIČKA<sup>1</sup>, Naděžda ZÍKOVÁ<sup>2</sup>, Philip K. HOPKE<sup>2</sup> and Vladimír ŽDÍMAL<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Institute of Chemical Process Fundamentals AS CR, Prague, Czech Republic,  
windell@icpf.cas.cz

<sup>2</sup>University of Rochester School of Medicine and Dentistry, Rochester, US

Keywords: Source apportionment, Traffic, Online, Xact, EC/OC, PM<sub>2.5</sub>ODUCTION

Metal content in traffic emissions is often overlooked during regulation and policymaking. Exhaust and non-exhaust traffic emissions, including tire and brake wear and resuspended dust, contribute significantly to particulate matter and pose significant health effects to humans in urban areas (Johansson et al., 2009). The current lack of strict regulations on these metal emissions draws attention to the need for controls and monitoring, as reflected in the recent Euro 7 standards proposal on traffic emissions.

This work aims to quantify metal emissions from traffic at an urban traffic site in Prague, Czech Republic, identify key tracers of emissions, and investigate exhaust and non-exhaust emissions observable in fine particulate matter (PM<sub>2.5</sub>). This project signifies the first high-time resolution elemental analysis of Prague aerosols.

## EXPERIMENTAL METHODS

A one-month-long measurement campaign was conducted from February to March 2020 at an urban traffic site in Prague (16,500 vehicles and 700 trams per day). Elemental data were obtained from an Xact625i Ambient Metals Monitor (nondestructive energy dispersive X-ray fluorescence, EDXRF) and elemental/organic carbon from a Sunset Laboratory EC/OC analyzer, both equipped with a PM<sub>2.5</sub> head at a two-hour time resolution.

Source apportionment was used to identify individual sources using Positive Matrix Factorization (US EPA PMF 5.0). HYSPLIT was used for air mass backtrajectory analysis (Stein et al., 2015).

## RESULTS AND CONCLUSIONS

Five factors were identified: i) *Dust*, ii) *Local heating*, iii) *Marine*, iv) *Secondary sulfate* and v) *Traffic* (Fig. 1). *Dust* was characterized by crustal elements resuspended by traffic activity. *Local heating*, the dominant factor, was associated with K and OC, related to heating through coal and biomass burning. The *Marine* factor was associated with marine salts originating from the Atlantic alongside road salts. *Secondary sulfate* was characterized by S, As and EC, representing regional transport of coal-fired power plant emissions. *Traffic* consisted of exhaust (Mn, Cr and EC) and non-exhaust (Zn, Fe) emissions from vehicles, with a lower contribution than expected for a traffic site.

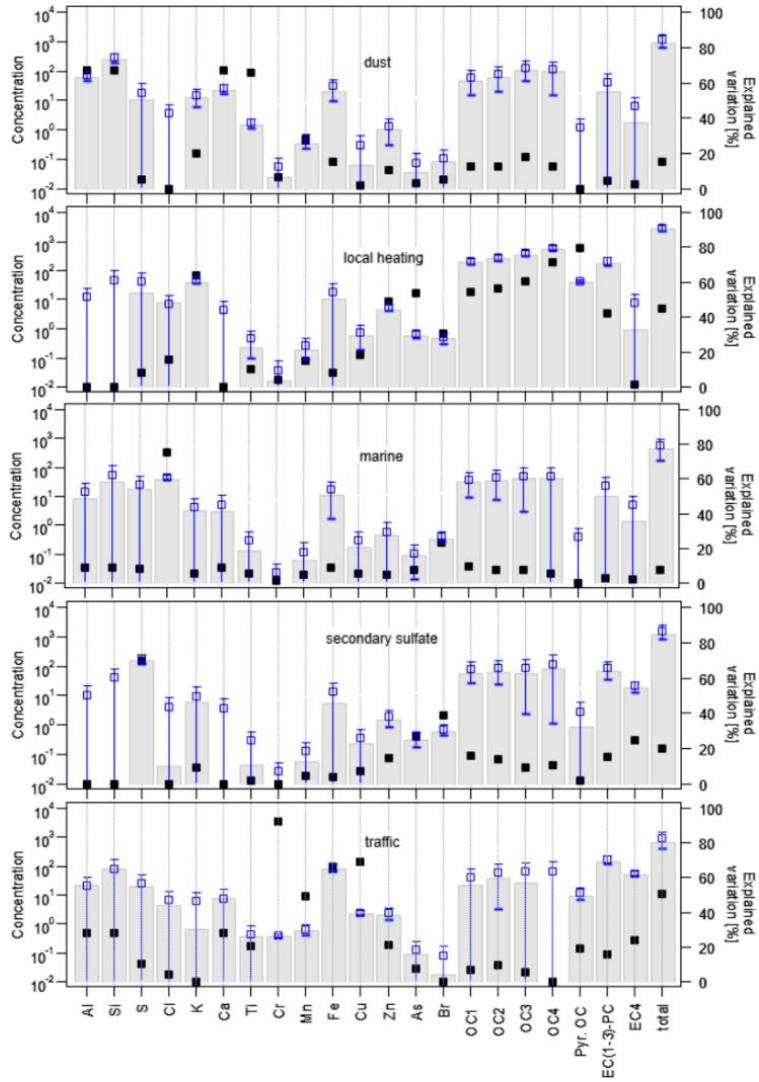


Fig. 1: PMF source profile. Bars represent mass concentrations (ng/m<sup>3</sup>), open bars represent mean DISP (distributed source pathway) values, and error bars represent confidence intervals.

Local heating dominated local emissions, while traffic had a low percentage contribution to total emissions, contrary to expectations. Markers of both exhaust and non-exhaust emissions from traffic were detected. Evidence of long-distance transported coal emissions was found, with significant implications for air quality in Prague.

#### ACKNOWLEDGEMENT

This conference contribution was supported by the Ministry of Education, Youth and Sports of the Czech Republic under grants ACTRIS-CZ LM2023030, ACTRIS-CZ RI (CZ.02.1.01 / 0.0 / 0.0 / 16\_013 / 0001315), ACTRIS IMP - H2020-INFRADEV-2019-2, Grant Agreement no.: 871115. and LTAUSA19006.

#### REFERENCES

- Johansson, C., Norman, M. and Burman, L., Road traffic emission factors for heavy metals, *Atmospheric Environment*, 43(31), 4681-4688, (2009).
- Stein, A. F., Draxler, R. R., Rolph, G. D., Stunder, B. J. B., Cohen, M. D. and Ngan, F., NOAA'S HYSPLIT atmospheric transport and dispersion modeling system, *Bulletin of the American Meteorological Society*, 96(12), 2059-2078, (2015)

# THE ORIENTATIONS OF RIGID GLASS FIBRES IN TURBULENT FLOWS INSIDE A REPLICA OF HUMAN AIRWAYS

František LÍZAL<sup>1</sup>, Jana KÁNSKÁ<sup>1</sup>, Matouš CABALKA<sup>2</sup>, Ondrej MIŠÍK<sup>1</sup>, Milan MALÝ<sup>1</sup>,  
Ondřej CEJPEK<sup>1</sup>, Miloslav BĚLKA<sup>1</sup>, Jan JEDELSKÝ<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Dpt. of Thermodynamics and Environmental Eng., Faculty of Mechanical Engineering,  
Brno University of Technology, Brno, the Czech Republic, lizal@fme.vutbr.cz

<sup>2</sup> Institute of Mathematics, Faculty of Mechanical Engineering, Brno University of  
Technology, Brno, the Czech Republic, Matous.Cabalka@vutbr.cz

Keywords: Fibrous aerosols, Fibres, Human airways

## INTRODUCTION

The inhalation of fibers has long been recognized for its potential to induce a range of health-related concerns, primarily stemming from their ability to deeply penetrate the lower regions of the human respiratory system (Aust et al., 2011). However, instead of merely perceiving this behavior as a source of health risks, it presents an intriguing opportunity for the targeted delivery of therapeutic agents to the alveoli. This prospect not only captivates with its potential benefits but also holds significant commercial promise. Addressing this challenge, partly due to the limitations of our existing mathematical and computational models, which struggle to accurately predict the delivered dose for individual patients and advancing our understanding of fiber dynamics in turbulent flows, this contribution introduces new data acquired within a replica of the human trachea and the first airway bifurcation. The measurements were performed under realistic inhalation conditions.

The critical parameter for any calculation of the fate of inhaled fibers and precise predictions of deposited fractions in human airways is the orientation of fibers during their flow through bifurcating channels. Therefore, the analysis primarily focuses on orientations of fibres upstream and downstream of the first airway bifurcation.

## EXPERIMENTAL SETUP

The experiment involved the use of fibers prepared from Supafil® Loft glass wool (Knauf Insulation GmbH, Simbach am Inn, Germany). The fibers were produced by crushing the wool with a mechanical press. The fibres were dispersed by a fluidized-bed-type disperser and introduced into the replica of airways made of glass tubes with diameters corresponding to that of the human trachea and main bronchi. The first airway bifurcation, i.e. the piece connecting the trachea and left and right daughter branches was produced by 3D-printing from the realistic geometry originating from CT scans.

The fibers had a diameter ranging from 4 to 6  $\mu\text{m}$  and a length ranging from 30 to 50  $\mu\text{m}$ . Recording of the fiber flow was carried out using a high-speed camera, the FASTCAM SA-Z (Photron, Japan), equipped with a long-distance microscope with a 12X Zoom lens from NAVITAR (New York, USA), which included a 2X F-mount adapter (type 1-62922) and a 12 mm F.F zoom lens (type 1-50486). The images were captured at a spatial resolution of 1.5  $\mu\text{m}$  per pixel, with maximum image dimensions of 1.5×1.5 mm for a resolution of 1024×1024 pixels. The flow was illuminated by background lighting, which

was provided by a pulse LED light model HPLS-36DD18B (Lightspeed Technologies, USA), with a light pulse duration of 400–800 ns.

## RESULTS

The recorded data were processed using in-house image-processing software to recognize fiber orientations. Tab. 1 displays the numbers of horizontally and vertically oriented fibers at various measurement points. The coordinates are consistently provided within the cross-section as distances from the right side of the specific airway, or from the back of the airways, marked with the letter "B." Horizontal orientations indicate alignment parallel to streamlines, and while this orientation was frequent, it was not typically dominant.

Tab. 1: Numbers of horizontally and vertically oriented fibers recorded at various locations within the replica of the human airways under light breathing conditions. (T=trachea, L/R=left/right bronchus, F/S=frontal/sagittal cross-section, R1=cross-section immediately downstream of the bifurcation, R3=3 mm below R1).

Breathing regime and measured cross-section	Measured point	Inlet		Outlet		Observed flips	
		H	V	H	V	V→H	H→V
T-F	1.5 mm	16	14	16	14	0	0
	3.1 mm	20	10	20	10	0	0
	7.75 mm	14	16	14	16	0	0
	12.4 mm	14	16	14	16	0	0
	14.0 mm	17	13	17	13	0	0
L-F (R1)	1.5 mm	16	14	17	13	1	0
	2.15 mm	18	12	19	11	1	0
	5.35 mm	22	8	24	6	2	0
	1.5 mm	16	14	17	13	1	0
T-S	3.1 mm	11	19	11	19	0	0
	7.75 mm	14	16	14	16	0	0
	12.4 mm	21	9	21	9	0	0
	14.0 mm	25	5	25	5	0	0
R-S (R1)	B 5.35 mm	17	13	19	11	2	0
L-S (R1)	B 5.35 mm	13	17	12	18	0	1
	1.5 mm	15	15	15	15	0	0
L-F (R3)	2.15 mm	23	7	23	7	1	1
	5.35 mm	20	10	24	6	4	0

## ACKNOWLEDGEMENT

This work was supported by the Czech Science Foundation under the grant GA22-20357S. We acknowledge the assistance of ChatGPT, an AI language model, in refining the text of this abstract.

## REFERENCES

Aust, Ann E., Cook, Philip M., Dodson, Ronald F., Morphological and Chemical Mechanisms of Elongated Mineral Particle Toxicities, Journal of Toxicology and Environmental Health, Part B, 2011, 14:1-4, 40-75, (2011).

# INFLUENCE OF RESPIRATORY TRACT CONDITIONS ON PARTICLE SIZE DISTRIBUTIONS GENERATED BY COMMERCIALLY AVAILABLE INHALERS

Ludmila MAŠKOVÁ, Vladimír ŽDÍMAL, Jakub ONDRÁČEK

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

Keywords: Number size distribution, Inhaler, Hygroscopicity

## INTRODUCTION

Pressurized metered dose inhalers (MDI) and dry powder inhalers (DPI) are an integral part of the treatment of lung diseases such as asthma and chronic obstructive pulmonary disease (COPD) (Vichrow *et al.*, 2008). An important characteristic of particles dosed by MDI and DPI is particle size distribution (PSD) (Byron, 1990). This may vary depending on the formulation, but also on the temperature and relative humidity (RH) changes during the transport from the inhaler to the human respiratory tract. The aim of this study was to determine the influence of RH and inspiratory flow rates on the PSD characteristics and predict deposition efficiency of inhalable particles in the lungs.

## EXPERIMENTAL SETUP

Four commercially available inhalers used to treat asthma and COPD were tested. The list of inhalers together with manufacturer information is provided in Tab. 1. To measure particle number size distribution an on-line spectrometer APS 3321 (TSI) was used. Aerosol samples from individual inhalers were led through a stainless steel tubing simulating the geometry of the human respiratory tract with the first bend behind the oral cavity. The flow rates were 30, 60 and 90 lpm and the size distributions were measured in 52 size channels in the range of 0.5 - 20  $\mu\text{m}$ . All measurements were performed under laboratory conditions  $t = 25 \pm 0.5^\circ\text{C}$  and  $\text{RH} = 35 \pm 5\%$ , that were measured by using of datalogger View2 (Tinytag). The influence of increased RH was measured under conditions  $t = 25 \pm 0.5^\circ\text{C}$ ,  $\text{RH} = 90 \pm 1\%$  and flow rate 30 lpm. For these measurements, a humidifier connected to the cryostat and T/RH sensor were installed between the elbow and the isokinetic sampling for the APS spectrometer.

Tab. 1: List of inhalers with manufacturer information.

Inhaler	Type	Active substance ( $\mu\text{g}/\text{dose}$ )	Excipient
Flutiform	MDI	Fluticasone propionate (50) Formoterol Fumarate Dihydrate (5)	Ethanol, Apaflurane
Fullhale	MDI	Salmeterol xinafoate (25) Fluticasone propionate (125)	Norflurane
Ventolin	MDI	Sulbutamoli sulfas (120,5)	Norflurane
Spiriva	DPI	Tiotropia (18)	Lactose monohydrate

## RESULTS AND CONCLUSIONS

An example of PSDs measured at different inspiratory flow rates are shown in Fig. 1a and under ambient condition and at higher relative humidity in Fig. 1b. The results showed that the increasing inspiratory flow rate had a minimal effect on the position of the modes of the individual distributions of all tested inhalers. The differences in PSD, measured under ambient conditions and at RH of 90%, were minimal and did not affect the assumed probability of inhalant deposition.

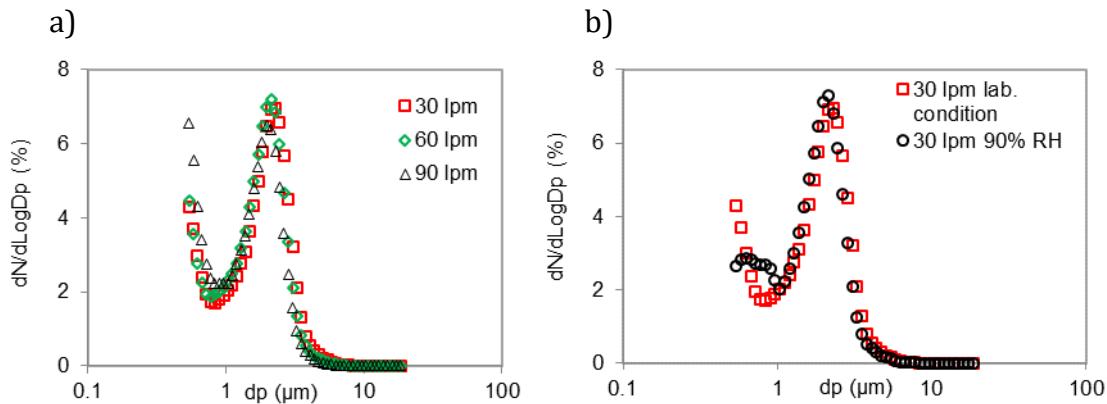


Fig. 1: Number particle size distributions of the Fulhale inhaler under different a) inspiration flow rates and b) RH

## ACKNOWLEDGEMENT

This work was supported by the by the MEYS project LTC17010 and COST-European Cooperation in Science and Technology, to the COST Action MP1404 (SimInhale).

## REFERENCES

- Virchow J. C., Crompton G. K., Dal Negro R., Pedersen S., Magnan A., Seidenberg J., Barnes P. J., Importance of inhaler devices in the management of airway disease, *Respir Med*, 102(1), 10-19, (2008).
- Byron P. R., *Respiratory drug delivery*, CRC Press, Boca-Raton, (1990).

## **FOREST SPRINGS, A SAFE SOURCE OF DRINKING WATER?**

Pavel MIKUŠKA<sup>1</sup>, Lukáš ALEXA<sup>1</sup>, Soňa KOUŘILOVÁ<sup>2</sup>, Hana CIGÁNKOVÁ<sup>1</sup>, Kamil KRŮMAL<sup>1</sup>, Petra ITTERHEIMOVÁ<sup>1</sup>, Petr KUBAŇ<sup>1</sup>, Tomáš MATOUŠEK<sup>1</sup>, Magdalena BAREŠOVÁ<sup>3</sup>, Martin PIVOKONSKÝ<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Institute of Analytical Chemistry of the CAS, v. v. i., Brno, Czech Republic,  
mikuska@iach.cz

<sup>2</sup>Brno University of Technology, Faculty of Chemistry, Chemistry and Technology of Environmental Protection, Brno, Czech Republic

<sup>3</sup>Institute of Hydrodynamics of the CAS, v. v. i., Prague, Czech Republic

**Keywords:** Spring, Forest, Chemical pollution, Bacteriological contamination

### **INTRODUCTION**

Springs are generally classified as underground water sources. Springs often serve as a source of drinking water, either for random tourists or are specifically targeted by local residents who use them as an alternative to tap water. For most springs, no information on the water quality is available, which in the case of potential pollution can lead to very serious health consequences for consumers, and therefore regular monitoring of the quality of these waters is very important. The aim of this study was to determine the physical parameters and chemical and bacteriological composition of water in selected forest springs around Brno.

### **EXPERIMENTAL SETUP**

Samples were collected in spring and autumn 2023. During sample collection we measured in situ water temperature and spring yield and in the laboratory pH, conductivity, chemical oxygen demand, acid neutralizing capacity, chemical and bacteriological composition.

Chemical analyses of samples included measurement of anions by ion chromatography (ICS 2100, Dionex), cations by capillary electrophoresis (Agilent 7100, Agilent Technologies), NH<sub>4</sub><sup>+</sup> by continuous flow method with fluorescence detection (Alexa and Mikuška, 2020), elements by ICP-MS (model Agilent 7700x, Agilent Technologies), total organic carbon (TOC) and dissolved organic carbon by TOC-VCPh analyser (Shimadzu). Bacteriological analysis (Intestinal Enterococci, Escherichia coli and Coliform bacteria) of water samples was provided by the Public Health Institute Ostrava.

### **RESULTS AND DISCUSSION**

25 easily accessible forest springs with running water, guided in the database of estudanky.eu as a source of drinking water, have been selected for monitoring. Quality of spring water was evaluated according to the requirements for drinking water.

Conductivity and pH of most samples satisfied the required limit. The concentrations of NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, anions and elements in none of the samples exceeded the limit value set for drinking water. Higher chemical oxygen demand and exceeded limit for TOC show increased concentration of organic compounds in several spring samples.

Water from 16 springs was contaminated with at least one of the studied bacteria (mostly with Coliform bacteria), indicating faecal pollution of the source area of water.

A comparison of the overall results of spring and autumn samples will be presented.

## CONCLUSIONS

Water from 25 forest springs was characterized for basic physical parameters and chemical and bacteriological composition. Chemical composition was mostly within limits for drinking water, but bacteriological results indicate faecal pollution of water in majority of studied springs.

## ACKNOWLEDGEMENT

This work was supported by Research Programme Strategy AV21 Water for Life.

## REFERENCES

Alexa, L. and Mikuška, P., Simultaneous Determination of Gaseous Ammonia and Particulate Ammonium in Ambient Air Using a Cylindrical Wet Effluent Diffusion Denuder and a Continuous Aerosol Sampler, *Anal. Chem.*, 92, 15827-15836 (2020).

# **HMOTNOSTNÍ KONCENTRACE CO, OGC, PRACHU A ENERGETICKÉ ÚČINNOSTI REÁLNÝCH STACIONÁRNÍCH SPALOVACÍCH ZDROJŮ PRO VYTÁPĚNÍ DOMÁCOSTÍ PEVNÝMI PALIVY**

František HOPAN, Jiří HORÁK, Jiří RYŠAVÝ, Martin CHMELÁŘ, Jiří KREMER, Oleksandr MOLCHANOV

Vysoká škola báňská – Technická univerzita Ostrava, CEET, Výzkumné energetické centrum, Ostrava, Česká Republika, frantisek.hopan@vsb.cz

Klíčová slova: Kotle, Pevná paliva, Reálné provozní podmínky, CO, OGC, prach, Energetická účinnost

## **SUMMARY**

Based on the experience with testing stationary combustion sources for solid fuels during research and certification activities in the testing room, a procedure for testing these sources in real operation in households was developed. The aim was to use this testing procedure to determine the operating parameters of the combustion sources under realistic conditions. A total of 111 boilers of different designs burning different types of solid fuels were measured in real operation. For each tested boiler measured, the mass concentrations of CO, OGC and dust were determined as well as the energy efficiency was also determined. The results are statistically evaluated and compared with the requirements of EN 303-5 and the legislative requirements of the Air Protection Act 201/2012 Coll.

## **ÚVOD**

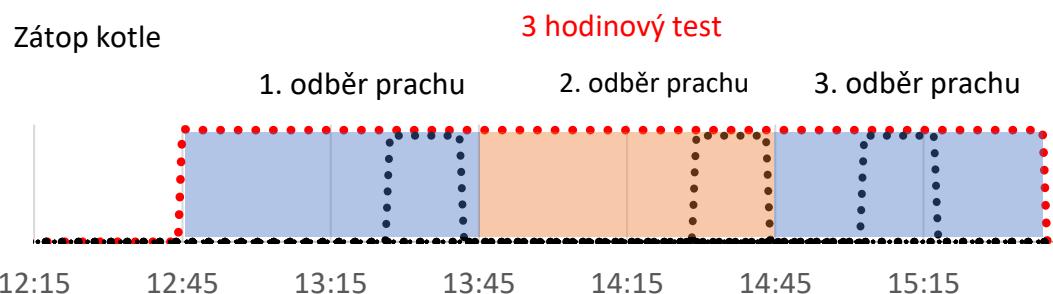
Na základě zkušeností s testováním stacionárních spalovacích zdrojů na pevná paliva (dále jen spalovací zdroje) při výzkumných a certifikačních činnostech ve zkušebně byl vypracován postup testování těchto zdrojů v reálném provozu v domácnostech. Cílem bylo pomocí tohoto postupu testování zjistit provozní parametry spalovacích zdrojů v reálných podmírkách. Celkem bylo změřeno 111 reálně provozovaných spalovacích zdrojů různých konstrukcí spalující různé typy pevných paliv. Pro každý měřený spalovací zdroj byly stanoveny hmotnostní koncentrace CO, OGC a prachu a také byla stanovena energetická účinnost. Výsledky jsou statisticky vyhodnoceny a srovnány s požadavky normy ČSN EN 303-5 (ÚNMZ, 2023) a s legislativními požadavky zákona o ochraně ovzduší 201/2012 Sb. (Parlament České Republiky, 2012).

## **METODY MĚŘENÍ**

### **Metodika testování spalovacích zdrojů**

Kontinuálně byly měřeny objemové zlomky CO (NDIR, ABB URAS 26), OGC (FID, ABB FIDAS 24), O<sub>2</sub> (paramagneticky, ABB MAGNOS 206). Dále byla kontinuálně měřena teplota spalin v blízkosti výstupu spalin ze spalovacího zdroje. Diskontinuálně byla gravimetricky stanovována hmotnostní koncentrace prachu. Při každém měření byly provedeny tři patnáctiminutové odběry (viz. Obr. 1). Po každém měření byl odebrán popel a v něm stanoven nedopal uhlíku. Pro každé pevné palivo byl proveden základní technologický rozbor a prvkové složení (C<sup>r</sup>, H<sup>r</sup>, N<sup>r</sup>, O<sup>r</sup>, S<sup>r</sup>, hmotnostní podíl vody w<sup>r</sup>, popele A<sup>r</sup>

a výhřevnost paliva  $Q^r$ ). Byl vypočítán měrný vývin spalin, který spolu s objemovým zlomkem  $O_2$ , teplotou spalin na výstupu spalovacího zdroje a nedopalem v popelu sloužil pro stanovení energetické účinnosti spalovacího zdroje nepřímou metodou. Každý spalovací zdroj byl před měřením vyčištěn, osazen měřící technikou a následně bylo provedeno jeho zapálení, které obvykle trvalo v rozmezí půl až jedné hodiny, během této doby již byly kontinuálně sledované veličiny zaznamenávány, ale jejich hodnoty nejsou součástí níže diskutovaných hodnot. Po dosažení obvyklého provozního výkonu zdroje, byl započat tříhodinový testovací časový úsek (viz Obr. 1), který je celý součástí níže diskutovaných průměrných hodnot. V každé hodině testování byl proveden jeden odběr pro stanovení hmotnostní koncentrace prachu. Po 180 minutách od počátku testování bylo měření ukončeno a spalovací zdroj byl, buď dále provozován, nebo odstaven z provozu v závislosti na aktuální potřebě tepla provozovatele. Spalovací zdroje byly téměř výhradně obsluhovány provozovatelem.



Obr. 1: Příklad průběhu testování jednoho spalovacího zdroje (barevnými obdélníky jsou označeny jednotlivé hodiny testování, přičemž v každé z nich vždy proběhl jeden 15minutový odběr vzorku prachu).

### Testování spalovacích zdrojů

Celkem bylo provedeno 111 testů reálných spalovacích zdrojů v domácnostech. Tab. 1 shrnuje počty proměřených spalovacích zdrojů podle třídy kotle dle ČSN EN 303-5, podle konstrukce a podle použitého paliva.

Tab. 1: Souhrn počtů proměřených spalovacích zdrojů podle třídy kotle dle ČSN EN 303-5, podle konstrukce a podle použitého paliva.

Třída kotle dle ČSN EN 303-5	Konstrukce kotle	Biologické palivo	Fosilní palivo	Celkový součet
bez třídy	prohořívací	8	2	<b>10</b>
	odhořívací	3	2	<b>5</b>
	zplyňovací	1		<b>1</b>
1	prohořívací	3	4	<b>7</b>
2	odhořívací	1		<b>1</b>
3	odhořívací	3	4	<b>7</b>
	zplyňovací	5	1	<b>6</b>
	automatický	1	6	<b>7</b>
4	odhořívací	3	4	<b>7</b>
	zplyňovací	1		<b>1</b>
	automatický	1	2	<b>3</b>
5	odhořívací	7	6	<b>13</b>
	zplyňovací	26		<b>26</b>
	automatický	10	7	<b>17</b>
<b>Celkový součet</b>		<b>73</b>	<b>38</b>	<b>111</b>

## **Mezní hodnoty hmotnostních koncentrací CO, OGC, prachu a energetické účinnosti**

Stanovené hodnoty hmotnostních koncentrací CO, OGC, prachu a energetické účinnosti byly porovnávány s limitními hodnotami uvedenými v ČSN EN 303-5 (ÚNMZ, 2023). V normě ČSN EN 303-5 jsou uvedeny limitní hodnoty hmotnostních koncentrací CO, OGC a prachu pro kotle do výkonu 50 kW (viz Tab. 2), v této výkonové hladině byly všechny výše uvedené spalovací zdroje. Tyto limity hmotnostních koncentrací CO, OGC a prachu pro třídu kotle 3 jsou totožné s minimálními emisními požadavky pro teplovodní kotle s jmenovitým tepelným příkonem do 65 kW včetně, uvedenými v příloze č. 11 zákona 201/2012 Sb. „O ochraně ovzduší“ (Parlament České Republiky, 2012). Od září 2024 musí každý provozovaný stacionární spalovací zdroj na pevná paliva o jmenovitém tepelném příkonu do 65 kW včetně, který slouží jako zdroj tepla pro teplovodní soustavu ústředního vytápění, tyto limity plnit. Od roku 2020 je možno uvádět na trh jen kotle splňující směrnice o Ekodesignu (Evropská komise, 2015), to v praxi v podstatě znamená možnost zakoupit pouze kotle třídy 5.

V normě ČSN EN 303-5 (ÚNMZ, 2023) je také definován minimální požadavek na energetickou účinnost viz Tab. 3.

Tab. 2: Limitní hodnoty parametrů dle ČSN EN 303-5 pro teplovodní kotle se jmenovitým výkonem do 50 kW.

parametr	třída kotle	ruční <sup>a)</sup> biologické <sup>b)</sup>	ruční <sup>a)</sup> fosilní <sup>b)</sup>	samočinná <sup>a)</sup> biologické <sup>b)</sup>	samočinná <sup>a)</sup> fosilní <sup>b)</sup>
CO* mg/m <sup>3</sup>	3	<b>5,000</b>	<b>5,000</b>	<b>3,000</b>	<b>3,000</b>
	4	1,200	1,200	1,000	1000
	5	700	700	500	500
OGC* mg/m <sup>3</sup>	3	<b>150</b>	<b>150</b>	<b>100</b>	<b>100</b>
	4	50	50	30	30
	5	30	30	20	20
prach* mg/m <sup>3</sup>	3	<b>150</b>	<b>125</b>	<b>150</b>	<b>125</b>
	4	75	75	60	60
	5	60	60	40	40

\* Suché spaliny; 0 °C; 101.3 kPa; 10 % O<sub>2</sub>

<sup>a)</sup> Způsob dodávky paliva

<sup>b)</sup> Typ paliva

Tab. 3: Limitní hodnoty energetické účinnosti dle ČSN EN 303-5 pro teplovodní kotle se jmenovitým výkonem do 50 kW (stanoveno pro jmenovité výkony kotlů 15, 20, 25 a 30 kW).

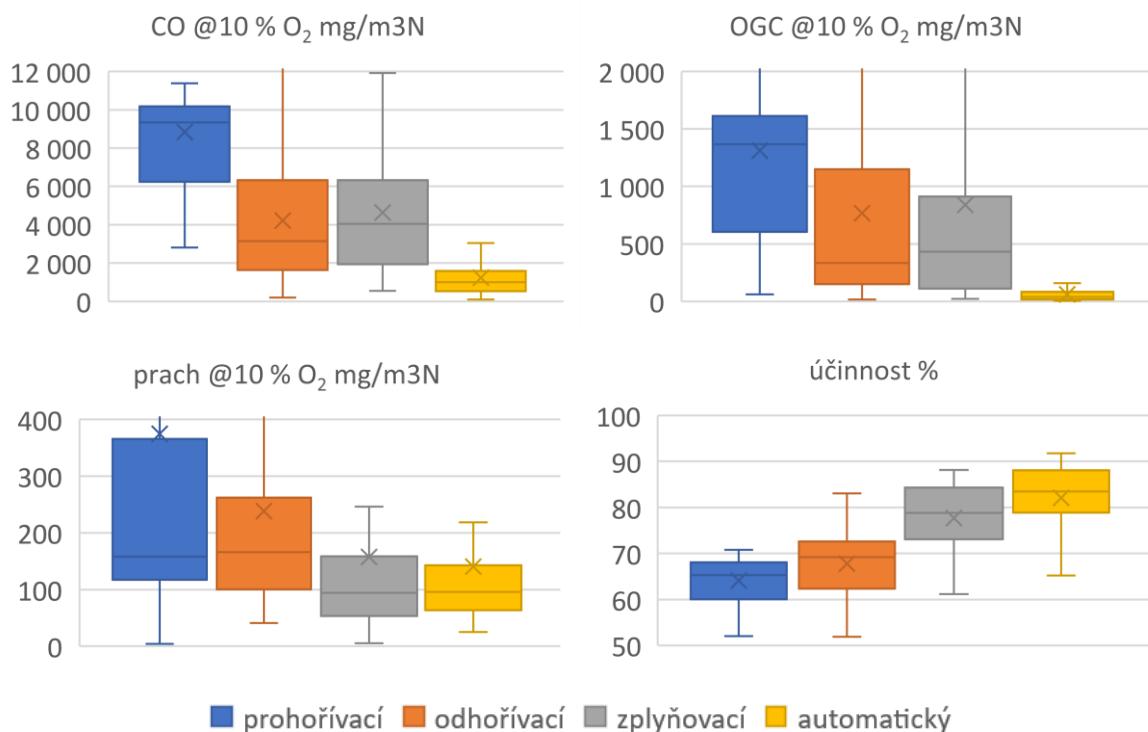
parametr	třída	15	20	25	30
účinnost %	1	54.1	54.8	55.4	55.9
	2	64.1	64.8	65.4	65.9
	3	<b>74.1</b>	<b>74.8</b>	<b>75.4</b>	<b>75.9</b>
	4	82.4	82.6	82.8	83.0
	5	88.2	88.3	88.4	88.5

## VÝSLEDKY, DISKUSE

### **Statistické vyhodnocení stanovených tříhodinových průměrných hodnot a jejich porovnání s vybranými mezními limitními hodnotami**

Hodnocení je provedeno: a) podle konstrukce měřených kotlů, b) podle třídy kotlů dosažené při certifikaci.

### a) Výsledky měření seskupené podle konstrukce měřených kotlů



Obr. 2: Statistické vyhodnocení CO, OGC, prachu a účinnosti dle konstrukce kotlů.

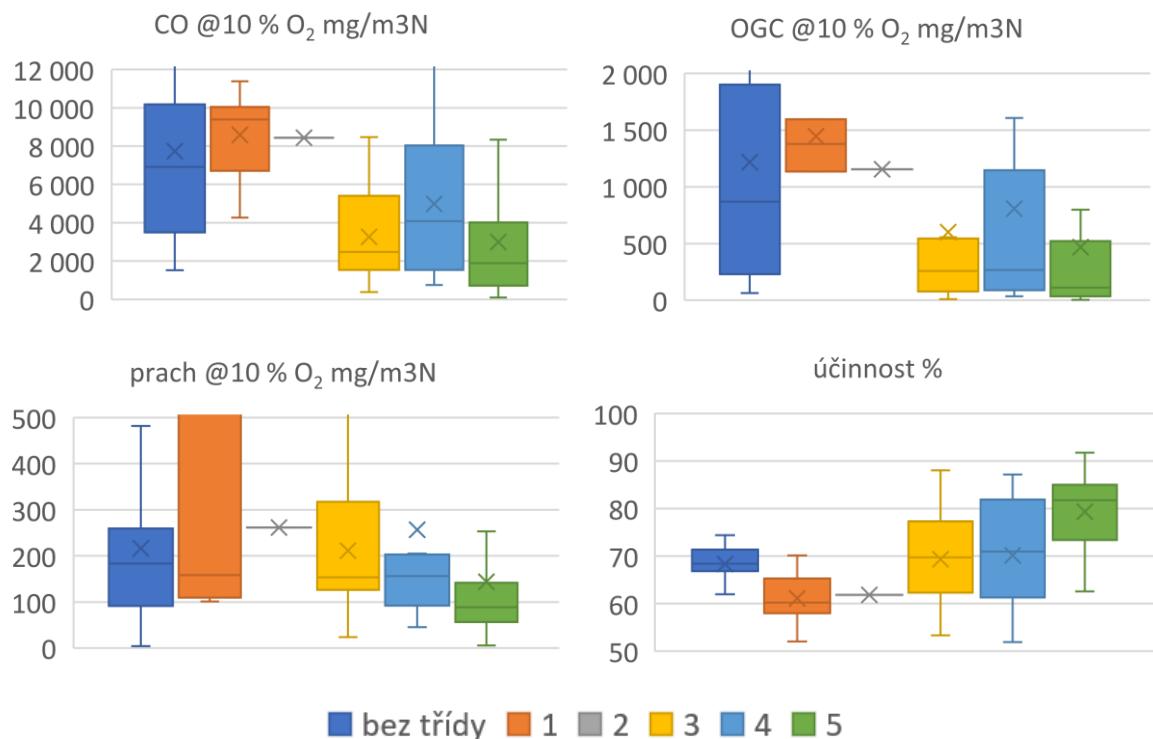
Srovnáním zákonných limitů CO (pro třídu kotle 3 jsou uvedeny hodnoty 5 000 nebo 3 000 mg/m<sup>3</sup>, viz Tab. 2) s naměřenými průměrnými hmotnostními koncentracemi CO (viz Obr. 2 vlevo nahoře) je možno konstatovat, že zákonný limit s vysokou pravděpodobností plní pouze automatické kotle. Dále je možno konstatovat, že prohořívací kotle tento zákonný limit mohou splnit jen ve výjimečných případech. Odhořívací a zplyňovací kotle mají medián ležící blízko hranice zákonného limitu, a tedy přibližně polovina dosažených výsledků je nad limitem a polovina pod limitem.

Srovnáním zákonných limitů OGC (pro třídu kotle 3 jsou uvedeny hodnoty 150 nebo 100 mg/m<sup>3</sup>, viz Tab. 2) s naměřenými průměrnými hmotnostními koncentracemi OGC (viz Obr. 2 vpravo nahoře) je možno konstatovat, že zákonný limit s vysokou pravděpodobností plní pouze automatické kotle. Dále je možno konstatovat, že všechny ostatní kotle tento zákonný limit plní jen ve výjimečných případech.

Srovnáním zákonných limitů prachu (pro třídu kotle 3 jsou uvedeny hodnoty 150 nebo 125 mg/m<sup>3</sup>, viz Tab. 2) s naměřenými průměrnými hmotnostními koncentracemi CO (viz Obr. 2 vlevo dole) je možno konstatovat, že zákonný limit s vysokou pravděpodobností nedosahují prohořívací a odhořívací kotle. Zplyňovací a automatické kotle mají medián ležící blízko hranice zákonného limitu, a tedy přibližně polovina dosažených výsledků je nad limitem a polovina pod limitem.

Srovnáním limitu energetické účinnosti dle ČSN EN 303-5 (pro třídu kotle 3 je hodnota cca 75 % pro kotle s výkonem cca 25 kW, viz Tab. 2) se stanovenou energetickou účinností (viz Obr. 2 vpravo dole) je možno konstatovat, že jej poměrně bezpečně splňují automatické a zplyňovací kotle, tedy moderní konstrukce kotlů. Starší konstrukce kotlů, prohořívací a odhořívací s vysokou pravděpodobností limitní energetické účinnosti nedosahují.

### b) Výsledky měření seskupené podle třídy kotlů dosažené při certifikaci



Obr. 3: Statistické vyhodnocení CO, OGC, prachu a účinnosti podle třídy kotlů dle ČSN EN 303-5 dosažené při certifikaci.

Srovnáním zákonných limitů CO (pro třídu kotle 3 jsou uvedeny hodnoty 5 000 nebo 3 000 mg/m<sup>3</sup>, viz Tab. 2) s naměřenými průměrnými hmotnostními koncentracemi CO (viz Obr. 3 vlevo nahoře) je možno konstatovat, že zákonný limit s vysokou pravděpodobností plní pouze kotle páté třídy. Dále je možno konstatovat, že kotle třetí a čtvrté třídy mají medián ležící blízko hranice zákonného limitu, a tedy přibližně polovina dosažených výsledků je nad limitem a polovina pod limitem. Kotle bez certifikace a kotle první a druhé třídy tento zákonný limit mohou splnit jen ve výjimečných případech.

Srovnáním zákonných limitů OGC (pro třídu kotle 3 jsou uvedeny hodnoty 150 nebo 100 mg/m<sup>3</sup>, viz Tab. 2) s naměřenými průměrnými hmotnostními koncentracemi OGC (viz Obr. 3 vpravo nahoře) je možno konstatovat, že kotle páté třídy mají medián ležící blízko hranice zákonného limitu, a tedy přibližně polovina dosažených výsledků je nad limitem a polovina pod limitem. Kotle třetí a čtvrté třídy plní zákonný limit jen ve výjimečných případech. Kotle bez certifikace a kotle první a druhé třídy dosahují výsledků nad stanoveným zákonným limitem.

Srovnáním zákonných limitů prachu (pro třídu kotle 3 jsou uvedeny hodnoty 150 nebo 125 mg/m<sup>3</sup>, viz Tab. 2) s naměřenými průměrnými hmotnostními koncentracemi prachu (viz Obr. 3 vlevo dole) je možno konstatovat, že zákonný limit s vysokou pravděpodobností plní pouze kotle páté třídy. Kotle bez certifikace a kotle první, druhé, třetí a čtvrté třídy mají medián ležící blízko hranice zákonného limitu, a tedy přibližně polovina dosažených výsledků je nad limitem a polovina pod limitem.

Srovnáním limitu energetické účinnosti dle ČSN EN 303-5 (pro třídu kotle 3 je hodnota cca 75 % pro kotle s výkonem cca 25 kW, viz Tab. 3) se stanovenou energetickou účinností (viz Obr. 3 vpravo dole) je možno konstatovat, že jej poměrně bezpečně dosahují kotle páté třídy. Kotle třetí a čtvrté třídy dosahují mediánu kolem 70 % a zřídka dosahujou

limitu dle ČSN EN 303-5. Kotle bez certifikace a kotle první druhé třídy požadovaného limitu v běžné provozu nedosahují.

## ZÁVĚRY

Jen výjimečně bylo pozorováno, že kotel v reálných podmínkách dosahoval stejné parametry jako při certifikaci na zkušebně. Drtivá většina spalovacích zdrojů (kotlů) v běžném provozu dosahuje horších parametrů.

Zákonné limity v běžném provozu dosahují jen některé moderní kotle (třídy 3, 4 a 5 dle ČSN EN 303-5).

Nejčastěji zákonné požadavky plní automatické kotle. Pokud automatické kotle zákonné požadavky neplní, je to nejčastěji zapříčiněno nesprávným nastavením ze strany montážní firmy nebo nedostatečným servisem kotle.

Moderní kotle s ruční přikládkou paliva splňují zákonné požadavky pouze za předpokladu, že jsou obsluhovány zkušeným operátorem, který daný typ kotle poměrně dobře zná. V opačném případě jsou tyto kotle nevhodně nastaveny nebo běžně spalované palivo nemá ideální velikost a vlhkost nebo kotel není správně servisován. Obecně je možno konstatovat, že kotle s ruční přikládkou paliva jsou velmi citlivé na zásahy ze strany obsluhy.

Dosahování zákonných limitů v běžné praxi je podmíněno používáním moderních spalovacích zdrojů v kombinaci s dostatečně znalou obsluhou.

## PODĚKOVÁNÍ

Práce vznikla v rámci řešení projektu TAČR, Program prostředí pro život, SS01010121 s názvem Analýza skutečného provozu zařízení pro vytápění domácností pevnými palivy.

## LITERATURA

Evropská komise, 2015. NAŘÍZENÍ KOMISE (EU) 2015/1189 ze dne 28. dubna 2015, kterým se provádí směrnice Evropského parlamentu a Rady 2009/125/ES, pokud jde o požadavky na ekodesign kotlů na tuhá paliva, (2015).

Parlament České Republiky, Zákon č. 201/2012 Sb. Zákon o ochraně ovzduší, (2012).

ÚNMZ, ČSN EN 303-5+A1 Kotle pro ústřední vytápění - Část 5: Kotle pro ústřední vytápění na pevná paliva, s ruční nebo samočinnou dodávkou, o jmenovitém tepelném výkonu nejvíše 500 kW - Terminologie, požadavky, zkoušení a značení, (2023).

# KOMBINOVANÉ SNIŽOVÁNÍ EMISÍ PM A NO<sub>x</sub> POMOCÍ KORONOVÉHO VÝBOJE

Oleksandr MOLCHANOV, Kamil KRPEC, Jiří HORÁK, František HOPAN, Jiří RYŠAVÝ

Vysoká škola báňská – Technická univerzita Ostrava, CEET, Výzkumné energetické centrum, Ostrava, Česká Republika, frantisek.hopan@vsb.cz

Klíčová slova: Aerosoly, NOx, Koronový výboj, Kotle

## SUMMARY

The potential of corona discharge to regulate PM and NOx emissions from small-scale biomass combustion was examined. The electrostatic precipitator was designed and applied to control these emissions from a 15-kW heating unit. The ESP was tested in different power modes at both polarities and demonstrated 100-% efficiency for particle precipitation and a reduction in NOx emissions of 78 %. The removal efficiency in both emissions reductions was evaluated in view of the usual technological parameters of ESP operation, namely the reduced electric field, Nt-product, and specific input energy. The results of this work may contribute to reducing the labour intensity associated with the design of ESP.

## ÚVOD

Spalováním tuhých paliv v malých zdrojích o tepelném výkonu menším než 500 kW emitují do atmosféry znečišťující látky, čímž přispívá ke kardiovaskulárním a respiračním onemocněním a způsobuje předčasnou úmrtnost srovnatelnou s úmrtností válek a násilí před rokem 2015 (Landrigan et al., 2018). Nejvíce přispívajícími k tomu emisemi jsou pevné částice (PM) a oxidy dusíku (NO<sub>x</sub>).

Přestože se velikost částic z moderních malých kotlů liší podle typu kotle a závisí na jeho provozním režimu, PM emise se většinou skládají z ultrajemných částic, menších než 200 nm. Lze tyto emise efektivně řešit elektrostatickým odručováním – procesem založeným na nabíjení a odstraňování částic elektrické pole. Nabíjení tak jemných částic se nejčastěji popisuje difúzním mechanismem, který předpokládá, že částice získávají náboj kvůli srážkám s ionty pochybujucími podle gradientů koncentrací iontů a teplot. Náboj na částicích je tedy vysoce závislý na koncentraci iontů.

Odstraňování NO<sub>x</sub> se obvykle provádí ze spalin předběžně podrobených čištění od prachu pomocí elektrostatického odručování nebo filtrací. NO<sub>x</sub> mohou být spalin eliminovány pomocí selektivní/neselektivní katalýzy. Tyto technologie jsou široce rozšířeny v průmyslu, ale zkušenosti s jejich provozem ukázaly značnou závislost jejich účinností na stabilitě objemu, složení a vysoké teplotě spalin. Některé aplikace SCR na spalování v malém měřítku jsou známy. Příklady aplikace téhoto technologie na malé spalování jsou známy a prokázali špatnou použitelnost katalýzy vzhledem k technologickým aspektům (Ozgen et al., 2021).

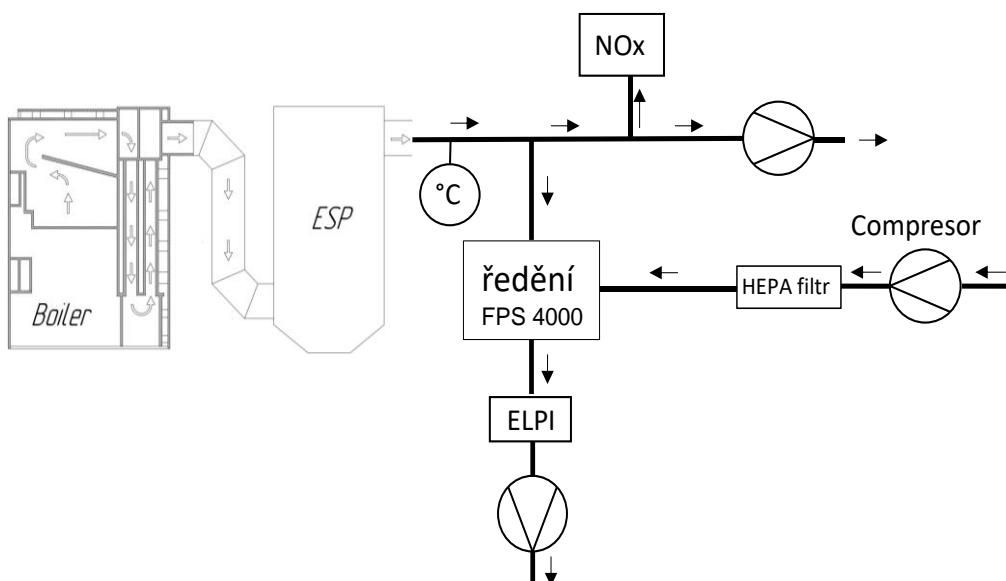
Alternativně, NO<sub>x</sub> lze eliminovat v netepelném plazmatu (NTP), vznikajícím elektrickými výboji. NTP je ionizovaný plyn s nízkou objemovou teplotou a obsahuje vysoce energetizované elektrony a ionty. Tyto prvky mohou i při pokojové teplotě iniciovat různé chemické reakce, vedoucí k rychlému a účinnému odstranění plynných znečišťujících látek, a to bez silné závislosti na parametrech spalin.

Korónový výboj generuje NTP jen v omezeném aktivnímu objemu elektrostatického odlučovače (EO). Přesto se elektrostatické odlučování jeví jako slibná technologie pro dekontaminaci nebezpečných plynů v kombinaci s účinným odstraněním tuhých částic.

Tento článek se věnuje procesům odlučování PM a NO<sub>x</sub> v EO s povazováním běžných technologických parametrů elektrického výboje. První je měrná spotřeba energie (MSE) [J/L], která představuje elektrický výkon výboje [W] přiložený ke průtoku plynu [L/s]. Účinnost odstraňování pro různé znečišťující látky obvykle souvisí s tímto parametrem. Druhým je Nt-produkt – součin koncentrace iontů a doby setrvání v elektrickém poli (t) - charakterizuje dobu strávenou kontaminantem v médiu se specifickou koncentrací iontů. Nt-produkt tak představuje rovnováhu mezi konstrukčními a provozními parametry aparátu.

## METODY MĚŘENÍ

Experimentální sestava zařízení je znázorněno na Obr. 1.



Obr. 1: Experimentální sestava zařízení.

Spaliny vznikaly v běžném komerčně dostupném automatickém kotli na spalování pelet o tepelném výkonu 15 kW. Plyny ze spalování byly odstraňovány ventilátorem, který byla provozován automaticky s udržením stálého podtlaku.

Emise PM a NO<sub>x</sub> kotle byly redukovány EO s voštínovými usazovacími elektrodami s aktivní délkou 1000 mm tvořenými 20 šestiúhelníky se stranou o 25 mm. Celková usazovací plocha EO (A) byla přes 3 m. Sršící elektrody z nerezového drátu (průměr 0,35 mm) byly instalovány podél osy každé voštiny.

EO byl napájen na vysokonapěťovou jednotku XP Glassmann model PS/030R040-22 s maximálním výstupním napětím 30 kV a proudem 40 mA. účinnost ESP byla testována s napětími obou polarit stoupala z napětí iniciace výboje na hodnotu elektrického průrazu, přitom elektrický proud EO se postupně narůstal od 0,1 do 40 mA. Tímto různé podmínky pro usazení částic a dekontaminaci NO<sub>x</sub> byly simulovány. Všechny testy byly opakovány pětkrát a experimentální podmínky pro každý test byly udržovány téměř konstantní.

Složení spalin bylo detekováno infračerveným detektorem společnosti ABB (NDIR). Početní koncentrace (PN) a velikostní distribuce částic byly definovány elektrickým

nízkotlakým impaktorem (ELPI) Dekati. K přizpůsobení vzorků provozním schopnostem ELPI byla použita ředitel jednotka FPS-4000. Ředitel poměr byl nastaven na 1:80 a kontrolován porovnáním koncentrací CO<sub>2</sub> ve spalinách a ve vzorku. Všechny naměřené koncentrace byly normalizovány na suchý plyn při 101,325 kPa, 0 °C a referenčnímu O<sub>2</sub>=10 %.

Průměrná koncentrace iontů byla získána takto:

$$N_i = \frac{I}{A u_i e E_{av}} \quad (1)$$

přitom bylo vyhodnocení průměrné intenzity elektrického pole E<sub>av</sub> zjednodušeno na poměr hodnoty použitého napětí U ke vzdálenosti mezi elektrodami R a pohyblivost iontů u<sub>i</sub> byla 2.1×10<sup>-4</sup> m<sup>2</sup>/V×s pro zápornou a 1.4×10<sup>-4</sup> m<sup>2</sup>/V×s pro kladnou polaritu výboje.

Měrná spotřeba energie byla vyhodnocena následovně:

$$SIE = \frac{I \times U}{V} \quad (2)$$

Účinnost odstraňování NO<sub>x</sub> (částic) byla hodnocena pomocí hodnot koncentrací NO<sub>x</sub> (částic) měřených při vypnutém/zapnutém EO:

$$\eta_{NOx} = \left( 1 - \frac{[NOx]_{EO\ zap}}{[NOx]_{EO\ vyp}} \right) \times 100\% \quad (3)$$

## VÝSLEDKY, DISKUSE A ZÁVĚRY

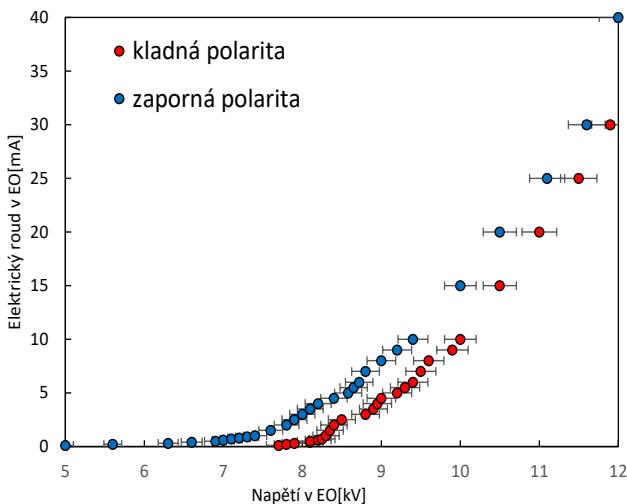
Informace o experimentálních podmínkách je uvedena v tabulce 1 a volt-ampérová charakteristika EO je vyobrazena na Obr. 2.

Tab. 1: Informace o podmínkách experimentů.

Parametr	Hodnota
Teplota spalin, °C	110
Průtok spalin, L/s	10
Obsah N <sub>2</sub> ve spalinách, vol %	63.48
Obsah CO <sub>2</sub> ve spalinách, vol %	14.06
Obsah O <sub>2</sub> ve spalinách, vol %	14.15
Vlhkost spalin, vol %	8.31
Koncentrace CO, mg/m <sup>3</sup>	200/(500*)
Koncentrace NO <sub>x</sub> , mg/m <sup>3</sup>	200/(200*)
Koncentrace PM, mg/m <sup>3</sup>	48/(40*)

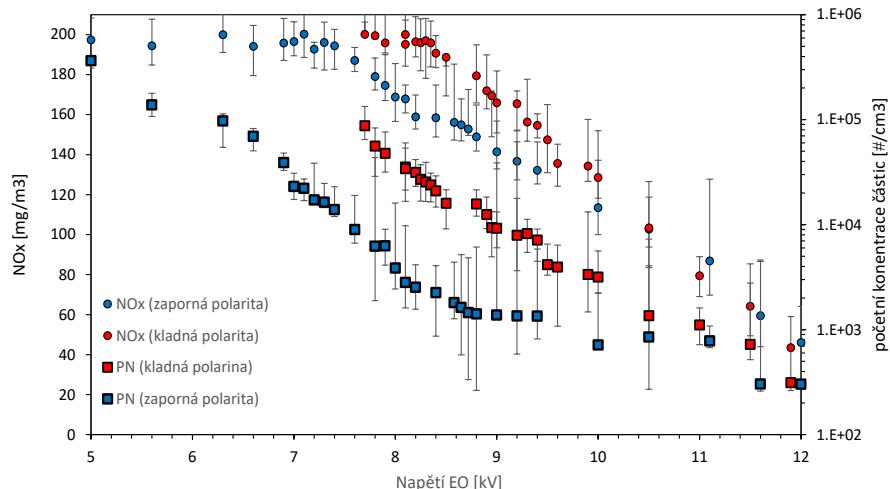
\* Požadavky Ekodesignu

Minimální měřitelná hodnota proudu v EO, 0,1 mA, byla získána při záporném napětí 5,0 kV a 7,7 kV při kladné polaritě (víz Obr.2). Kladná koróna byla omezena průrazy v ESP při napětí 11,9 kV a proudu 30 mA. Negativní koróna byla stabilní, ale maximálním možným proudem, 40 mA, omezená na 12 kV.



Obr. 2: volt-ampérová charakteristika EO.

Změny koncentrací obou znečišťujících látek v závislosti na přiloženém napětí jsou pro každý provozní režim EO uvedeny na Obr.3. Počáteční koncentrace  $\text{NO}_x$   $200 \text{ mg/m}^3$  s nárůstem elektrického pole významně klesala a byla při maximálním napětí na EO o 12 kV snížena na minimální hodnotu  $44/46 \text{ mg/m}^3$  při pozitivní/negativní koróně. Celková početní koncentrace částic se snížila z  $8 \times 10^5 \text{#/cm}^3$  na hodnotu spadající pod detekční limit EPLI.



Obr. 3: Vliv přiloženého napětí na koncentrací částic a  $\text{NO}_x$ .

Elektrické pole selektivně předává energii nabitým prvkům, především elektronům. Energetizované elektrony se srázejí ve spalinách s neutrálními molekulami. Přičemž energie předaná elektronům ovlivňuje výsledky takových srážek: vysoce energetizované elektrony zajišťují disociaci molekul na volné radikály, kationty a další elektrony, zatímco slabší elektrony mohou způsobit metastabilní stav molekul.

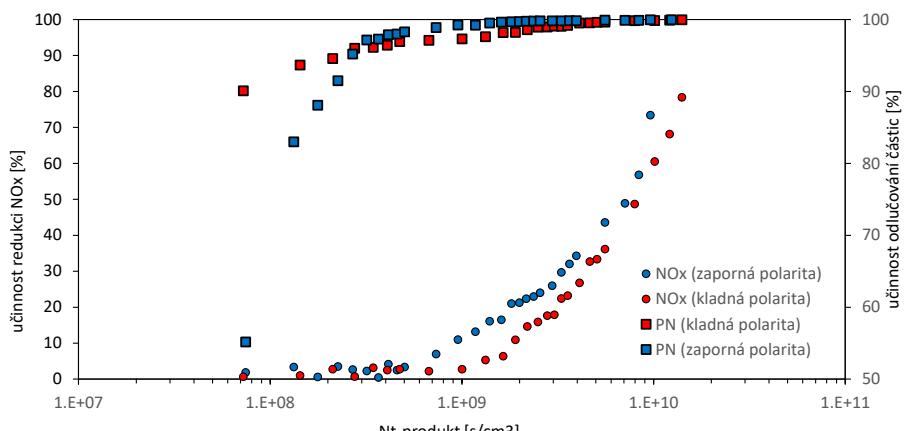
Disociace molekul se uskuteční, pokud energie přenesená elektronem na tuto molekulu převýší hodnotu energetické disociační bariery této molekuly. Disociace  $\text{H}_2\text{O}$  a  $\text{O}_2$  tedy převládá kvůli nízkým energetickým barierám. Hlavními produkty disociace jsou OH-radikály a excitované atomy  $\text{O}(^1\text{D})$  nebo atomy kyslíku v základním stavu  $\text{O}(^3\text{P})$  kyslíku. Poslední z nich reagují s molekulárním kyslíkem se vznikem ozonu.

Výše uvedené produkty iniciují přeměnu NO na vyšší oxidy a úroveň ozonu hraje v tom klíčovou roli: nízká koncentrace ozonu dělá z NO<sub>2</sub> hlavní oxidační produkt NO, zatímco vyšší obsah ozonu způsobuje tvorbu vyšších oxidů dusíku, většinou N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (Sun et al., 2014). Všechny produkty oxidace NO reagují s OH radikály a vodní párou za vzniku kyseliny dusičné (HNO<sub>3</sub>) a dusité (HNO<sub>2</sub>) v plynném stavu. Prostředí korónového výboje stimuluje nukleaci, která přeměňuje plynné polutanty na kapalné aerosoly. Nově vzniklé částice se následně vysrážely společně s původními částicemi popílku (Skalska et al., 2010).

Zvýšení napětí v EO mělo za následek větší energetizaci elektronů a zvýšení jejich koncentrace. Proto disociace probíhala s větší intenzitou, což způsobovalo větší produktivitu aktivních radikálů a atomů a následnou intensifikaci chemických reakcí dekontaminace NO<sub>x</sub>.

Podmínky nabíjení častic difuzním nábojem se určují koncentrací iontů a dobou setrvání častic v iontovém prostředí, a proto dostávají částice stejný náboj při hodnotě Nt-produktu stejně při kladné a záporné a koroně. Generace Nt-produktu vyžaduje přiložení relativně vyššího napětí při kladné polaritě, čímž je definována vyšší driftová rychlosť nabitých častic. Proto se účinnost odlučování při stejném NT produktu vyšší pro kladnou polaritu výboje (víz Obr. 4).

K inicializaci redukce NOx docházelo při záporné a kladné koroně už při hodnotě Nt-produktu o  $0,8 \times 10^9$  s/cm<sup>3</sup> a  $1 \times 10^9$  s/cm<sup>3</sup> resp.; narůst Nt-produktu vedl k dosažení 78-% účinnosti dekontaminace NOx u obou polarit.

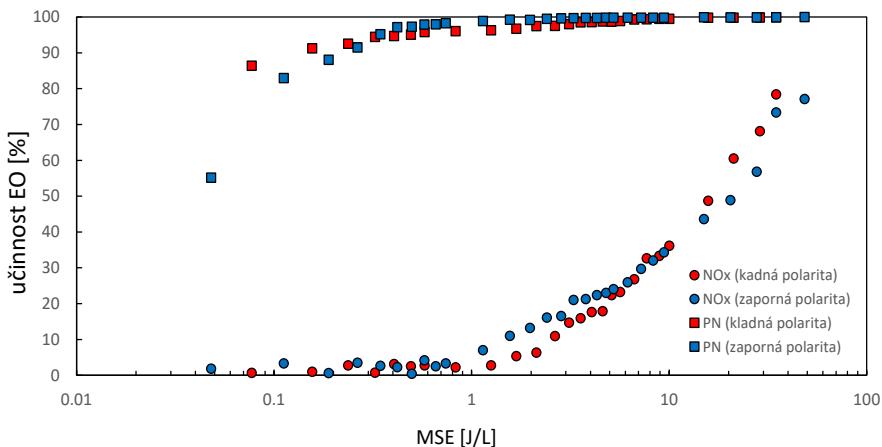


Obr. 4: Vliv Nt-produktu na účinnost EO.

Vliv spotřeby energie na účinnost odlučování (Obr. 5) byl v souladu s naší předchozí studií (Molchanov et al., 2021) a v pracích jiných výzkumníků, včetně (Cid et al., 2022), a (Fischer et al., 2012).

Obě polarity vykazovaly inicializace odstraňování NO<sub>x</sub>, když SIE přesáhla 1 J/L. Maximální dosažená účinnost odstraňování NO<sub>x</sub> byla 77,60/78,41 % pro zápornou/kladnou polaritu výboje. Této účinnosti odpovídala stejna hodnota použitého napětí o 12 kV. Proud pro negativní korónu však byl 40 mA a převyšoval proud pro pozitivní korónu 30 mA, což zajistilo SIE 48,4/35,7 J/L pro zápornou/kladnou korónu.

Dopad spotřebně energie na účinnosti odstraňování NO<sub>x</sub> je pro kladnou a zápornou polaritu výboje odlišný. To lze vysvětlit reakcemi generace ozonu. Pozitivní výboj generoval ozón v nepatrné koncentraci, takže jen O(<sup>3</sup>P) a OH definují dekontaminaci NO<sub>x</sub>. Nicméně reakce generace ozonu byly pro negativní korónu přínosnější, což si vynutilo vyšší koncentrace ozonu.



Obr. 5: Vliv MSE na účinnost EO.

Generace ozonu však je doprovázena jeho degradací, které při intensifikaci elektrických parametrů EO se intenzifikovalo víc než tvorba ozonu. Zvýšená aktivace ESP si navíc vynutila důležitou zpětnou reakci  $\text{NO}_2 + \text{O}_3 \rightarrow \text{NO} + \text{O}_2$  která se zintenzivňuje s rostoucí koncentrací ozonu a se více projevuje při negativní koroně (Jögi et al., 2016). To vedlo k tomu, že odstraňování  $\text{NO}_x$  bylo při negativní koróně energeticky náročnější, když účinnost odstraňování  $\text{NO}_x$  přesáhla 30 %.

Tento výzkum prokázal možnost snižování emisí  $\text{NO}_x$  a PM malých kotlů pomocí elektrostatického odlučování. EO byl provozován při různých režimech a byl vyhodnocen vliv Nt-produktu a spotřeby energie na jeho účinnost EO. Studovaný EO prokázal snížení  $\text{NO}_x$  z  $200 \text{ mg/m}^3$  na  $44/46 \text{ mg/m}^3$  pro zápornou/kladnou korónu, což odpovídá 78% účinnosti odstraňování  $\text{NO}_x$ . V tomto byla MSE fixována na  $48,4/35,7 \text{ J/l}$  pro zápornou/kladnou korónu. Koncentrace suspendovaných částic byly v emisích kotle sníženy na hodnotu odpovídající jejich koncentrací v okolním vzduchu.

## LITERATURA

- Jögi, I., Levoll, E., Raud, J., Plasma oxidation of NO in O<sub>2</sub>:N<sub>2</sub> mixtures: The importance of back-reaction, *Chemical Engineering Journal*, 301, 149-157, (2016).
- Landrigan, P.J., Fuller, R., Acosta, N.J.R., Adeyi, O., Arnold, R., Basu, N., Baldé, A.B., Bertollini, R., Bose-O'Reilly, S., Boufford, J.I., Breysse, P.N., Chiles, T., Mahidol, C., Coll-Seck, A.M., Cropper, M.L., Fobil, J., Fuster, V., Greenstone, M., Haines, A., Hanrahan, D., Hunter, D., Khare, M., Krupnick, A., Lanphear, B., Lohani, B., Martin, K., Mathiasen, K.V., McTeer, M.A., Murray, C.J.L., Ndahimananjara, J.D., Perera, F., Potočnik, J., Preker, A.S., Ramesh, J., Rockström, J., Salinas, C., Samson, L.D., Sandilya, K., Sly, P.D., Smith, K.R., Steiner, A., Stewart, R.B., Suk, W.A., van Schayck, O.C.P., Yadama, G.N., Yumkella, K., Zhong, M., The Lancet Commission on pollution and health, *The Lancet*, 391(10119), 462-512, (2018).
- Ozgen, S., Cernuschi, S., Caserini, S., An overview of nitrogen oxides emissions from biomass combustion for domestic heat production, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 135, 110113, (2021).
- Skalska, K., Miller, J.S., Ledakowicz, S., Trends in  $\text{NO}_x$  abatement: A review, *Science of The Total Environment*, 408(19), 3976-3989, (2010).

# **PROGRAM ZKOUŠENÍ ZPŮSOBILOSTI (PZZ) PRO STANOVENÍ HMOTNOSTNÍHO TOKU A KONCENTRACE PM – PRAŠNÁ TRAŤ**

František HOPAN, Jiří HORÁK, Jiří RYŠAVÝ, Martin CHMELÁŘ, Jiří KREMER, Oleksandr MOLCHANOV

Vysoká škola báňská – Technická univerzita Ostrava, CEET, Výzkumné energetické centrum, Ostrava, Česká Republika, frantisek.hopan@vsb.cz

Klíčová slova: Zkoušení způsobilosti, Testovací trať, PM, Gravimetrický odběr vzorku

## **SUMMARY**

The Czech Institute for Accreditation (CIA, [www.cai.cz](http://www.cai.cz)) has issued the Association of Laboratories for Measurement of Emissions (ALME, [www.alme.cz](http://www.alme.cz)) Certificate of Accreditation No. 376/2015 for Proficiency Testing Programmes in the field of emission (waste gas) measurement and sampling, among other things, for the method: ALME-OR-06: Determination of particulate matter (TSP) mass flow in flowing air mass.

The proficiency testing programme for the ALME-OR-06 method is carried out annually on the Test Track installed at the Energy Research Centre test facility. Proficiency testing is the evaluation of a participant's performance against predetermined criteria through interlaboratory comparison. The need for continued confidence in laboratory performance is not only essential for laboratories and their customers, but also for other stakeholders such as regulators, laboratory accreditation bodies and other organisations that specify laboratory requirements.

## **ÚVOD**

Český institut pro akreditaci (ČIA, [www.cai.cz](http://www.cai.cz)) v souvislosti se zkoušením způsobilosti laboratoří (Proficiency testing – PT) prostřednictvím programu zkoušení způsobilosti (PZZ) v souladu s ČSN EN ISO/IEC 17043 a v souladu s MPA 30-03-12 bod 4 vydal Asociaci laboratoří pro měření emisí (CEET VŠB TUO, 2023) Osvědčení o akreditaci č. 376/2015 pro programy zkoušení způsobilosti v oblasti měření emisí (odpadního plynu) a vzorkování mimo jiné také pro metodu: ALME-OR-06: Stanovení hmotnostního toku tuhých znečišťujících látek (TZL) v proudící vzdušině.

Program zkoušení způsobilosti pro metodu ALME-OR-06 je každoročně realizován na Testovací trati instalované na zkušebně Výzkumného energetického centra (ALME, 2023). Zkoušení způsobilosti je vyhodnocení výkonnosti účastníka vůči předem stanoveným kritériím pomocí mezilaboratorního porovnání. Potřeba trvalé důvěry ve výkonnost laboratoře není podstatná jen pro laboratoře a jejich zákazníky, ale též pro další zainteresované strany, jako jsou regulační orgány, akreditační orgány akreditující laboratoře a další organizace, které specifikují požadavky laboratoře.

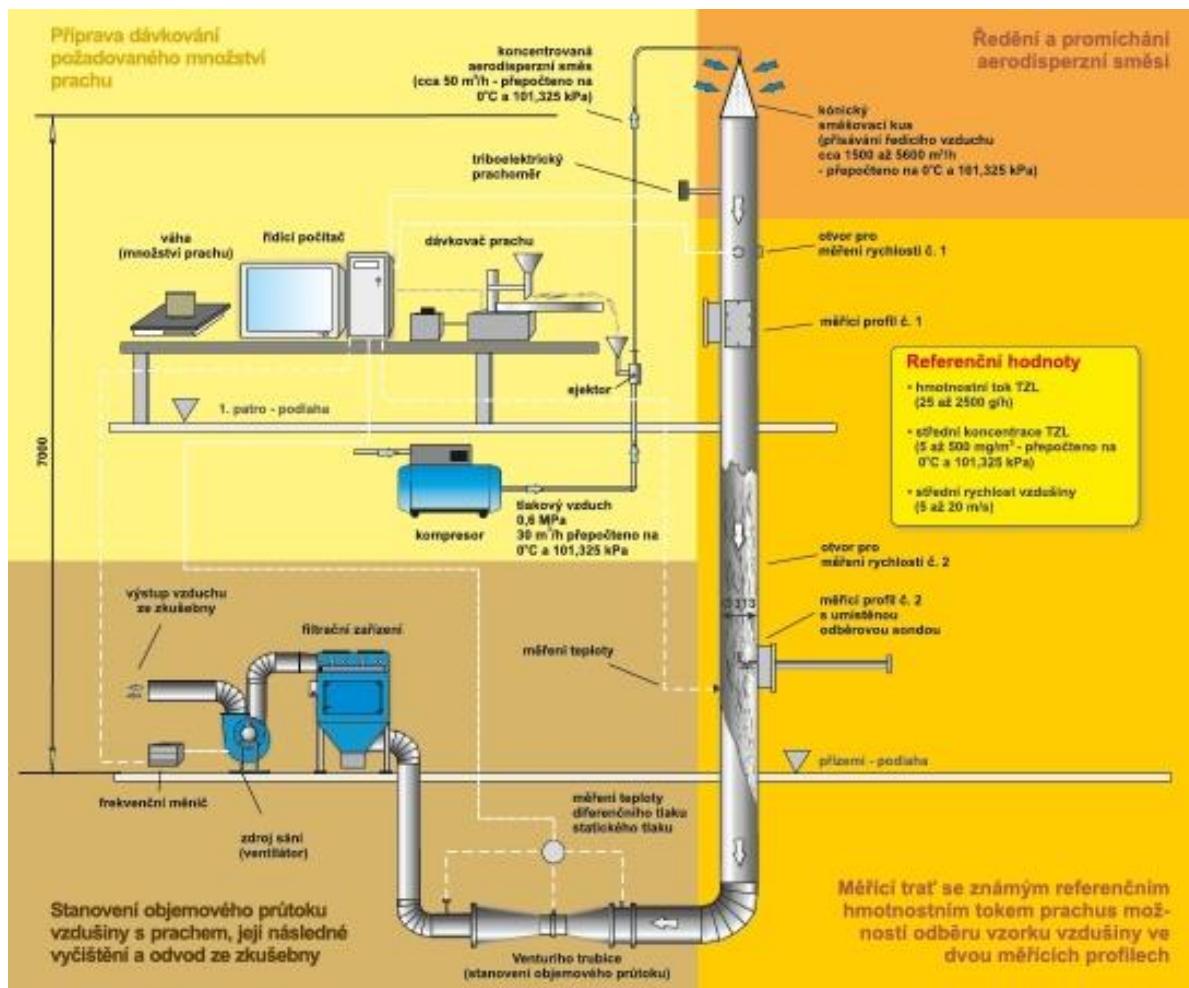
## **METODY MĚŘENÍ**

### **Technický popis Testovací tratě**

Testovací trať umožňuje ve vertikálním potrubí přípravu referenční („pravdivé“) hodnoty těchto veličin:

- hmotnostní tok TZL (25–2500 g/h)
- střední koncentrace TZL v měřicím profilu (5 až 500 mg/m<sup>3</sup> @ 0 °C, 101 325 Pa)
- střední rychlosť vzdušiny v měřicím profilu (5 až 20 m/s)

Byla ověřena možnost provozu prašné trati s extrémním tokem uhelného prachu. Krátkodobé režimy (cca 5 min) byly provozovány na hodnotách cca 135 kg/h pro kalibraci prachoměrů sledujících nebezpečné mezní koncentrace prachu.



Obr. 1: Schéma trati pro přípravu aerodisperzní směsi.

### Princip funkce

Příprava koncentrované aerodisperzní směsi je zajištěna vibračním dávkovačem, který sype známé množství prachu (TZL) do trychtýře, ze kterého je směs vzduchu a prachu dopravována k ejektoru. Ejektor nasává dávkovaný prach se vzduchem a v difuzoru dochází k smíchání této směsi se vzduchem trysky ejektoru. Následně je tato směs dopravována potrubím 20 mm přes kónický směšovací kus (perforovaný plech) na vstup do odběrového úseku testovací tratě, který je tvořen vertikálním potrubím 315 mm o délce cca 7 m. Na vertikálním odběrovém úseku jsou dvě stanoviště umožňující realizaci reprezentativního odběru vzorku plynu pro stanovení střední koncentrace TZL a jejich hmotnostního toku. Dále je vzdušina vedena do filtračního zařízení, kde dojde k záchytu podstatné části nadávkovaného prachu. Filtrační zařízení je následně spojeno s ventilátorem, který představuje zdroj sání pro měřící tratě. Referenční hodnota hmotnostního toku TZL je stanovena na základě zváženého množství nadávkovaného prachu a délky doby dávkování. Koncentrace je stanovena z hmotnostního toku TZL a z objemového průtoku vzdušiny v testovací trati (Prandtlova sonda).

### Princip a vyhodnocení zkoušek

Na uvedené testovací trati je připravován referenční aerosol po dobu přibližně jedné hodiny. Ověřovaná měřicí laboratoř (účastník) má v měřicím profilu č.1 nebo č. 2 (viz Obr. 1) nainstalovanou svou aparaturu pro gravimetrické stanovení koncentrace celkového prachu v uzavřeném profilu a pro měření průtoku plynu v měřicím profilu. Na základě měřených údajů laboratoř stanovuje hmotnostní tok TZL v měřicím profilu. Každá měřicí laboratoř provádí tři samostatná stanovení, která jsou porovnávána s referenčními hodnotami. Pro vyhodnocení PZZ bylo vyhodnocováno dosažení absolutní hodnoty Z-skore  $\leq 2$ . Je hodnoceno stanovení střední rychlosti proudění vzdušiny v měřicím profilu, střední hmotnostní koncentrace TZL v měřicím profilu a hmotnostní tok TZL. Z-skore (Z) je počítáno dle vzorce (1).

$$Z = \left| \frac{x_i - \mu_i}{\sigma} \right|, \quad (1)$$

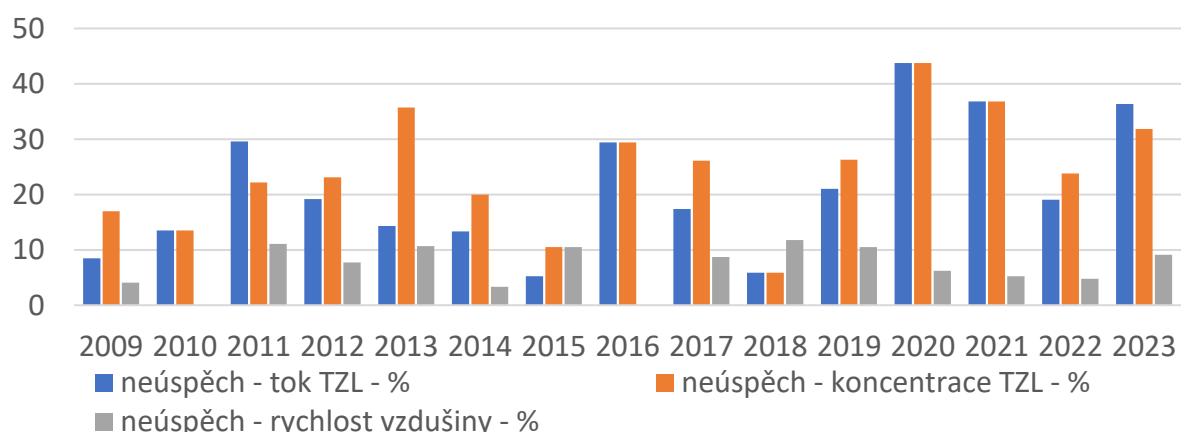
kde ( $x_i$ ) je hodnota naměřené veličiny, ( $\mu_i$ ) označuje nezávislou referenční hodnotu na příslušné úrovni veličiny a ( $\sigma$ ) je variabilita měřené veličiny v intervalu  $<0;1>$ .

Hodnota variability  $\sigma$  byla pro střední rychlosť proudění vzdušiny stanovena obvykle na hodnotě 0,08, pouze v letech 2009 a 2010 na hodnotě 0,10. Hodnota variability  $\sigma$  byla pro koncentraci TZL a pro hmotový tok byla obvykle stanovena na hodnotě 0,2, pouze v letech 2009 až 2013 na hodnotě 0,15. V letech 2009 a 2010 stačilo pro úspěšné absolvování PZZ dosáhnout pouze jedné hodnoty Z-skore s absolutní hodnotou  $<2$  ze tří provedených stanovení. V dalších letech bylo požadováno dosažení všech tří Z-skore s absolutní hodnotou  $<2$ .

### VÝSLEDKY, DISKUSE A ZÁVĚRY

Zkoušky jsou na VEC každoročně pořádány již od roku 2009. V roce 2023 proběhl již 15. ročník zkoušení způsobilosti. Celkem se tuto dobu PZZ TZL zúčastnilo 370 měřicích laboratoří, z toho počtu je 77 jedinečných meřicích laboratoří z ČR, SR, Polska, Německa, Srbska a Řecka. Tři laboratoře se zúčastnily PZZ více než deset krát. Dvacet laboratoří se zúčastnilo PZZ pět až deset krát. Třicet laboratoří se zúčastnilo PZZ dva až čtyři krát. Dvacet čtyři laboratoří se zúčastnilo PZZ pouze jednou.

Účast v programech zkoušení způsobilosti je povinná pro úspěšné získání a udržení akreditace. Úspěšnost je vyhodnocována pomocí Z-skore, jehož absolutní hodnota musí být pro všechny tři zkoušky  $<2$  (výjimky jsou uvedeny výše). V praxi z toho vyplývá (při hodnotě variability nastavené na 0,2), že je tolerována odchylka od referenční hodnoty o velikosti 40 % oběma směry. Tohoto relativně benevolentně zvoleného kritéria každoročně nedosáhne poměrně vysoký podíl účastníků (viz Obr. 2).



Obr. 2: Podíl neúspěšných účastníků v jednotlivých letech PZZ.

Počty a procentuální úspěšnost účastníků pro 3 ověřované parametry jsou uvedeny v Tab. 1. V letech 2009 až 2012 byla připravována referenční hmotnostní koncentrace TZL na vyšších úrovních (40 až 100 mg/m<sup>3</sup>), v následujících letech byla tato referenční hodnota připravována na úrovních kolem 20 až 30 mg/m<sup>3</sup>. Také byla postupně v jednotlivých letech snižována střední rychlosť vzdušiny v měřicím profilu a s tím souvisí také postupné snižování hmotnostního toku TZL.

Tab. 1: Přehled počtu účastníků, jejich úspěšnosti a připravených středních hodnot v uplynulých letech.

Rok	Počet*	a)	Úspěšnost*	b)	Úspěšnost*	c)	Úspěšnost*
		g/h	%	mg/m <sup>3</sup>	%	m/s	%
2009	49	310	91.5	96	83.0	13.0	95.9
2010	37	93	86.5	30	86.5	12.9	100.0
2011	27	88	70.4	29	77.8	12.2	88.9
2012	26	104	80.8	40	76.9	10.7	92.3
2013	28	60	85.7	20	64.3	12.6	89.3
2014	30	64	86.7	21	80.0	12.7	96.7
2015	19	78	94.7	25	89.5	12.6	89.5
2016	17	77	70.6	25	70.6	12.6	100.0
2017	23	75	82.6	25	73.9	12.1	91.3
2018	17	51	94.1	24	94.1	10.4	88.2
2019	19	78	78.9	26	73.7	11.8	89.5
2020	16	59	56.3	21	56.3	11.3	93.8
2021	19	69	63.2	26	63.2	10.8	94.7
2022	21	53	81.0	23	76.2	9.7	95.2
2023	22	46	63.6	20	68.2	9.7	90.9

Legenda k tabulce: \* účastníků

a) Hmotnostní tok TZL – průměrná hodnota

b) Střední koncentrace TZL v měřicím profilu – průměrná hodnota

c) Střední rychlosť vzdušiny v měřicím profilu – průměrná hodnota

Z uvedeného je zřejmé, že správné stanovování hmotnostní koncentrace celkových částic a následně hmotnostního toku celkových částic je značně náročnou disciplínou měření. Ještě náročnější je hmotnostní (či početní) stanovování jednotlivých velikostních frakcí částic. Toto je realizováno pomocí různých separátorů částic (impaktor, cyklon, differential mobility analyzer, ...) a chyby stanovení budou jistě na vyšších úrovních.

## LITERATURA

- ALME, 2023. Asociace autorizovaných laboratoří pro měření emisí [WWW Document]. URL <http://alme.cz/> (accessed 10.5.23).
- CEET VŠB TUO, 2023. Program zkoušení způsobilosti (PZZ). Ostrava: Vysoká škola báňská Technická univerzita Ostrava, Centrum energetických a environmentálních technologií, Výzkumné energetické centrum [WWW Document]. URL <https://ceet.vsb.cz/vec/cs/pracoviste/zkusebna-kotlu/program-zkouseni-zpusobilosti/> (accessed 10.5.23).

# A COMPAPISON OF PARTICULATE POLLUTION SOURCES IDENTIFIED IN LOS ANGELES AND RUBIDOUX, CALIFORNIA FROM 2005 TO 2019

Ivana STANIMIROVA<sup>1</sup> Philip K. HOPKE<sup>2,3</sup>

<sup>1</sup>Institute of Chemistry, University of Silesia in Katowice, Katowice, Poland,  
ivana.stanimirova-daszykowska@us.edu.pl

<sup>2</sup>Department of Public Health Sciences, University of Rochester Medical Center,  
Rochester, NY, USA

<sup>3</sup>Institute for Sustainable Environment, Clarkson University, Potsdam, NY, USA

**Keywords:** Source Apportionment, Accountability, Organic carbon fractions, South Coast Air Basin, Chemical Speciation Network

## INTRODUCTION

The concentrations in the South Coast Air Basin in California often exceed the national ambient air quality standards (NAAQS) for carbon monoxide, ozone, PM<sub>2.5</sub> and PM<sub>10</sub> due to surrounding mountains and marine inversions which trap the air pollutants along with the cooler air near the surface by a layer of warmer air. Los Angeles was pronounced the most polluted city in the U.S. in the “State of the Air 2009” report (ALA, 2009) issued by the American Lung Association.

To meet the NAAQS, California was granted by the U.S. Environmental Protection Agency (EPA) the authority to implement independent mobile emission standards that must be at least as stringent as those introduced at national level. Thus, the U.S. EPA, the California Air Resources Board (CARB) and the South Coast Air Quality Management District (SCAQMD) initiated an Air Quality Management Plan at the end of 2008. The AQM plan included various programs putting reduced emissions requirements on passenger cars, medium-duty passenger vehicles, and light-trucks and introduced the 10 ppm sulfur limit for gasoline fuel in 2015. Along with many other programs directed toward a substantial reduction of VOCs, NO<sub>x</sub> and SO<sub>2</sub> emissions including the California’s Low-Emission Vehicle (LEV) regulations and zero-emission vehicle (ZEV) regulation introduced in 2017 as part of the Advanced Clean Cars package, the North American Emissions Control Area required that ocean vessels must switch to fuel with 1,000 ppm of sulfur after January 1, 2015. For comparison, the sulfur fuel standard for ocean-going vessels after 2015 was 5,000 ppm, worldwide.

The goals of this study were: i) to identify the pollution sources and their contributions to the ambient PM<sub>2.5</sub> concentrations at two sampling sites located in the South Coast Air Basin (Los Angeles and Rubidoux) in California from 2005 to 2019, and ii) to determine how the air quality control changes affected the temporal and spatial variations of pollution source contributions.

## METHODS FOR DATA ANALYSIS

Dispersion-normalized positive matrix factorization, DN-PMF (Dai *et al.*, 2020), was employed for data apportionment of the ambient PM<sub>2.5</sub> composition data for LA and Rubidoux. Both datasets were downloaded from the EPA (AQS, [www.epa.gov/aqs](http://www.epa.gov/aqs)). DN-PMF was the method of choice here to correct for meteorological dilution effect improving

the accuracy of the results and reducing the rotational ambiguity. Since the sampling and analytical protocols (Solomon *et al.*, 2014) for the determination of organic carbon (OC) and elemental carbon (EC) fractions have changed in 2007 at both sampling sites, the source apportionment was performed separately for the pre- and post-OC/EC data from each sampling site. The long-term trends of the resolved pollution source contributions were analyzed further using the seasonal-trend decomposition (STL) method with the loess smoothing operator, Theil-Sen non-parametric estimator of slope with the Mann-Kendall trend statistics and piecewise regression. To identify the local major sources of pollution depending on the wind speed and direction, the conditional bivariate probability function (CBPF) estimates and back trajectory analysis were used. The methodology for the analysis of data from a given sampling site is schematically presented in Fig. 1.

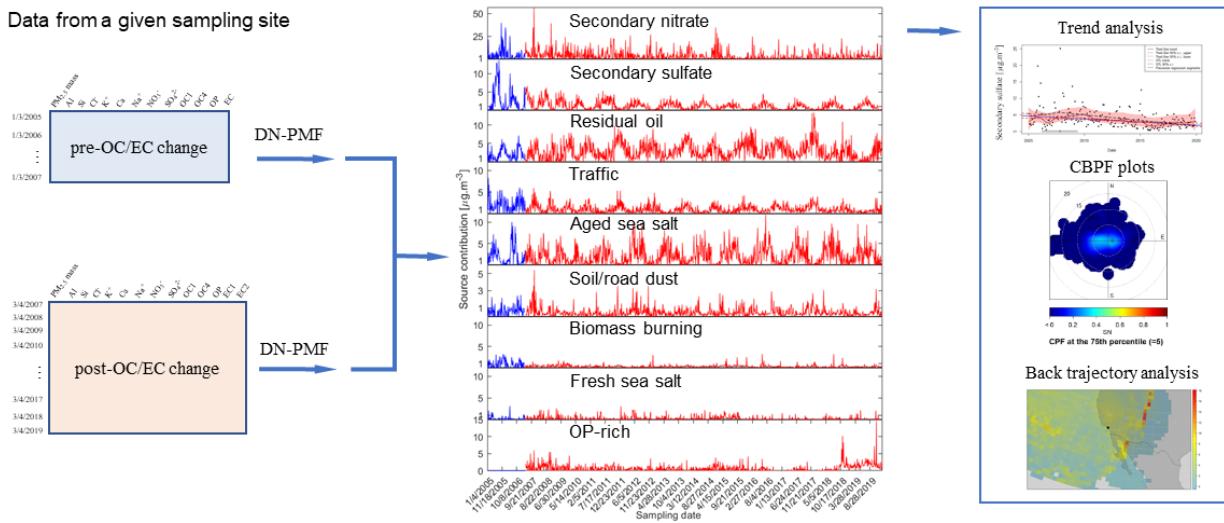


Fig. 1: A scheme for data analysis.

## RESULTS AND CONCLUSIONS

Among the pollution sources resolved at LA and Rubidoux using DN-PMF (see Fig. 2), seven of them were common. The common sources were secondary sulfate (SS), secondary nitrate (SN), biomass burning (BB), aged sea salt (AGS), fresh sea salt (FSS), soil, and road dust (Soil/RD), and OP-rich. The OP-rich factor was identified only using the data after the OC/EC protocol change at both sampling sites. The concentrations of secondary sulfate and secondary nitrate substantially decreased over the study period and specifically, after 2008 most likely due to the implementation of California programs for stricter NO<sub>x</sub> emission control from motor vehicles than at national level, the LEV programs and the low carbon standard which were implemented to lower the SO<sub>2</sub> emissions.

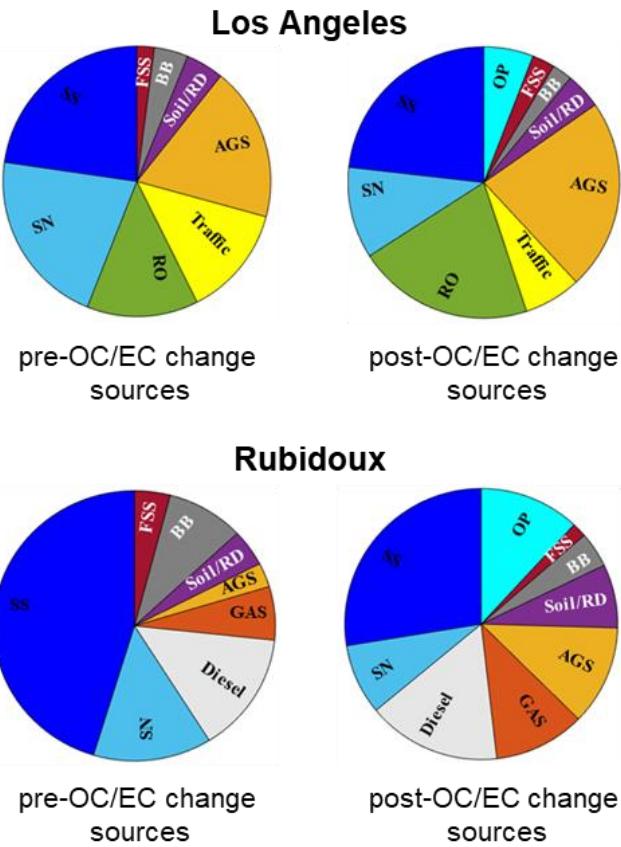


Fig. 2: Pollution sources resolved at LA and Rubidoux.

An overall decreasing trend was also observed for the biomass burning concentrations at both sampling sites except for one episode of higher concentrations in December 2005 in LA. The elevated concentrations in December 2005 were probably due to an increased short-term residual wood burning caused by the strong winter storms and unusually low atmospheric temperatures.

The long-term drought in California and many wildfires in the surrounding area led to an increasing trend in dust in Rubidoux and LA. The elevated OP-rich emissions in December 2017 were observed most likely as the result of the devastating Ventura wildfire and severe storms.

The “residual oil” (RO) and “traffic” sources were identified only in LA. Residual oil emissions dropped after April 2017 after the implementation of the cleaner on-going vessels fuel and electrification of the LA Port Piers for container ships. The major reason for lower “traffic” emissions observed after 2010 may be the implementation of the ZEV program and introduction of the Low Carbon Fuel Standard for gasoline and diesel fuels.

The “gasoline” (GAS) and “diesel” vehicles were characteristic sources only for Rubidoux. Emissions from both region-specific sources decreased over time. The decline in the “diesel” emissions between 2007 and 2011 was probably related to the U.S. economic recession period from late 2007 to in early 2009, while the overall decreasing trend in “gasoline” vehicle emissions after 2017 was linked to the implementation of the ultra-low sulfur standard of 10 ppm in 2015.

The concentrations of PM<sub>2.5</sub> decreased over the study period at both sampling sites, while not all of the identified source emissions decreased proportionally.

## ACKNOWLEDGEMENTS

This work was supported by the Health Effects Institute under contract 4986-FRA20-1A/21-9.

## REFERENCES

- American Lung Association, State of the Air 2009, (2009).
- Dai Q., Liu B., Bi X., Wu J., Zhang Y., Feng Y., Hopke P. K., Dispersion normalized PMF provides insights into the significant changes in source contributions to PM<sub>2.5</sub> after the COVID-19 outbreak, *Environ. Sci. Technol.* 54, 9917-9927, (2020).
- Solomon P. A., Crumpler D., Flanagan J. B., Jayanty R. K. M., Rickman Ed E., McDade, C. E., U.S. National PM<sub>2.5</sub> Chemical Speciation Monitoring Networks-CSN and IMPROVE: Description of networks, *Journal of the Air & Waste Management Association* 64, 1410-1438, (2014).

# **PHYSICOCHEMICAL PROPERTIES OF ROAD DUST AND PM GENERATED BY ROAD TRAFFIC IN THE URBAN ENVIRONMENT**

Dušan JANDAČKA and Daniela ĎURČANSKÁ

Department of Highway and Environmental Engineering, Faculty of Civil Engineering,  
University of Žilina, Žilina, Slovakia, [dusan.jandacka@uniza.sk](mailto:dusan.jandacka@uniza.sk),  
[daniela.durcanska@uniza.sk](mailto:daniela.durcanska@uniza.sk)

**Keywords:** Road dust, Road traffic, Particulate matter, Aerosol, Non-exhaust PM emissions, Heavy metals

## **INTRODUCTION**

The problem of environmental pollution from road transport (passenger and freight transport, transport infrastructure, road pavement) is compounded by the fact that the number of vehicles and the number of kilometers driven increases every year (OECD, 2020; EEA, 2020). Road transport is a source of exhaust and non-exhaust emissions of particulate matter (PM). Non-exhaust PM emissions include road surface wear, tires, brakes and road dust resuspension. This study focused on the analysis of the physicochemical properties of road dust and PM<sub>10</sub>, PM<sub>2.5</sub> and PM<sub>1</sub> in the air (size, concentration, distribution, content of chemical elements), the properties of urban aerosol (number, mass and area distribution), and at the same time, the interconnection between the detected chemical elements in road dust and individual PM fractions in the air in order to reveal the sources of PM in the Žilina City, Slovakia.

The physicochemical properties of road dust have been analyzed in different studies using different approaches, which may introduce differences in the documented chemical compositions (Amato et al., 2011; Casotti Rienda et al., 2023; Fussell et al., 2022; Hong et al., 2022). The chemical profile of road dust for the fraction below 10 µm strongly depends on the sources of these particles, but in general, it is composed of different minerals containing silicon, aluminum, calcium, titanium, strontium (road wear and crustal material), antimony, tin, barium, iron, copper and manganese (brake wear), zinc (tire wear) and carbon (elemental and organic) (Harrison et al., 2021; Casotti Rienda et al., 2023; Jandacka et al., 2021; Alves et al., 2019; Gustafsson, 2018).

This study provides a comprehensive view of the properties of road dust, airborne PM and aerosol (up to the size of nanoparticles), which can contribute to the expansion of knowledge in this field (Jandacka et al., 2023).

## **EXPERIMENTAL SETUP**

The measurement was carried out in the city of Žilina in the Vlčince housing estate, Vysokoškolákov Street, during the measurement period 9 April 2019–16 April 2019.

The measurement of PM was carried out using two measurement methods: the accredited reference gravimetric method with 3x Leckel LVS3 devices (STN EN 12341) and the optical method with a Fidas 200S device (Fig. 1).

Spectrometers from TSI SMPS 3080 (scanning mobility particle sizer) and CPC 3772 (a condensation particle counter) and APS 3321 (an aerodynamic particle sizer) (Fig. 1) were used to determine the characteristics of the aerosol in the air in the range of 12 nm–20 µm.

In order to determine the size distribution of the road dust, we took test samples of the dust directly at the edge of the local road at four sampling sites (RDS1 – RDS4). The test to determine the granularity of road dust was carried out with the help of control sieves, where the residuals and overflows through these control sieves were evaluated as a percentage.



Fig. 1: Measurement devices Leckel LVS3—3x and Fidas 200S (**left**) and SMPS and APS (**right**).

Inorganic elements in the collected road dust samples were detected using an ARL™ QUANT'X EDXRF spectrometer. The elemental chemical analysis of the PM collected from the air using the gravimetric method on nitrocellulose filters was performed using mass spectrometry with inductively coupled plasma (ICP-MS).

## RESULTS AND CONCLUSIONS

The collected road dust samples were subjected to a sieving test to determine the grain size line of the road dust, or for the determination of the share of individual size fractions according to standard sieves. Overflows through a standard sieve with an opening of 2 mm represented the following values from individual sampling points: RDS1 54.3%, RDS2 39.9%, RDS3 52.6% and RDS4 47.1%.

The fine fraction of PM<sub>2.5</sub> represented an average of 67% of the total fraction of PM<sub>10</sub> during weekdays. On average, PM<sub>1</sub> accounted for 51% of the total PM<sub>10</sub> fraction during weekdays. The PM<sub>2.5–10</sub> fraction represented, on average, 33% of the PM<sub>10</sub> fraction during weekdays. During the weekend, the share of PM<sub>2.5</sub> and PM<sub>1</sub> fractions increased to values of 85% and 60%, respectively, and the share of PM<sub>2.5–10</sub> decreased to 15%.

The mass concentration Δm, surface ΔS and number ΔN for the three size groups of urban aerosol particles are shown in the following table (Tab. 1).

Tab. 1: Number, surface area and mass of particles of urban aerosol divided into three size groups taken at the PMS using SMPS and APS devices.

Particle Size Interval (μm)		Number ΔN (#/cm <sup>3</sup> )	Surface ΔS (μm <sup>2</sup> /cm <sup>3</sup> )	Mass Δm (μg/m <sup>3</sup> )
Lower Bound	Upper Bound			
0.0129	0.104	5820	36	0.5
0.104	2.46	2510	519	37.9
2.46	10.4	0.2	7.9	7.1

Chemical analysis using the EDXRF method was performed on road dust samples that passed through a control sieve with a hole size of 125 μm. According to the analysis, the

chemical elements Ca, Si, Al, Mg, Fe, K, S, Ti, Sr, Mn, Zr, Zn, Cr and Cu were detected in the road dust samples (Fig. 2).

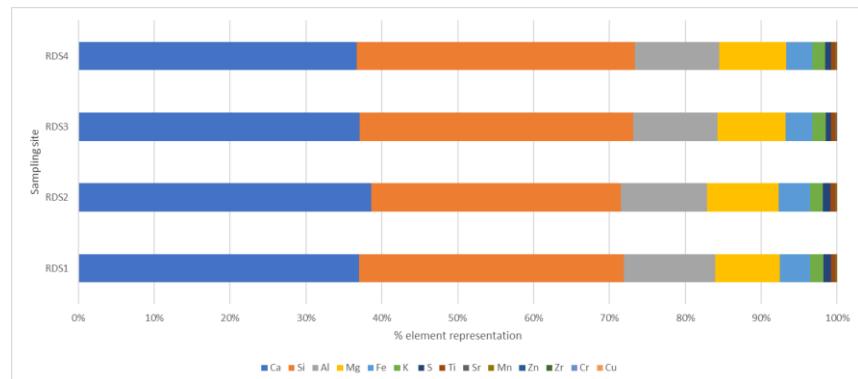


Fig. 2: Percentage representation of chemical elements in road dust samples from sampling sites RDS1–RDS4.

Chemical analyses of PM were performed using ICP-MS. Using this method, the concentrations of the elements Mg, Al, Si, K, Ca, S, Cr, Cu, Fe, Cd, Sb, Ba, Pb, Ni and Zn in the PM fractions were determined. Different representations of elements in the total PM<sub>10</sub> fraction were demonstrated, with some elements being more represented in the fine PM<sub>2.5</sub> fraction and some in the coarse PM<sub>2.5–10</sub> fraction. While in the PM<sub>2.5–10</sub> fraction, mainly chemical elements were represented (>60%), such as Ca 90.9%, Fe 74.8%, Al 82.5%, Si 79.5%, Mg 82.2%, Cu 67.5%, Cr 65.4% and Ba 80.7%, in the PM<sub>2.5</sub> fraction, the predominant elements (>60%) were S 92.0%, K 70.5%, Cd 98.1%, Sb 68.3%, Pb 96.6%, Ni 63.8% and Zn 86.3% (Fig. 3).

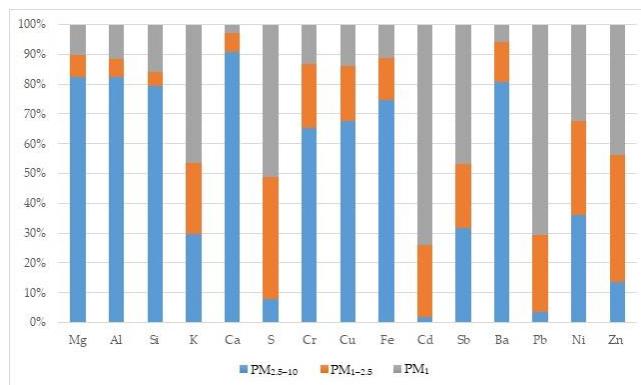


Fig. 3: Percentage representation of chemical elements in PM fractions from the total PM<sub>10</sub> fraction.

From the comparison of the chemical composition of road dust and PM, we observed the connection of road dust primarily with the coarse fraction PM<sub>2.5–10</sub>. It follows from the above that resuspended road dust had a significant effect on increased concentrations, especially the PM<sub>2.5–10</sub> fraction. In the PM<sub>2.5–10</sub> fraction, the most important elements were calcium, silicon, magnesium and iron (most represented in terms of quantity). Based on the established characteristics and connections between the chemical composition of road dust and PM and the performed correlation analysis, the possible sources of the formation of PM in the air were interpreted: material of the Earth's crust (Al, Si, K); brake lining wear (Fe, Cu, Ba, Zn, Al, Cr, K); road surface wear (Si, Ca, K, Fe); tire wear (Zn, S, Si);

and winter maintenance sprinkler material, winter sprinkler and inert materials (Mg, Ca) (Jandacka et al., 2023).

#### ACKNOWLEDGEMENT

This paper was supported by a VEGA 1/0337/22 grant entitled "Analysis of the influence of the pavement surface texture on skid friction, road safety, and the potential of road dust resuspension".

#### REFERENCES

- OECD. Non-Exhaust Particulate Emissions from Road Transport, *OECD*: Paris, France, (2020).
- European Environment Agency (EEA). Air Quality in Europe—2020 Report, EEA: Copenhagen, Denmark, (2020).
- Amato, F., Pandolfi, M., Moreno, T., Furger, M., Pey, J., Alastuey, A., Bukowiecki, N., Prevot, A.S.H., Baltensperger, U., Querol, X., Sources and variability of inhalable road dust particles in three European cities, *Atmos. Environ.*, 45, 6777–6787, (2011).
- Casotti Rienda, I., Alves, C.A., Nunes, T., Soares, M., Amato, F., Sánchez de la Campa, A., Kováts, N., Hubai, K., Teke, G. PM<sub>10</sub> Resuspension of Road Dust in Different Types of Parking Lots: Emissions, Chemical Characterisation and Ecotoxicity, *Atmosphere*, 14, 305, (2023).
- Fussell, J.C., Franklin, M., Green, D.C., Gustafsson, M., Harrison, R.M., Hicks, W., Kelly, F.J., Kishta, F., Miller, M.R., Mudway, I.S., et al., A Review of Road Traffic-Derived Non-Exhaust Particles: Emissions, Physicochemical Characteristics, Health Risks, and Mitigation Measures, *Environ. Sci. Technol.*, 56, 6813–6835, (2022).
- Hong, S., Yoo, H., Cho, J., Yeon, G., Kim, I., Characteristics of Resuspended Road Dust with Traffic and Atmospheric Environment in South Korea, *Atmosphere*, 13, 1215, (2022).
- Harrison, R.M., Allan, J., Carruthers, D., Heal, M.R., Lewis, A.C., Marner, B., Murrells, T., Williams, A., Non-exhaust vehicle emissions of particulate matter and VOC from road traffic: A review, *Atmos. Environ.*, 262, 118592, (2021).
- Casotti Rienda, I., Alves, C.A., Nunes, T., Soares, M., Amato, F., Sánchez de la Campa, A., Kováts, N., Hubai, K., Teke, G., PM<sub>10</sub> Resuspension of Road Dust in Different Types of Parking Lots: Emissions, Chemical Characterisation and Ecotoxicity, *Atmosphere*, 14, 305, (2023).
- Jandacka, D., Durcanska, D., Seasonal Variation, Chemical Composition, and PMF-Derived Sources Identification of Traffic-Related PM<sub>1</sub>, PM<sub>2.5</sub>, and PM<sub>2.5–10</sub> in the Air Quality Management Region of Žilina, Slovakia, *Int. J. Environ. Res. Public Health*, 18, 10191, (2021).
- Alves, C.A., Evtyugina, M., Vicente, A.M.P., Vicente, E.D., Nunes, T.V., Silva, P.M.A., Duarte, M.A.C., Pio, C.A., Amato, F., Querol, X., Chemical profiling of PM<sub>10</sub> from urban road dust, *Sci. Total Environ.*, 634, 41–51, (2018).
- Gustafsson, M., Review of Road Wear Emissions. In Non-Exhaust Emissions, *Elsevier: Amsterdam, The Netherlands*, pp. 161–181, (2018).
- Jandacka, D., Brna, M., Durcanska, D., Kovac, M., Characterization of Road Dust, PM<sub>x</sub> and Aerosol in a Shopping-Recreational Urban Area: Physicochemical Properties, Concentration, Distribution and Sources Estimation, *Sustainability*, 15, 12674, (2023).

# SUBMIKRONOVÝ AEROSOL NA DVOU MĚSTSKÝCH STANICÍCH V PRAZE

Petra POKORNÁ<sup>1</sup>, Naděžda ZÍKOVÁ<sup>1</sup>, Petr VODIČKA<sup>1</sup>, Radek LHOTKA<sup>1</sup>, Jakub ONDRÁČEK<sup>1</sup>, Jaroslav SCHWARZ<sup>1</sup>, Vladimír ŽDÍMAL<sup>1</sup>, Philip HOPKE<sup>2</sup>

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

<sup>2</sup>University of Rochester School of Medicine and Dentistry, Rochester, USA

Klíčová slova: Velikostní distribuce počtu částic, PM<sub>1</sub>, Chemické složení, Identifikace zdrojů

## SUMMARY

The aim of this work was to determine the submicron aerosol dynamics, chemical compositions, and origins at two sites in Prague based on the particle number size distribution (PNSD) and chemical composition of 2/12/24h atmospheric aerosol samples (PM<sub>1</sub>) collected in parallel for half-year/within two seasons at two urban sites (suburban – Suchdol and traffic – Vršovice). Chemical analysis of PM<sub>1</sub> for carbon (elemental, equivalent black – eBC and organic) by thermo-optical method and for water-soluble inorganic ions by IC was performed. For most months, both number and mass median concentrations based on the SMPS data differed. Higher eBC concentrations were measured in Vršovice however eBC concentrations showed good correlation ( $r=0.80$ ,  $y$ -intercept=0) at the two stations. Higher average PM<sub>1</sub> at the traffic site in summer and at the suburban site in winter, and seasonal differences in ionic PM<sub>1</sub> composition reflected the seasonality of the local sources. Nevertheless, there were no statistically significant differences in PM<sub>1</sub> concentration and ionic composition between the sites.

## ÚVOD

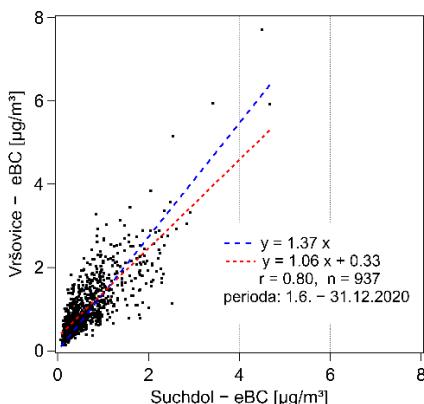
Zlepšení kvality ovzduší ve městech je možné za předpokladu pochopení základních mechanismů především pokud se jedná o atmosférický aerosol (AA) a jeho koncentrace, zdroje a původ (Viana et al., 2008). Práce se zabývá studiem dynamiky, chemického složení a zdrojů submikronového aerosolu na dvou městských stanicích v Praze.

## METODY MĚŘENÍ

Měření velikostních distribucí počtu částic a odběr vzorků PM<sub>1</sub> (2/12/24 h) probíhaly na pozadové stanici Praha-Suchdol (SUCH) a dopravní stanici Praha-Vršovice (VRS) od června do prosince 2020, respektive v rámci intenzivní odběrové kampaně během července a srpna (letní) a listopadu (podzimní) 2020. Vzorky PM<sub>1</sub> byly analyzovány na elementární, ekvivalentní černý (eBC) a organický uhlík (teplotně-optická metoda) a na ve vodě rozpustné ionty a cukry (IC). Statistické a grafické pracování dat bylo provedeno v programech R a Igor 8. Pro výpočet zpětných trajektorií byl využit model HYSPLIT. K získání profilů zdrojů a jejich příspěvku k celkovému počtu částic (N15-500) a PM<sub>1</sub> byl použit model Positive Matrix Factorization (EPA PMF).

## VÝSLEDKY A DISKUSE

Pro období červen až prosinec 2020 byl zjištěn meziměsíční statistický rozdíl mediánů počtů i hmoty částic měřených SMPS pro obě stanice. Meziměsíční rozdíl mediánů koncentrací eBC byly také statisticky významný (vyšší koncentrace naměřeny na stanici VRS) nicméně koncentrace eBC vykazovaly dobrou korelací (Obr. 1).



Obr. 1: Vztah koncentrací eBC v PM<sub>1</sub> mezi stanicemi Suchdol a Vršovice.

Výsledkem receptorového modelování velikostních distribucí počtu aerosolových částic za sledované období bylo šest faktorů. Jednalo se o částice nukleačního modu (15 nm), Aitkenova modu (SUCH – 33 a 57 nm, VRS – 30 a 51 nm), dolního akumulačního modu (SUCH – 136 nm, VRS – 109 nm) a horního akumulačního modu (SUCH – 260 a 461 nm, VRS – 233 a 461 nm).

Během letní a podzimní intenzivní odběrové kampaně byly průměrné PM<sub>1</sub> koncentrace v Suchdole  $25,9 \pm 8,9 \text{ } \mu\text{g.m}^{-3}$  a  $29,2 \pm 7,0 \text{ } \mu\text{g.m}^{-3}$ , ve Vršovicích  $28,4 \pm 6,8 \text{ } \mu\text{g.m}^{-3}$  a  $22,1 \pm 6,8 \text{ } \mu\text{g.m}^{-3}$ . Byly naměřeny vyšší průměrné koncentrace PM<sub>1</sub> na stanici VRS v zimě a vyšší průměrné koncentrace PM<sub>1</sub> na stanici SUCH v létě. Překvapivě nebyl zjištěn statisticky významný rozdíl mezi PM<sub>1</sub> a ve vodě rozpustnými ionty a cukry s ohledem na lokalitu.

## ZÁVĚRY

Ačkoli byly během sledovaného období zjištěny statistické rozdíly u některých měřených proměnných, nebyly tyto rozdíly tak výrazné, jak jsme očekávali vzhledem k zdánlivě rozdílné charakteristice stanic. Důvodem bylo velmi dobré promíchání AA v rámci celého území Prahy, a i přes rozdílnou klasifikaci podobnost stanic ve smyslu zdrojů AA.

## PODĚKOVÁNÍ

Studie byla podpořena MŠMT v rámci grantu LTAUSA19006, ACTRIS-CZ LM2023030 a projektu ACTRIS IMP H2020-INFRADEV-2019-2), Grant č.: 871115.

## LITERATURA

Viana, M. et al. Source apportionment of particulate matter in Europe: a review of methods and results, *Journal of Aerosol Science*, 39, 827–49, (2008).

# VELIKOSTNÍ DISTRIBUCE AEROSOLOVÝCH ČÁSTIC V EMISÍCH Z LODÍ V BALTSKÉM MOŘI MĚŘENÉ S VYUŽITÍM VZDUCHOLODĚ A ČLUNU

Jan HOVORKA<sup>1</sup>, Dominik ŠMOK<sup>1</sup>, Pavel PAČES<sup>1</sup>, Sandra Katharina PIER<sup>2</sup>,  
Thomas GRÖGER<sup>3</sup>, Helena OSTERHOLZ<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Laboratoř pro studium kvality ovzduší, Ústav pro životní prostředí,  
Přírodovědecká fakulta, Univerzita Karlova, Praha, Česká republika,  
jan.hovorka@natur.cuni.cz

<sup>2</sup>Joint Mass Spectrometry, Centre of the University of Rostock and Helmholtz Munich,  
University of Rostock, Rostock, Německo

<sup>3</sup>Helmholtz Zentrum München, Neuherberg, Německo

<sup>4</sup>Leibniz-Institute for Baltic Sea Research Warnemünde (IOW), Rostock, Německo

Klíčová slova: Lodní diesel, Moře, Aerosol, Stárnutí aerosolu

## SUMMARY

Aerosol particle size distributions (PSDs) were determined in ship plumes from diesel engines equipped/not equipped with scrubber, running on marine diesel, marine gas oil or LNG. The PSDs were determined downwind of chased ships at heights/distances 70/750-830 m or 25/60 m by an airship while at 1.5/100-600 m on board of working boat. At heights of 70 m, there were PSDs monomodal, with CMD at 120 nm for scrubbed emissions, and at about 60-70 nm with a small shoulder at 20 nm for engines not equipped with scrubber regardless fuel type. In contrast, measurements by boat close to the sea level, there were PSDs monomodal with CMD at 23 nm for engines not equipped with scrubber, running on marine diesel; total particle number concentrations for size range 5-5000 nm reached  $10^6 \text{ cm}^{-3}$ , one and half order of magnitude higher than at the height of 70 m. Interestingly, boat measurements revealed fast decrease of nanoparticle concentrations in a plume when increasing the distance between the boat and chased ships. The decrease was 3-4 times faster than appropriate plume dilution traced by CO<sub>2</sub>. Self-coagulation or coagulation of nanoparticles on accumulation mode sea aerosol were too slow to explain such a fast decrease. Therefore, a plausible explanation could be that nanoparticles were scavenged and fast deposited to sea level with sea water mist, generated by the ship propellers. The suggested mechanism would explain low counts of nanoparticles at higher heights and also predict nanoparticle limited dispersal from the ships with large environmental consequences.

## ÚVOD

Lodní přeprava patří globálně mezi nejvýznamější antropogenní zdroje aerosolových částic. Kolem 15% světové lodní přepravy probíhá v Baltském moři Eyring *a spol.* (2005). Kvalifikovaný odhad disperze částic primárního aerosolu z lodních emisí vyžaduje podrobnou znalost procesů a výsledků ředění emisí a jejich mísení s mořským aerosolem, neboli krátkodobé stárnutí aerosolu v oblaku lodních emisí.

## METODY MĚŘENÍ

Měření aerosolových částic v lodních emisích proběhla v období od 30. března do 12. dubna 2023 blízko Kadetrinner, významné trasy lodí v Baltském moři. K měření byla využita téměř identická instrumentace (Tab.1) umístěná na dálkově řízené vzducholodi Leoni *a spol.* (2016) a nafukovacím člunu. Letecká měření probíhala ve výšce 25/70m nad hladinou oceánu ve vzdálenosti mezi 60/750-830 m od sledovaných lodí. Při měření s nafukovacím člunem byly vzorkovací hlavice stabilně ve výšce zhruba 1,5 m nad hladinou a ve vzdálenosti 100-600 m od sledovaných lodí. Ty byly poháněny dieselovými motory spalující Marine diesel (MD), Marine gas oil (MGO) nebo LNG. Pouze jedna sledovaná loď byla vybavena scrubrem emisí.

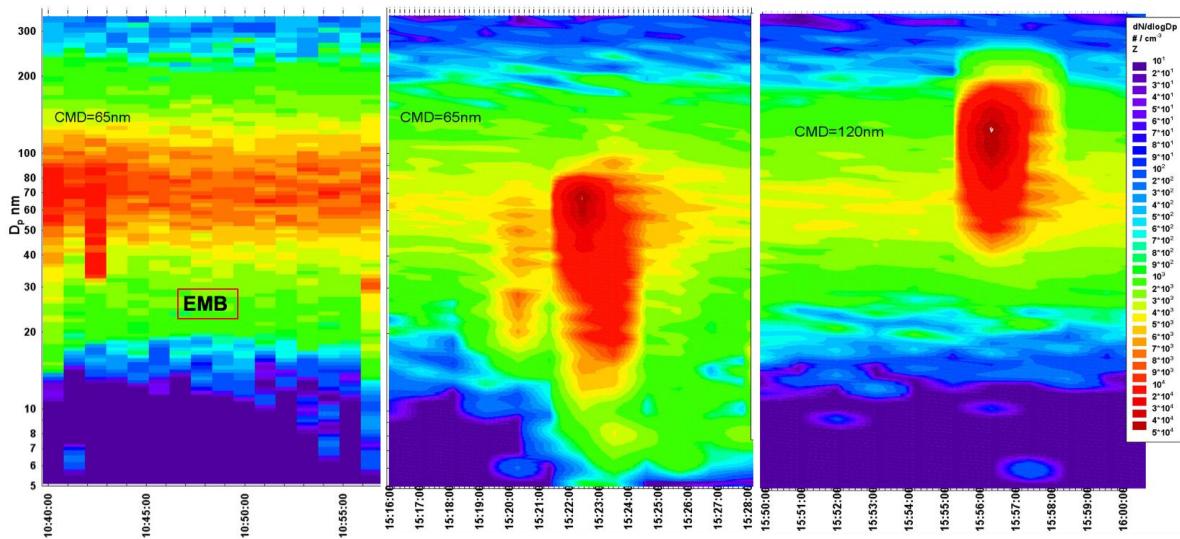
Tab. 1: Instrumentace měření na vzducholodi a na člunu. Instrumentace označená \* byla využita pouze na člunu.

Parameter	Instrument	Integrační doba
5 - 320 nm	mSEMS 9403 + mCPC 9404 (Brechtel)	60-sec
300 - 5000 nm	OPS 3300 (TSI)	1-sec
*523 - 5000 nm	APS 3321 (TSI)	1-sec
*PNC, 20 - 1000 nm	P-Trak 8525 (TSI)	1-sec
CO <sub>2</sub> , GPS	IR monitor, GPS	1-sec

PNC = Celkový počet částic dané velikosti

## VÝSLEDKY A DISKUSE

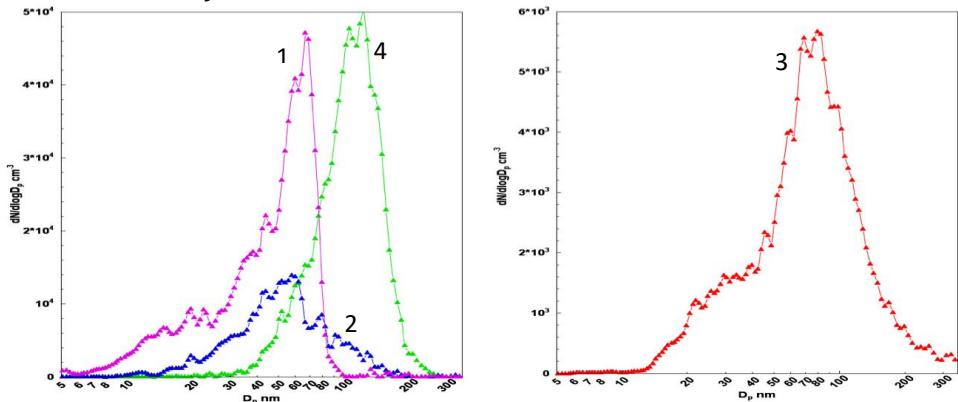
Při letových měření, ve vybraných letových hladinách a vzdálenostech od lodí, se medián velikostních distribucí počtu (CMD) aerosolových částic pohyboval obvykle kolem 65 nm bez ohledu na palivo (Obr.1, vlevo a uprostřed) ale v případě lodě vybavené scruberem kolem 120 nm (Obr.1, vpravo).



Obr. 1: Dynamika velikostních distribucí počtu aerosolových částic výše 25 m pro loď s motorem na MGO (vlevo), a ve výše 70 m s motorem na MD (uprostřed) nebo na MD vybavený scruberem (vpravo).

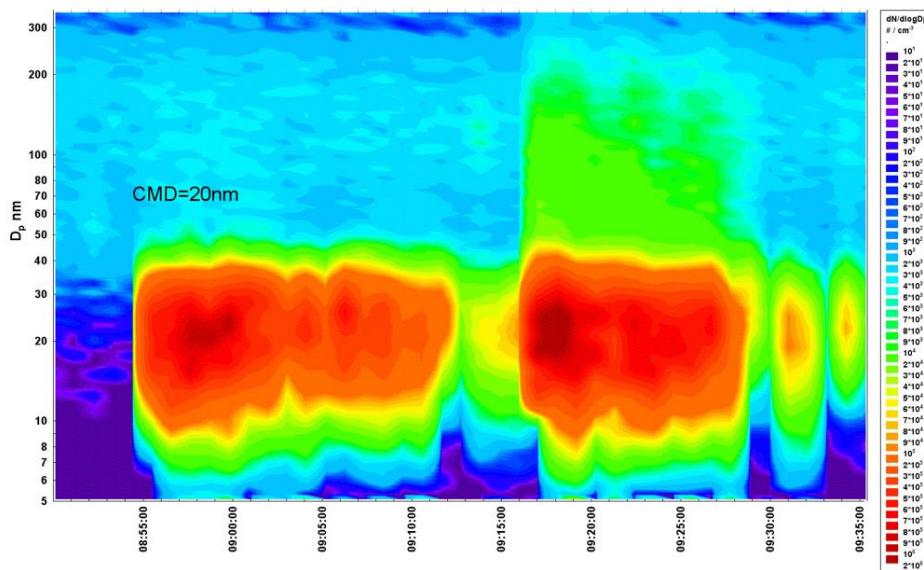
Po odečtení pozadí byly distribuce počtu aerosolových částic v emisích z lodí bez scrubera bimodální, s hlavním modelem kolem 65 nm a vedlejším kolem 20-30 nm (Obr. 2,

křivky 1., 2, 3). Naopak, emise z lodí se scruberem byly výrazně monomodální, CMD kolem 120 nm (Obr.2., křivka 4).



Obr. 2: Velikostní distribuce počtu aerosolových částic korigované na pozadí pro lodě bez scruberu (křivky 1., 2 a 3) a vybavené scruberem (křivka 4.).

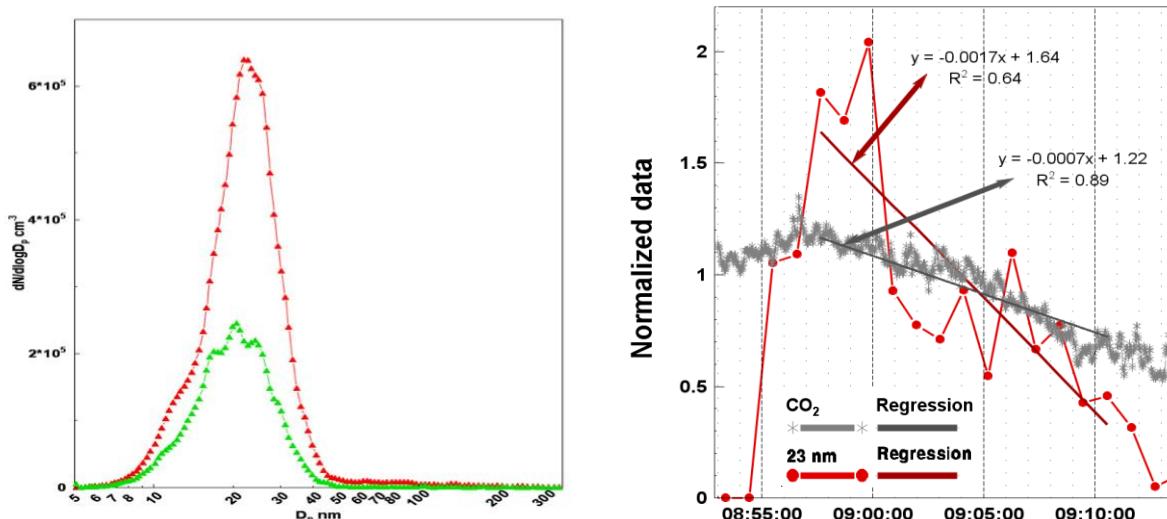
Při měření v člunu při hladině moře, byly distribuce výrazně monomodální s CMD kolem 23 nm, který se v podstatě neměnil v čase s rostoucí vzdáleností mezi člunem a lodí (Obr.3).



Obr. 3: Dynamika velikostních distribucí počtu aerosolových částic ve vzdálenostech 120-600 m, nebo 100-330 m v časech od 8:55 nebo 9:16 při hladině moře pro lodě s motorem na MD nevybavené scruberem.

Po odečtení pozadí byly distribuce počtu aerosolových částic v emisích z lodí při mořské hladině bez scruberu výrazně monomodální, CMD kolem 23 nm (Obr.4. vlevo). Naměřené charakteristiky velikostních distribucí obecně odpovídají terénním měřením Petzolt *a kol.* (2008) i globálním modelovým řešením Moreno- Gutierrez and Duran-Grados (2021). Zjištění, které naopak doplňuje obě uvedené studie a vyžaduje vysvětlení, je téměř 3 krát rychlejší pokles koncentrací částic CMD 23 nm, než by odpovídalo ředění oblaku spalin sledované koncentrací CO<sub>2</sub>, (Obr.4. vpravo). Koagulace těchto nanočastic sama se sebou nebo nebo s částicemi mořského aerosolu je totiž příliš pomalá. Naopak, koagulace/záchyt těchto nanočastic na mikrokapičky mořské vody o velikosti 50-300 μm,

které vznikají rotací vrtulí sledované lodi, s následnou rychlou depozicí nanočástic na mořskou hladinu by mohl vysvětlit jejich malý počet ve větších výškách. Uvažování takového mechanismu záchrany primárních nanočástic záhy po jejich emisi do volného ovzduší by vedl ke zpřesnění modelových řešení jejich disperze a lokalizaci depozice na mořskou hladinu.



Obr. 4: Velikostní distribuce počtu aerosolových částic korigované na pozadí při mořské hladině pro lodě bez scruberu (vlevo) ve vzdálenosti 330 m (červená křivka) a 600 m (zelená křivka) a pokles normalizovaných hodnot počtu částic CMD 23 nm a  $\text{CO}_2$ .

## PODĚKOVÁNÍ

Autoři práce děkují za podporu grantu GA ČR 22-03426L „Emise do atmosféry z lodní dopravy: Charakterizace, sledování a dopad na kvalitu mořské vody.“

## LITERATURA

- Eyring, V., Köhler, H.W., van Aardenne, J., and Lauer, A., Emissions from international shipping: 1.: The last 50 years -: art. no. D17305, *J. Geophys. Res. Atmos.*, 110(D17), (2005).
- Leoni C., Hovorka J., Dočekalová V., Cajthaml T., Marvanová S., Source impact determination using airborne and ground measurements of industrial plumes, *Environ. Sci.&Tech.*, 50, 9881, (2016).
- Moreno-Gutierrez J., and Duran-Grados V., Calculating ships' real emissions of pollutants and greenhouse gases: Towards zero uncertainties Calculating ships' real emissions of pollutants and greenhouse gases: Towards zero uncertainties, *Sci. Total Environ.*, 750,141471, (2021).
- Petzold, A., Hasselbach, J., Lauer, P., Baumann, R., Franke, K., Gurk, C., Schlager, H., Weingartner, E., Experimental studies on particle emissions from cruising ship, their characteristic properties, transformation and atmospheric lifetime in the marine boundary layer, *Atmos. Chem. Phys.*, 8 (9), 2387-2403, (2008).

# NUCLEAR ANALYTICAL TECHNIQUES IN AEROSOL RESEARCH

Vladimír HAVRÁNEK

Nuclear Physics Institute, AS CR, v.v.i., Czech Republic,  
havranek@ujf.cas.cz

Keywords: Nuclear analytical techniques, Aerosols, PIXE, RBS, Nuclear microprobe

## INTRODUCTION

Nuclear analytical techniques still play an important role in elemental characterization of aerosol samples of different origin. It includes atmospheric aerosols, combustion aerosols, dust deposits as well as artificially prepared aerosols samples. Especially combination of different methods mainly as PIXE (Particle induced X-ray emission), PIGE (Particle induced gamma-ray emission), RBS (Rutherford backscattering spectrometry), PESA (Proton elastic scattering analysis) or NAA (Neutron activation analysis) can provide rather comprehensive information about sample elemental composition covering almost entire information of its main and trace elemental content. If special sampling conditions are used (stretch teflon filters, thin backing foils, atc.), they can also provide information about carbon, nitrogen, oxygen and hydrogen concentration. When using focused ion beam (High energy ion microbeam) also an elemental composition of individual aerosol particles can be determined.

## EXPERIMENTAL EQUIPMENT IN NPI ŘEŽ

Now we have more than thirty years' experience in using nuclear analytical techniques in aerosol research in our institute. First we started on 5MV Van de Graff accelerator and continued on a new 3MV TANDETRON 4130 MC accelerator since 2005. The analysis of aerosol samples on new Tandetron accelerator can be now performed at two experimental lines. In the multipurpose chamber for simultaneous analysis by the PIXE, RBS, PIGE and PESA methods and on the ion microbeam with the beam resolution of about  $1\mu\text{m}$  and lateral scan  $1 \times 1 \text{ mm}$ .

In our contribution we will deal with the basic principles and utilization of ion beam analysis of different kinds of aerosol samples. The examples of analysis of samples from different sampling devices and evaluation of data will be presented. Some comments on the evaluation of uncertainty budget originated from sampling, spectra evaluation, calibration of used experimental techniques and statistical evaluation of data on obtained elemental concentrations will be discussed. This is of great importance in the further processing of determined raw elemental data. Especially when they are used for extraction of elemental mass size distribution or in use for multivariate techniques as PCA, PMF or Monte Carlo PCA.

In some cases, the homogeneity of aerosol deposit on filters or the lateral distribution of elements on cascade impactor samples are important and ion beam techniques are a nice tool to evaluate them.

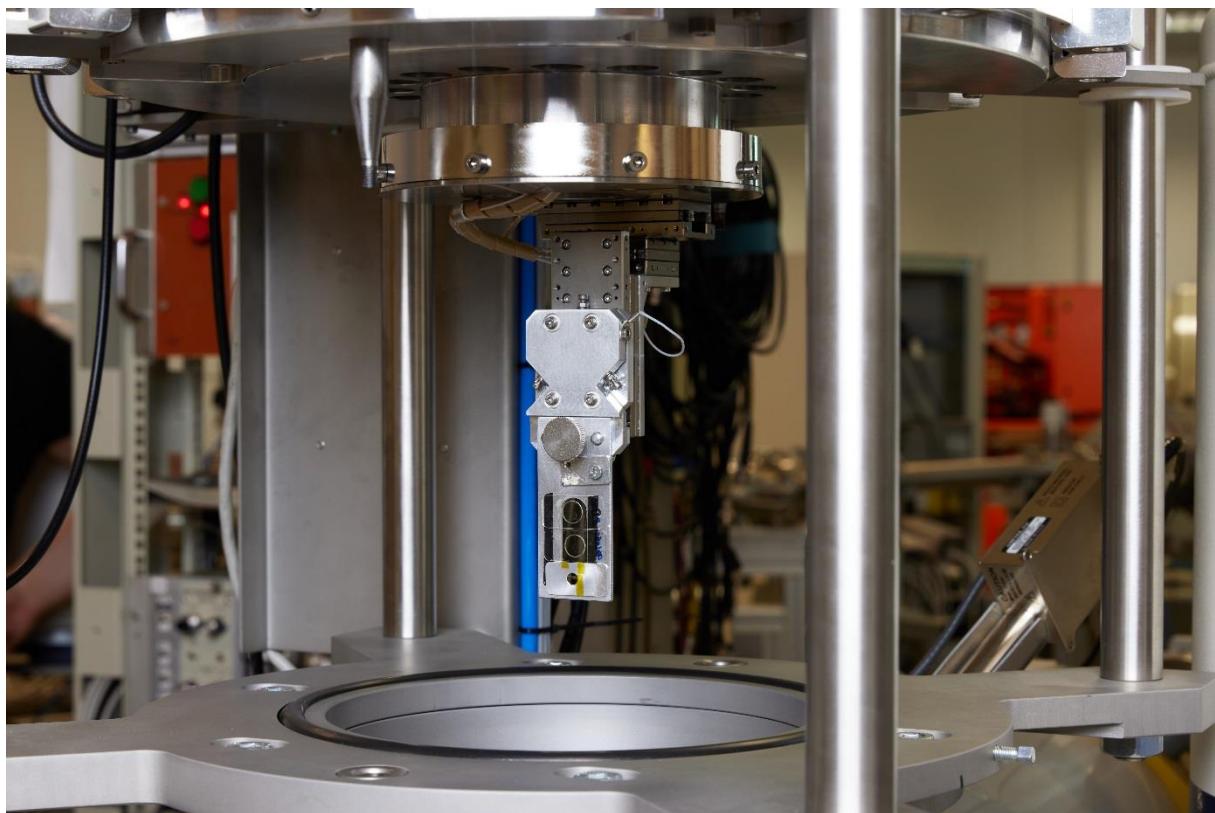


Fig. 1: Sample holder in the microbeam target chamber with precise  $\mu\text{m}$  full adjustment in X, Y, Z directions and full 360 deg. rotation.

#### ACKNOWLEDGEMENT

Part of the presented experimental work has been done at the CANAM (Centre of Accelerators and Nuclear Analytical Methods) infrastructure in NPI, AS CR v.v.i and supported by LM2011019 project.

#### REFERENCES

- Johansson S. A. E. and Campbell J. L. , PIXE: A Novel Technique for Elemental Analysis , *John Wiley & Sons*, New York, (1988).
- Kučera, J., Havránek, V., Krausová, I., Preparation and characterization of a new set of IAEA reference air filters using instrumental neutron activation analysis, proton-induced X-ray emission and Rutherford backscattering, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 281 (1), 123-129, (2009).
- Havránek V., Kučera J., Horáková J., Voseček V., Smolík J., Schwarz J., and Sýkorová I., Matrix Effects in PIXE Analysis of Aerosols and Ashes, *Biological Trace Element Research*, Vol 71-72, 431-442, (1999).

# A NEW AEROSOL ACTRIS COMPLIANT STATION IN RACIBÓRZ (RATIBOŘ) NEAR THE CZECH-POLISH BORDER

Artur SZKOP, Aleksander PIETRUCZUK

Institute of Geophysics, Polish Academy of Sciences, Warsaw, Poland, [aszkop@igf.edu.pl](mailto:aszkop@igf.edu.pl)

Keywords: Atmospheric aerosols, In-situ, Remote sensing, ACTRIS

## INTRODUCTION

Institute of Geophysics of the Polish Academy of Sciences has operated a geophysical observatory in Racibórz (Ratiboř) since 1929. While the station was established as a seismic observatory and operated as such for almost a century, its focus has strongly shifted towards atmospheric observations in recent years with the installation of remote aerosol detectors and a weather station in 2015. Furthermore, a wide range of in-situ aerosol instruments were installed earlier this year in a designated measurement container positioned at the station.

## REGIONAL CONTEXT

The vicinity of the station is interesting for pollution studies as the region demonstrates an industrial-urban aerosol mixture with episodes of very high near-ground concentrations. Racibórz is situated near Odra river's break through the mountains from Czechia to Poland (the so called Moravian Gate) that results in strong pollution advection between the two countries.



Fig. 1: Localization of the Racibórz (Ratiboř) station in close proximity to both Katowice and Ostrava industrial regions.

## STATION SETUP

The current instrumentation setup includes a sub-micrometre scanning mobility particle sizer (TSI 3082 SMPS) that measures number concentration of aerosol particles with Stokes diameters in 10-800 nm range, an aerosol particle size spectrometer TSI 3321

APS capable of measuring coarse fraction with aerodynamic diameters from approximately 500 nm up to 10 µm, Ecotech Aurora 4000 polar integrating nephelometer measuring light's side scattering at three wavelengths at different angular sectors, and Magee AE33 aethalometer for optical measurements of absorption on aerosols. All instruments have ACTRIS compliant sampling and drying setups and are placed in a measurement container. These new instruments are an addition to the already continuously operating Cimel sunphotometer (federated in AERONET) with moon capabilities and a CHM15k "Nimbus" ceilometer. Finally, there is a set of trace gas analysers ( $\text{NO}_x$ ,  $\text{O}_3$  and  $\text{SO}_2$ ) maintained on the station.

## CHALLENGES

- High pollution environment

High aerosol concentrations, predominantly observed during the winter season, necessitate increased frequency of equipment maintenance, including filter exchange, and manual cleaning of the sampling components. We have also identified a problem with the lifespan of Nafion membranes in our drying solutions. The Magee's 'sample stream dryer' became clogged after less than two years of operation, and is currently capable of lowering of the dew point temperature (DPT) by no more than 6°C, compared to the manufacturer's claim of no less than 14°C.

- Extreme DPT episodes

During the instrumentation's test run through the summer season, we encountered a few instances during heat waves where both temperatures and relative humilities were uncharacteristically high. The result was that even almost brand new 90 cm long Nafion membranes operating at 5 lpm flows struggled to maintain sub 40% RH values (the highest value registered topped at 40.6%). For context, the calculated DPT values exceed 23°C on a few occasions.

## FUTURE PLANS

In the very near future, the station will undergo ACTRIS labelling process of the aerosol in-situ component. Even after initial acceptance a two-year test period of continuous quality assured data delivery is required before the station can achieve full ACTRIS component status.

Further plans include the installation of a multi-wavelength LIDAR system with Raman and depolarization channels that, together with the on-site photometer, will constitute ACTRIS compliant aerosol remote sensing component. Concurrently, the in-situ component will be complemented with filter based aerosol sampler that will enable chemical analysis in our ACTRIS partner's (IPIŚ PAN in Zabrze) chemical laboratory. Moreover, we are currently investigating special representativeness of such a multi-component station. A series of field experiments with mobile in-situ and remote detectors will be performed in the vicinity (2 sites at ~10km away with the Racibórz station serving as a 'supersite').

## ACKNOWLEDGEMENT

This work is supported by the Polish National Science Centre grant 2021/41/B/ST10/03660.

# **BOILER HEAT EXCHANGER CORROSION STUDIES EQUIPMENT (EDILUTER PRO 1200C™)**

Ludovít BALCO<sup>2</sup>, Erkki LAMINEN<sup>1</sup>, Oskari VAINIO<sup>1</sup>, Markus NIKKA<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Dekati Ltd., Kangasala, Finland, [oskari.vainio@dektati.fi](mailto:oskari.vainio@dektati.fi)

<sup>2</sup> BioWell Ltd. Bratislava, Slovakia, [ludovit.balco@biowell.sk](mailto:ludovit.balco@biowell.sk)

**Keywords:** Emission measurements, High temperature emissions sampling, Heat exchanger corrosion studies

## **INTRODUCTION**

Combustion of biomass, waste or some other inhomogeneous fuels has a potential in the formation of aggressive species in the flue gas. These usually occur in the form of nanoparticles or are attached to the particles and are carried by the flue gases into the heat exchanger. They can be very sticky (such as alkaline salts) and are virtually undetectable after flue gas cleaning in a separator when discharged through a chimney. Finding out the cause of the corrosion of the pipes in the heat exchanger after it has already corroded is very expensive (costs for boiler shutdown, for replacement of pipes, missing income from unproduced energy...)

Therefore, it may be appropriate to detect the presence of aggressive species during the operation of the boiler, but this only makes sense if this detection occurs before the flue gas enters the heat exchanger = at high temperature.

Such measurements were made at Salmisaari biomass power plant, Helsinki 2019 November-December.

## **EXPERIMENTAL SETUP**

### **Used instrumental setup:**

Sampling was performed using a Dekati eDiluter Pro 1200C at two points. Sampling point 1 ~200 – 400°C and Sampling point 2 ~600 – 900°C.

Measurements were performed at three boiler load levels: 30%, 60% and 100% using a Dekati HR-ELPI+.

It was a part of a larger, joint measurement campaign and the sample from eDiluter Pro 1200C was provided also for several CPC's, Aethalometer, DGI impactor and filter collections.

## RESULTS AND CONCLUSIONS

Almost two weeks installed, flush was used when not sampling. 6 full measurement days.

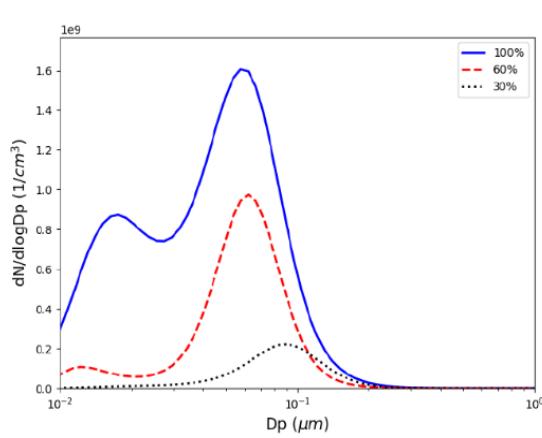


Fig.1: HR-ELPI®+ distributions of three load points.

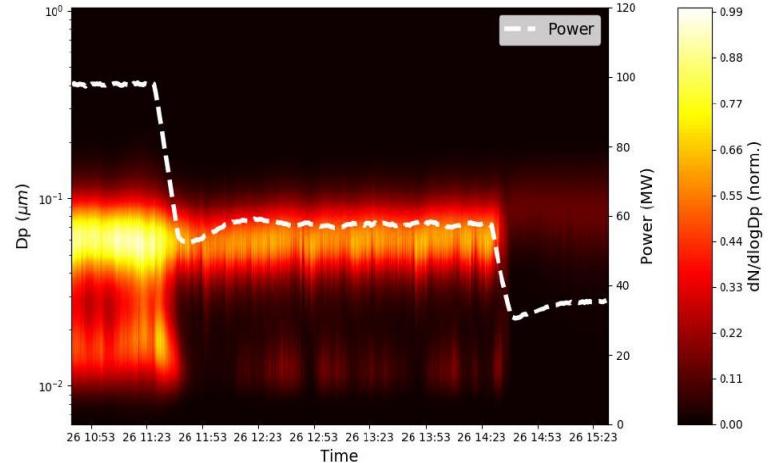


Fig. 2: Normalized HR-ELPI®+ intensity graph over the load changes.

Tab. 2: The results of experiment.

Power (%)	HR-ELPI®+ (#/cm³)	Airmodus CPC (10nm) (#/cm³)
100	1.04E+09	6.20E+08
60	3.78E+08	3.68E+08
30	9.54E+07	9.31E+07

- The root cause of corrosion is directly and quantitatively measured.
- Effect of process changes on corrosive species can be seen in real-time and detection of corrosive species is not limited by chemical composition.
  - Fuel quality
  - Temperature
- Additive or co-combustion corrosion mitigation can be quickly optimized for different power outputs and fuels.
- The aim is to achieve higher combustion temperature without corrosion, this increases power plant **efficiency** and **profit** directly.

# **EXPERIMENTAL AND NUMERICAL CHARACTERIZATION OF THE DEKATI OXIDATION FLOW REACTOR (DOFR™)**

Oskari VAINIO, Anssi ARFFMAN, Markus NIKKA, Elmeri LAAKKONEN

Dekati Ltd., Kangasala, Finland, oskari.vainio@dektati.fi

**Keywords:** Secondary aerosols, Oxidation flow reactor, Emission measurements, Transient emissions, Atmospheric aging, Potential aerosol mass, Precursor studies

## **INTRODUCTION**

Since their introduction, the oxidation flow reactors (OFR, Kang et al., 2007) have become increasingly important tools for investigating secondary aerosol formation processes. Especially, OFR's are useful tools in studying the photochemical aging of transient emissions sources due their high time resolution compared to environmental chambers and compact size (see e.g. Kuittinen 2021; Karjalainen, 2016). The high time resolution stems from the short aerosol physical residence time (~1 min) compared to environmental chambers (~hours). Despite of the short physical residence time of the OFRs, the equivalent photochemical aging time can be in the order of several days accomplished by the high concentration of oxidants compared to atmospheric conditions. Despite the fact, that accelerated photochemistry of OFRs have some limitations on how accurately they simulate atmospheric aging (Peng, 2020), OFRs provide properly used a joint metrics that can be used to compare the potential of different emission sources to produce secondary aerosols.

## **EXPERIMENTAL SETUP**

In this study, we present characterization results of a new commercially available OFR called Dekati Oxidation Flow Reactor (DOFR) and its sampling unit. The DOFR design is similar with the previously introduced Tampere University Secondary Aerosol Reactor (TSAR) by Simonen et al. (2017). The main oxidizer in the DOFR is OH-radical that is formed by UV-C (254 nm) photolysis of externally injected O<sub>3</sub> and H<sub>2</sub>O. The characterizations performed for the DOFR include the determination of the photochemical ageing range, the gas and the particle residence time distributions (RTD), and the SOA yield from toluene precursor. In addition, the DOFR was used to measure secondary aerosol formed by several passenger cars (gasoline and diesel) running in idle, and the results were compared with previous studies.

Particle size distribution measurements were conducted using the ELPI+ (Dekati Ltd.) and SMPS (TSI Inc.) instruments. The particle RTD were measured using two CPCs with polydisperse solid particles. The photochemical age was determined with CO-trace gas method. The toluene ageing in DOFR was also modelled with the modified PAM-chemistry model (Brune, W.)

## **RESULTS AND CONCLUSIONS**

The photochemical age was determined for several relative humidities (RH) and UV-light intensities as a function of O<sub>3</sub> concentration. The ageing range was found to be in

1 – 17 days with the CO tracer and was varied by switching the no. of UV lamps on (the ozone was 50 ppm and RH 50%). The toluene precursor oxidation experiments showed comparable results to previous studies showing 0.1 – 0.3 yields for tested toluene concentrations. The emission measurements showed that tested gasoline vehicles could produce 1 to 4 orders of magnitude more SA mass compared to primary mass with a cold engine.

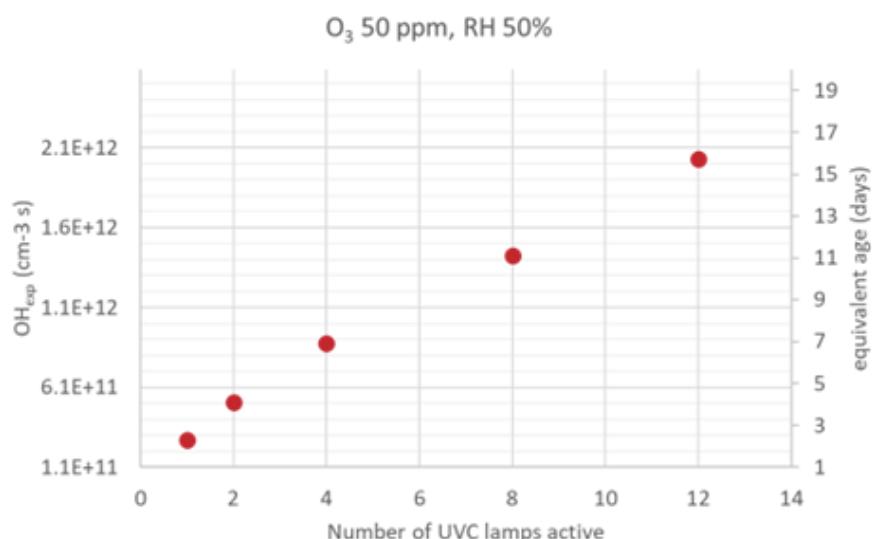


Fig. 1: The determined OH-exposure and the photochemical age as a function of active UV lamps of the DOFR.

## REFERENCES

- Kang, E., Root, M. J., Toohey, D. W. and Brune, W. H., Introducing the concept of Potential Aerosol Mass (PAM), *Atmos. Chem. Phys.*, 7, 5727–5744, (2007).
- Kuittinen, N., McCaffery, C., Peng, W., Zimmerman, S., Roth, P., Simonen, P., Karjalainen, P., Keskinen, J., Cocker, D., R., Durbin, T., D., Rönkkö, T., Bahreini, R., Karavalakis, G., Effects of driving conditions on secondary aerosol formation from a GDI vehicle using an oxidation flow reactor, *Environmental Pollution*, 282, 117069, (2021).
- Karjalainen, P., Timonen, H., Saukko, E., Kuuluvainen, H., Saarikoski, S., Aakko-Saksa, P., Murtonen, T., Dal Maso, M., Ahlberg, E., Svenningsson, B., Brune, W.H., Hillamo, R., Keskinen, J., Rönkkö, T., Time-resolved characterization of primary particle emissions and secondary particle formation from a modern gasoline passenger car, *Atmos. Chem. Phys.*, 16, 8559e8470, (2016).
- Peng, W., and Jimenez, J., Chem. Soc. Rev., Radical chemistry in oxidation flow reactors for atmospheric chemistry research, 49, 2570-2616, (2020).
- Simonen, P., Saukko, E., Karjalainen, P., Timonen, H., Bloss, M., Aakko-Saksa, P., Rönkkö, T., Keskinen, J., Dal Maso, M., A new oxidation flow reactor for measuring secondary aerosol formation of rapidly changing emission sources, *Atmos. Meas. Tech.*, 10, 1519–1537, (2017).
- Brune, W., PAM users manual, visited web site address <https://sites.google.com/site/pamusersmanual/7-pam-photochemistry-model/a-introduction>, (accessed 10.21.2023).

## ROAD TO ZERO EMISSION CARS – NON-EXHAUST EMISSION TESTING

Frederik WEIS, Sven SCHUETZ, Martin SCHMIDT, Tomas PROKOP

Palas GmbH, Karlsruhe, Germany, [tomas.prokop@palas.de](mailto:tomas.prokop@palas.de)

Keywords: Particle Measurement Programme, Particle Number Calibration, Spark Discharge Aerosol Generator, Non-exhaust Emissions, Brake Wear Emissions, Nano Particle Measurement

### INTRODUCTION

Zero emission cars are to play one of key roles in application of Clean Air Strategies till 2050. First zero emission cars are already on horizon, like Prototype Zero Emission Drive Unit – Generation 1, developed by DLR (Deutsche Zentrum für Luft- und Raumfahrt) and the automotive company HWA. The ZEDU-1 was first introduced to public on the 28th of September 2022 on the Karlsplatz in Stuttgart, Germany. However up to now it's still a long way to reach zero emission level. Many studies and research works were published with respect of non-exhaust emissions like break wear emissions, tyre abrasion and road abrasion during last years. The goal was to get a full footprint of the car emissions to provide scientific background for new standards and guidelines like new UN GTR/GRPE/2023/4 (Global Technical Regulation (GTR)), which was adopted in early 2023. This is the first regulatory tool in the world to look at non-exhaust particle emissions from cars and vans. With the upcoming EURO 7 standard, which will determine related emission ceilings, this new brake emission guideline on Laboratory Measurement of Brake Emissions for Light-Duty Vehicles is to be applied to practise. The Working Party on Pollution and Energy (GRPE) is also already working on a procedure to measure tyre abrasion, where a draft regulation is expected in 2025.



Fig. 1: Prototype Zero Emission Drive Unit – Generation 1, (Nüssle et al., 2022).

## PARTICLE NUMBER CALIBRATION IN PMP MEASUREMENT CHAIN

The Particle Measurement Programme (PMP) was driving car exhaust emission testing during last years, advancing the particle measurement technique for particulate vehicle exhaust gases, and lead us to the mandatory use of DPF filters in the automotive industry. It is prescribed the calibration of test systems under PMP should be done with a test aerosol like the aerosol used in practice, e. g. an car exhaust, the test aerosol should resemble the aerosol to be tested in terms of size, structure, material, and concentration. During the measurement, even at temperature and pressure changes, the test aerosol should be stable regarding the size, concentration, and charge characteristics.

For this application, Palas® has optimized the well known GFG 1000 soot generator into the DNP digital 3000 Spark Discharge Aerosol Generator (SDAG). Due to its great reproducibility, repeatability, stability and easy handling, is the DNP digital 3000, together with the REF 3000 reference exhaust, one of the mostly used solutions for calibration of single components and the complete PMP measurement chains in the Particle Measurement Program, e.g. CVS tunnels, at corresponding temperatures of up to 400 °C.

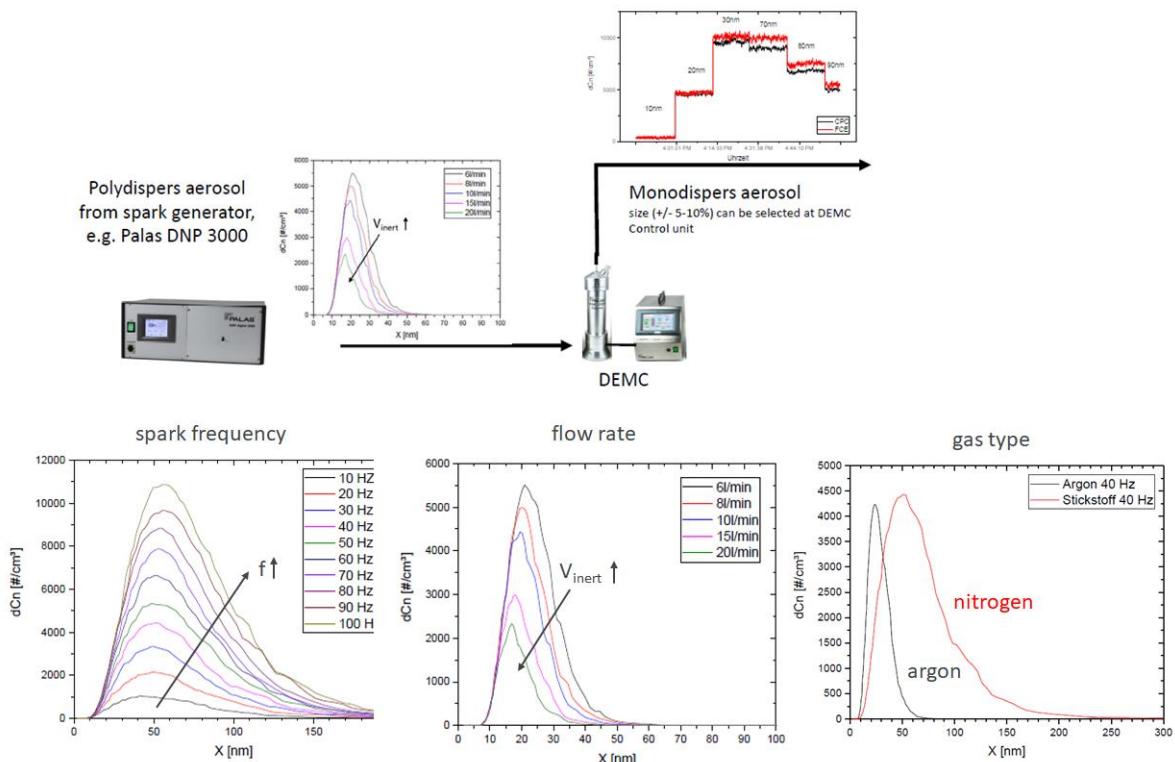
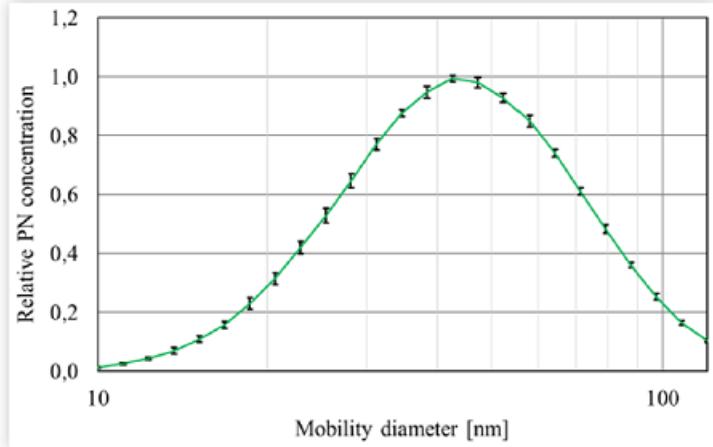


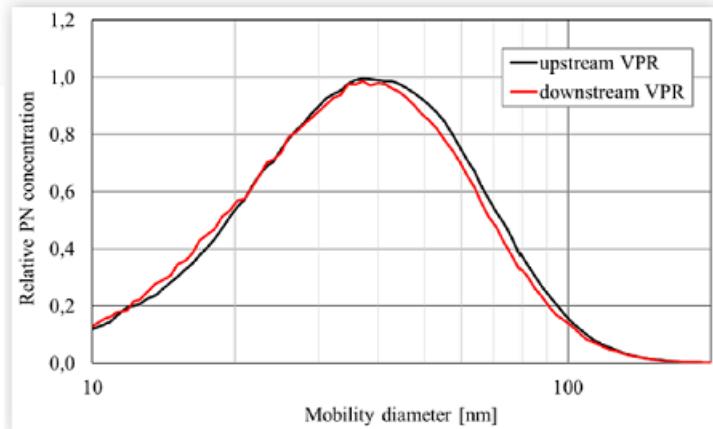
Fig. 2: DNP digital 3000 “Golden Standard” for CVS Tunnel Calibration.

A Round Robin test at various CVS tunnels around European Union, has proven the usage of the DNP digital 3000 for the PMP application several years ago. The device could be considered as a “golden standard” for the calibration of CVS tunnels. DNP digital 3000 can produce any Metallic, Carbon and Metal-Alloy Nanoparticles. Due to its high level of functional reliability, the DNP digital 3000 is as well suitable for the calibration of particle measurement devices in the nano particle size range, e. g. SMPS (Scanning Mobility Particle Sizer) or CPC (Condensation Particle Counter) also used in the Break Wear Emission testing systems.



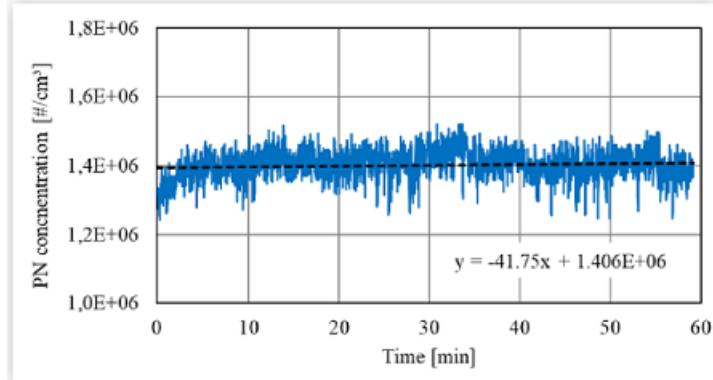
Stability of the particle size distribution (3500 V, 100 Hz, 8 l/min air, 7 l/min N2).

© Physikalisch-Technische Bundesanstalt.



Temperature stability of the soot calibration aerosol (AIP SPC8000 PMP system, 3500 V, 50 Hz, 7 l/ min air, 10 l/min N2).

© Physikalisch-Technische Bundesanstalt.



Long term concentration stability (AIP model SPC8000, 3500V, 50Hz, 7 l/min air and 10 l/min N2), a relative standard deviation of 5.8% ( $2\sigma$ ).

© Physikalisch-Technische Bundesanstalt.

Fig. 3: DNP Digital 3000 Stability Evaluation (Terres et al., 2020).

#### EU LEGISLATION ON BRAKE WEAR EMISSIONS

The New UN GTR/GRPE/2023/4 guideline requires the particle counts PN concentration sampling and measurement together with PM mass quantification of the particulate matter - gravimetric measurement of PM<sub>2.5</sub> and PM<sub>10</sub>. Palas® supported several brake wear emission studies and research projects during the last decade, where several key Palas® instruments were used.

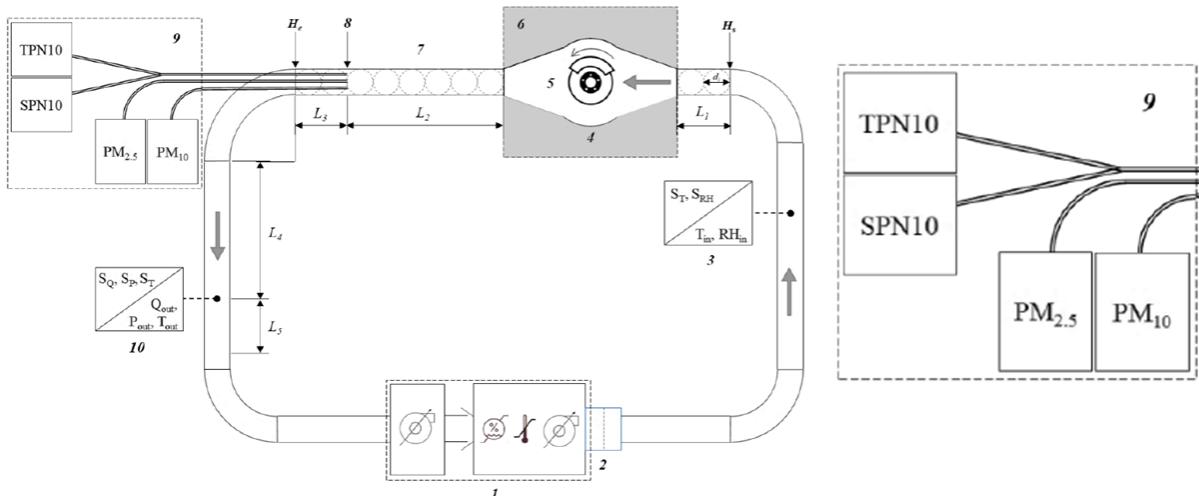


Fig. 4: Brake Wear Emission Testing Setup (UN GTR/GRPE/2023/4).

The PN concentration sampling and measurement to quantify the number of particles generated by the brake during the test provide the emissions factors for the brake under testing in #/km capable of measuring Total-PN (TPN10) and Solid-PN (SPN10) at a nominal particle size of approximately 10 nm electrical mobility diameter and larger. For the SPN10 measurement a volatile particle remover has to be used, for example a catalytic stripper.

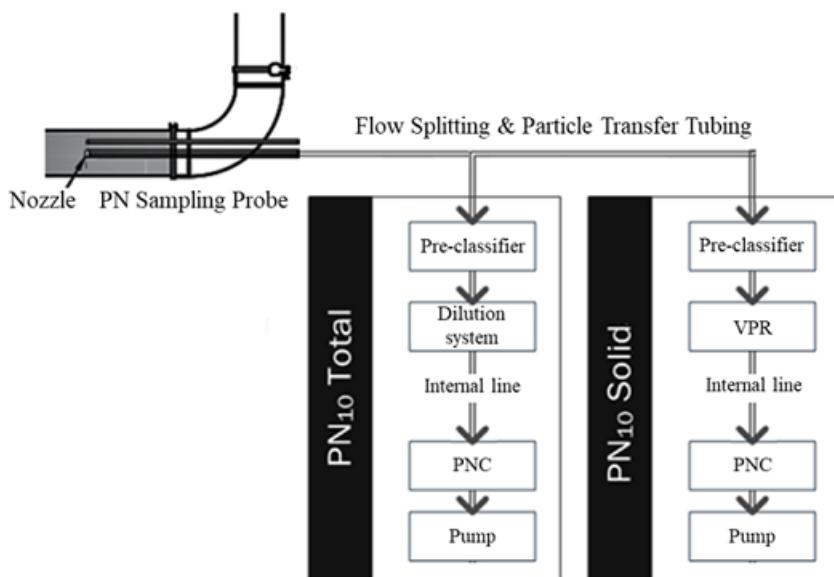


Fig. 5: Setup of the PN Sampling and Measurement Unit (UN GTR/GRPE/2023/4).

The PM mass quantification of the particulate matter mass generated by the brake during the test provide the emissions factors for the brake under testing in mg/km. The test system shall measure brake PM<sub>10</sub> and PM<sub>2.5</sub> emissions gravimetrically using separate sampling systems for each cut-off diameter (2.5  $\mu$ m and 10  $\mu$ m). The PM measurement is defined in a lot of different steps to provide a good gravimetric result, including a mass loss measurement section.

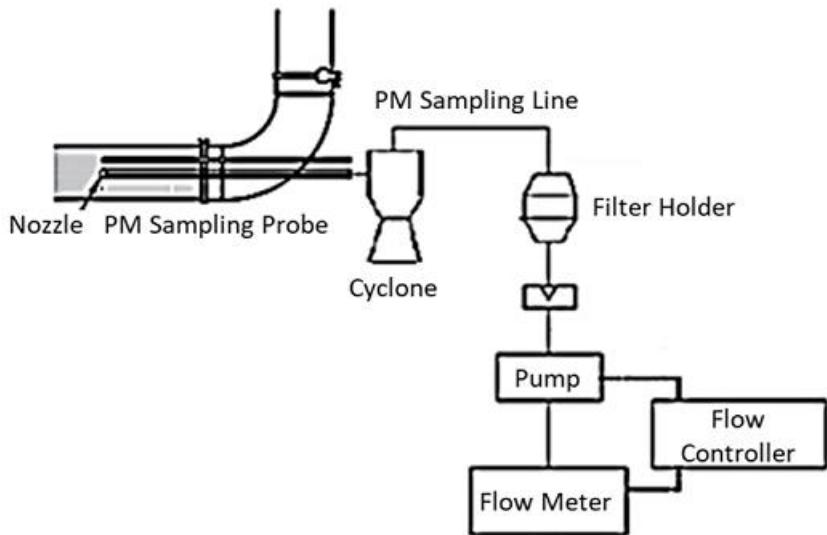


Fig. 6: Setup of the PM Sampling and Measurement Unit (UN GTR/GRPE/2023/4).

## BRAKE EMISSIONS MEASURING SYSTEM

The Palas® instruments like nano particle measurement systems (Condensation Particle Counters, Scanning Mobility Particle Sizers, electrometers, dilution units and discharge units) are used in several testing setups related to both exhaust and non-exhaust emission testing around the globe. Palas® components are also used in GTR compliant brake wear emission testing systems these days. A globally well-known supplier of break emission test systems, the Link Engineering Company (LINK) with their Headquarters in Plymouth, Michigan, USA, has chosen Palas® products as a part of their new M4222 Brake Emissions Measuring System, which is already well established on the market.



Fig. 7: Brake Emissions Measuring System by LINK (LINK, 2023).

Measuring the brake emissions under known conditions in a laboratory-like LINK, which is meeting industry standards and replicating the vehicle behaviour, is an integral part of developing cleaner and better braking systems, fully in compliance to new UN

GTR/GRPE/2023/4. LINK's M4222 Brake Emissions Particle Measuring System is designed to accurately measure and report particle mass (PM10 and PM2.5) and particle number (Solid and Total), and it is equipped with everything needed for EURO 7 compliance. Additional instruments can measure particle size distribution and real-time mass measurement to support future R&D needs to understand better the factors influencing the emissions, i.e. by Palas® high resolution aerosol spectrometers to measure the emitted large particle fraction, and to provide an overall size distribution together with real time readings of PM values.

## Model 4222 Brake Emissions Particle Measuring System



Fig. 7: Model 4222 Brake Emissions Particle Measuring System (LINK, 2023).

## REFERENCES

- Nüssle, D., Philipps, F., ZEDU-1 – The world's most environment-friendly vehicle in operation, Deutsche Zentrum für Luft- und Raumfahrt, (2022).
- Terres, A., Bacher, H., and Ebert, V., "The Particle Number Counter as a "Black Box" - A Novel Approach to a Universal Particle Number Calibration Standard for Automotive Exhaust, *SAE Technical Paper*, 2020-01-2195, (2020).
- Link Engineering Company (LINK), Brake Emissions solutions per the GRPE-87-40, (2023).

# **PHYSICOCHEMICAL CHARACTERISTICS AND EVOLUTION OF AEROSOL FROM OPEN COMBUSTION OF BIOMASS DURING THE TRADITIONAL “BURNING OF THE WITCHES”**

Saliou MBENGUE<sup>1</sup>, Petr VODIČKA<sup>2</sup>, Kateřina KOMÍNKOVÁ<sup>1</sup>, Jaroslav SCHWARZ<sup>2</sup>, Vlastimil HANUŠ<sup>1</sup>, Naděžda ZÍKOVÁ<sup>2</sup>, Gabriela VÍTKOVÁ<sup>1</sup>, Laurence WINDELL<sup>2</sup>, Lenka SUCHÁNKOVÁ<sup>1,2,3</sup>, Radek LHOTKA<sup>2</sup>, Kajal JULAH<sup>2</sup>, Roman PROKEŠ<sup>1,3</sup>, Adéla Holubová ŠMEJKALOVÁ<sup>4</sup>, Jakub ONDRÁČEK<sup>2</sup>, Vladimír ŽDÍMAL<sup>2</sup>, Ivan HOLOUBEK<sup>1,3</sup>

<sup>1</sup>Global Change Research Institute of the Czech Academy of Sciences, Brno, Czech Republic, [mbengue.s@czechglobe.cz](mailto:mbengue.s@czechglobe.cz)

<sup>2</sup>Institute of Chemical Process Fundamentals of the CAS, Prague, Czech Republic,

<sup>3</sup>RECETOX, Faculty of Science, Masaryk University, Brno, Czech Republic

<sup>4</sup>Czech Hydrometeorological Institute, Košetice Observatory, Košetice, Czech Republic

**Keywords:** Biomass burning, Air pollution, Size distribution, Atmospheric ageing

## **INTRODUCTION**

Open biomass burning (OBB) is a major source releasing large quantities of gaseous and particulate pollutants into the atmosphere, with global, regional and local impacts on air quality, public health and climate (Andreae, 2019; Chen et al., 2017). OBB aerosols mainly consist of carbonaceous matter, and a considerable amount of inorganic salts, which present distinctly different optical properties (Chen et al., 2017; Reid et al., 2005). In this study, we investigate the influence of OBB during the traditional Burning of the Witches (BoW), referred to in Czech as “Pálení čarodějnic”, on the physico-chemical properties of atmospheric aerosols collected at the National Atmospheric Observatory Košetice (NAOK). The BoW is a centuries-old pagan tradition very popular in the Czech Republic. Today, it is celebrated during the night from April 30 to May 1 by lighting bonfires made of woodpiles with fake witches.

## **EXPERIMENTAL SETUP**

The NAOK ( $49^{\circ}35'N$ ,  $15^{\circ}05'E$ ) is an ACTRIS ERIC (Aerosol, Clouds, and Trace Gases Research Infrastructure) and ICOS ERIC (Integrated Carbon Observation System) Supersite designed for long-term continuous measurements of greenhouse gases, and various gaseous and particulate atmospheric components. In this study, we take advantage of different collocated measurements conducted at the NAOK by the Global Change Research Institute (Czechglobe), the Institute of Chemical Process Fundamentals (ICPF) and the Czech Hydrometeorological Institute (CHMI). Several chemical (elemental and organic carbon, inorganic species, and elemental composition) and physical (particle size distribution, light absorption and scattering) properties of atmospheric aerosol, as well as gaseous pollutants were investigated during the period of 25<sup>th</sup> April to 5<sup>th</sup> May 2023, covering the BoW night (Tab. 1).

The aethalometer model has been used to estimate the contribution from biomass burning (eBC<sub>bb</sub>) to the total eBC (Sandradewi et al., 2008). The chemical ageing of the OBB aerosols has been investigated using the AMS technique (organic fragments f44 and f60, Cubison et al., 2011).

Tab. 3: Measurements of aerosols and gaseous pollutants during April 25 - May 5 2023.

Measured parameters	Methods / Instruments	Time resolution	Sampling height (a.g.l.)	Operator
Carbonaceous aerosols / elemental (EC) and organic carbon (OC)	Thermal-optical analyzer, Sunset Laboratory Inc., USA	4 h	4 m	
Equivalent black carbon (eBC) and light absorption ( $\delta_{ab}$ )	7-wavelengths (370 – 950 nm) aethalometer, Model AE33, Magee Scientific	1 min	4 m, 230 m*	Czechglobe
Total light scattering ( $\delta_{sc}$ ) and backscattering ( $\delta_{bsc}$ ) coefficients	3-wavelength (450 - 635 nm) Integrating Nephelometer, Aurora 3000, Ecotech	1 min	4 m	
Gaseous Hg	Automated Hg Analyzer, Model 2537X Tekran	5 min	4 m	
Size-resolved NR-PM1 chemical composition (organics, $\text{SO}_4^{2-}$ , $\text{NO}_3^-$ , $\text{NH}_4^+$ , $\text{Cl}^-$ and PAHs)	Compact time-of-flight aerosol mass spectrometer (C-ToF-AMS), Aerodyne	5 min	4 m	ICPF*
Particle number size distribution	Scanning mobility particle sizer (MPSS), TROPOS-Leipzig	5 min	4 m	
Elemental composition	X-ray fluorescence, Xact® 625i, Cooper Environmental	4 h	4 m	
$\text{PM}_{2.5}$ and $\text{PM}_{10}$ mass	Beta-ray absorption, MP101M, Environnement SA	1 h	4 m	
$\text{NO}_2$ and $\text{NO}_x$	Chemiluminescence, T200, TAPI	1 h	4 m	CHMI
$\text{SO}_2$	UV Fluorescence, T100, TAPI	1 h	4 m	
CO	IR abs. spectrometry, T300, TAPI	1 h	4 m	

\*Measured by ICPF.

## RESULTS AND CONCLUSIONS

The concentration of the different aerosol chemical components, gaseous pollutants (except  $\text{SO}_2$ ), aerosol absorption and scattering coefficients there sharply increased during the BoW event (Fig. 1). The observed increases began around 18:00 UTC on April 30 to reach their maximum levels around midnight, and dropped again to a background level (before the BoW) during the early morning after 5:00 on May 1. To explore the impact of the BoW event, the mean values obtained during the BoW (18:00 to 5:00 UTC) are compared with those obtained during the same time for the preBoW (25.04. - 29.04.) and postBoW (01.05. - 05.05) periods. Higher concentrations were found during the BoW for most of the measured parameters.

The concentrations of OC ( $11.22 \pm 5.50 \mu\text{g.m}^{-3}$ ), EC ( $1.73 \pm 0.64 \mu\text{g.m}^{-3}$ ) and eBC ( $2.15 \pm 1.07 \mu\text{g.m}^{-3}$ ) obtained during the BoW were significantly higher (4 to 6 times) than those observed during the pre- and postBoW, respectively. The organic fraction (Org.) was the dominant particle component of the AMS species, and its concentration was 8 and 6 times higher during the BoW compared to pre- and postBoW, respectively. This could be

attributed to the large amounts of carbonaceous aerosols emitted by the combustion of biomass. During the BoW, eBC consisted mainly of eBC<sub>bb</sub> (>90%) which showed a higher ground/top ratio suggesting a larger influence of BB sources around the sampling site. K is known to be a common tracer of BB emissions, and its concentration strongly increased during the BoW with other elements such as Zn, Cl, Pb, Cu, As, Sr, Br, Rb, Cd and Pb.

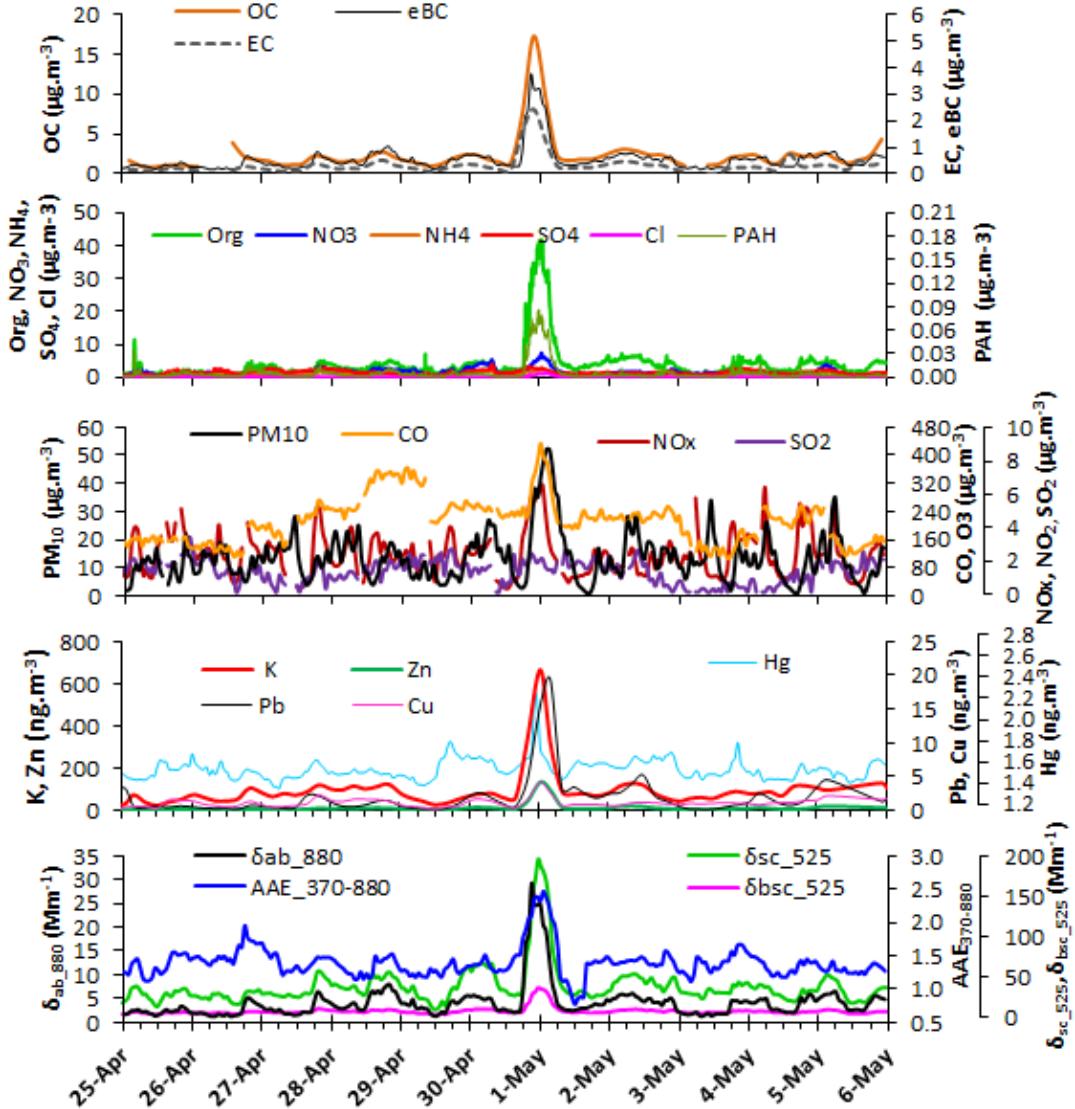


Fig. 4: Time series of the concentrations of carbonaceous aerosols (OC, EC, eBC), AMS main species (Org, NO<sub>3</sub>, NH<sub>4</sub>, SO<sub>4</sub>, Cl and PAHs), PM<sub>10</sub>, gaseous pollutants (SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, NO<sub>2</sub>, CO, Hg), elements K, Cu, Pb and Zn, and aerosol absorption and scattering coefficients ( $\delta_{ab\_880}$ ,  $AAE_{370\_880}$ ,  $\delta_{sc\_525}$  and  $\delta_{bsc\_525}$ ) measured during 25.04. - 05.05.2023 at the NAOK.

The higher eBC concentration during the BoW leads to enhanced light absorption ( $\delta_{ab\_880}$ ), and a higher Absorption Ångström exponent ( $AAE_{370\_880} = 2.13 \pm 0.26$ ) due to the enrichment of the smoke in UV-absorbing components (like humic species, PAHs, and lignin etc.). Besides the organic fraction, inorganic salts, such as sulfate and nitrate, have specific light scattering properties and their higher concentrations during the BoW are consistent with the enhanced scattering coefficients ( $\delta_{sc\_525}$  and  $\delta_{bsc\_525}$ ) observed during this period.

Fig. 2 suggests an enhanced concentration of freshly emitted particles (increased particle number concentration) during the BoW, with a rapid growth in size during the

night (shift toward larger sizes). The AMS method identifies the freshest BB emissions around 19:00 on 30.4.2023. A comparison of the mass size distributions of the main AMS species shows that organics are the dominant contributors to fresh BB emissions, accompanied by  $\text{NO}_3$  and Cl (shift towards smaller size). Unlike these species,  $\text{SO}_4$  shifted toward a larger size, suggesting a condensation of fresh emissions on pre-existing particles represented here by sulphate.

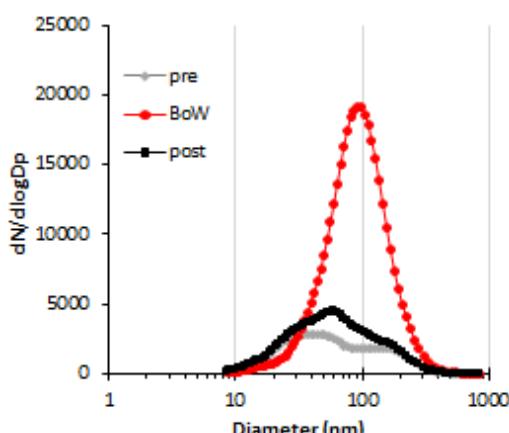


Fig. 2: Particle number size distribution measured by the MPSS during the BoW in comparison with pre- and postBoW.

#### ACKNOWLEDGEMENT

The research leading to these results was supported by the Ministry of Education, Youth and Sports of the Czech Republic within the Large Research Infrastructure Support Project - ACTRIS Participation of the Czech Republic (ACTRIS-CZ LM2023030), within the CzeCOS program, grant number LM2023048 and project ACTRIS IMP H2020-INFRADEV-2019-2), Grant Agreement no.: 871115.

#### REFERENCES

- Andreae, M. O., Emission of trace gases and aerosols from biomass burning – an updated assessment, *Atmos. Chem. Phys.*, 19, 8523–8546, (2019).
- Chen, J., Li, C., Ristovski, Z., Milic, A., Gu, Y., Islam, M.S., et al., A review of biomass burning emissions and impacts on air quality, health and climate in China, *Sci. Total Environ.*, 579, 1000–1034, (2017).
- Cubison, M.J., Ortega, A.M., Hayes, P.L., Farmer, D.K., Day, D., Lechner, M.J., Brune, W.H., et al., Effects of aging on organic aerosol from open biomass burning smoke in aircraft and laboratory studies, *Atmos. Chem. Phys.*, 11 (23), 12049–12064, (2011).
- Reid, J., Koppmann, R., Eck, T., Eleuterio, D., A review of biomass burning emissions part II: intensive physical properties of biomass burning particles, *Atmos. Chem. Phys.*, 5, 799–825, (2005).
- Sandradewi, J., Prévôt, A.S.H., Szidat, S. et al., Using aerosol light absorption measurements for the quantitative determination of wood burning and traffic emission contributions to particulate matter, *Environ. Sci. and Technol.*, 42, 3316–3323, (2008).

# **TRACERY ANTROPOGENNÍCH A BIOGENNÍCH ZDROJŮ ORGANICKÉHO AEROSOLU V PM<sub>1</sub> FRAKCI NA POZAŘOVÉ STANICI KOŠETICE**

Petr VODIČKA<sup>1,2</sup>, Kimitaka KAWAMURA<sup>2</sup>, Dhananjay K. DESHMUKH<sup>2</sup>, Petra POKORNÁ<sup>1</sup>,  
Jaroslav SCHWARZ<sup>1</sup>, Vladimír ŽDÍMAL<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Ústav chemických procesů AV ČR, Praha, Česká republika, vodicka@icpf.cas.cz

<sup>2</sup> Chubu Institut for Advanced Studies, Chubu University, Kasugai, Japonsko

**Klíčová slova:** Dikarboxylové kyseliny, Sacharidy, Jemný aerosol, Určování zdrojů, Sezónnost, Střední Evropa

## **SUMMARY**

In this study, we have examined in detail the seasonal changes in the concentration of sugars, dicarboxylic acids and their oxidation precursors in fine aerosol at a rural Central European background site. The aim of the study was to identify typical tracers for different sources of organic aerosol and to determine their contributions to organic PM<sub>1</sub>. We found a clear difference between winter and summer PM<sub>1</sub> aerosol composition at the molecular level. Subsequently, we identified two biogenic factors (dominant in summer), two anthropogenic factors (major contribution in winter) and one background factor. More details could be found in Vodička et. al (2023).

## **ÚVOD**

Dikarboxylové kyseliny (dále jen dikyseliny) a sacharidy jsou důležitou součástí atmosférického organického aerosolu. V této práci jsme detailně zkoumali sezónní změny v koncentraci cukrů, dikyselin a jejich oxidačních prekurzorů v jemném aerosolu na české pozadové stanici. Cílem studie bylo určit, jednak typické tracery pro různé zdroje organického aerosolu a dále stanovit příspěvky těchto zdrojů k organické složce PM<sub>1</sub>.

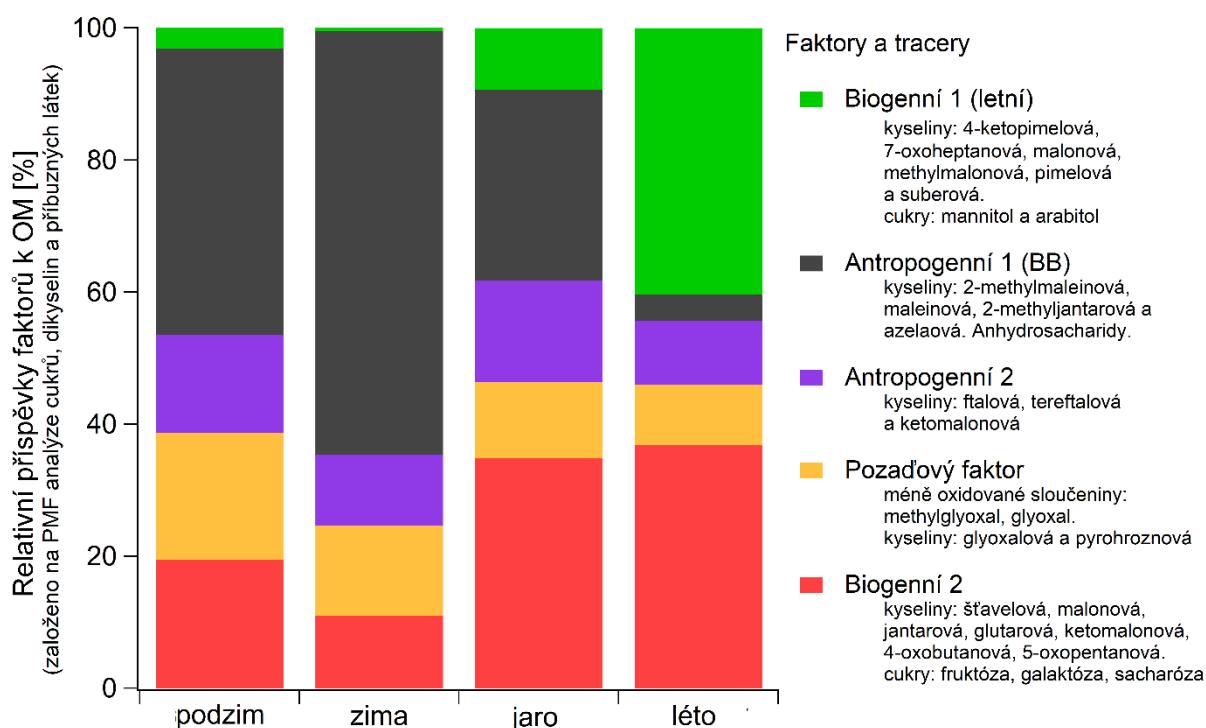
## **METODY MĚŘENÍ**

Vzorky byly odebrány na Národní atmosférické stanici Košetice (NAOK) (49°34'24.13" N, 15°4'49.67" E, 534 m n. m.). Vzorkování probíhalo každý 2. den po dobu 24 hodin od 27. 9. 2013 do 9. 8. 2014 na křemenné filtry. Vzorky byly následně zváženy a analyzovány na obsah organického uhlíku (OC), dikyselin a jejich oxidačních prekurzorů (derivativace a analýza pomocí GC-FID, určených 28 sloučenin), sacharidů (extrakce ve vodě a analýza pomocí HPAE-PAD, určených 11 sloučenin). Získaná data byla následně vyhodnocena v závislosti na sezónních a meteorologických změnách. Detaily jsou uvedeny v práci Vodička a kol. (2023).

## **VÝSLEDKY**

Studie ukázala na jasný rozdíl ve složení zimního a letního aerosolu na molekulární úrovni. Na základě stanovených dikyselin a cukrů byla provedena PMF analýza (Positive matrix factorization) pomocí níž jsme identifikovali 5 faktorů (zdrojů) přispívajících k organické složce aerosolu. V létě byly dominantní dva biogenní faktory charakterizované zejména kyselinami se třemi a sedmi atomy uhlíku. Druhý biogenní

faktor byl dominantní i v jarním období a zahrnoval i kyseliny šťavelovou, jantarovou a dále cukry charakteristické pro pylovou sezónu, jako je sacharóza a fruktóza. V zimě tvořily hlavní příspěvek emise identifikované v podobě dvou antropogenních faktorů. Pro první antropogenní faktor tvořený zejména emisemi ze spalování biomasy (BB) byly typické anhydrosacharidy (levoglukosan, mannosan a galaktosan), a kyseliny maleinová, 2-methylmaleinová a 2-methyljantarová. Druhý antropogenní faktor byl charakterizovaný aromatickými kyselinami (ftalová a tereftalová). Pátý identifikovaným faktorem, zastoupený podobně ve všech sezónách, byl pozadový faktor tvořený méně oxidovanými sloučeninami, jako je např. glyoxal. Přehled o relativním sezonním příspěvku jednotlivých faktorů a typických tracerů ukazuje Obr. 1. Více detailů pak uvádí Vodička et al. (2023).



Obr. 1: Relativní příspěvky faktorů (zdrojů) k organické hmotě (OM) v jemném aerosolu (PM<sub>1</sub>) během ročních období na pozadové stanici Košetice.

## PODĚKOVÁNÍ

Tato práce byla podpořena grantem č. 24221001 japonské společnosti JSPS (Japan Society for the Promotion of Science), MŠMT ČR v rámci grantu ACTRIS-CZ LM2023030, projektem GA ČR č. 20-08304J a projektem ACTRIS IMP H2020-INFRADEV-2019-2), Grant č.: 871115. Dále děkujeme ČHMÚ za poskytnutí meteorologických dat.

## LITERATURA

Vodička, P., Kawamura, K., Deshmukh, D.K., Pokorná, P., Schwarz, J., Ždímal, V., Anthropogenic and biogenic tracers in fine aerosol based on seasonal distributions of dicarboxylic acids, sugars and related compounds at a rural background site in Central Europe, *Atmospheric Environment*, 299, 119619, (2023).

# VE VODĚ ROZPUSTNÉ SLOUČENINY PM<sub>2.5</sub> NA TŘECH VENKOVSKÝCH POZAĎOVÝCH LOKALITÁCH VE STŘEDNÍ EVROPĚ V CHLADNÝCH A TEPLÝCH OBDOBÍCH

Jaroslav SCHWARZ<sup>1</sup>, Petr VODIČKA<sup>1</sup>, Radek LHOTKA<sup>1</sup>, Petra POKORNÁ<sup>1</sup>, Naděžda ZÍKOVÁ<sup>1</sup>, Jakub ONDRÁČEK<sup>1</sup>, Shubhi ARORA<sup>2</sup>, Laurent POULAIN<sup>2</sup>, Hartmut HERRMANN<sup>2</sup>, Vladimír ŽDÍMAL<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Ústav chemických procesů, AV ČR, Praha, Česká republika, schwarz@icpf.cas.cz

<sup>2</sup>Leibniz-Institut für Troposphärenforschung e.V. (TROPOS), Leipzig, Germany

Klíčová slova: PM<sub>2.5</sub>, Ve vodě rozpustné sloučeniny, 3 lokality, 12-h časové rozlišení

## SUMMARY

Ion chromatography (IC) was used to characterize water soluble compounds in PM<sub>2.5</sub> during winter and summer campaigns at three rural sites in Central Europe in 12-hour (day/night) time resolution. Concentrations of biomass combustion aerosols doubled from Melpitz to Košetice in winter, sea salt exhibited opposite behaviour. Summer exhibited higher sulphates and methane sulphonate acid in Melpitz. Day to night ratios showed higher day concentrations for phosphates and compounds connected to fungal spores and bacteria, while higher night concentrations were connected to wood combustion. Ventilation index was used as an approximate measure to distinguish local and long range transported aerosols. Biomass combustion products were identified as the majority of local aerosols, while sea salt as long range transported one.

## ÚVOD

Ve vodě rozpustné sloučeniny, organické i anorganické, tvoří velkou část aerosolové hmoty frakce PM<sub>2.5</sub>. K charakterizaci těchto sloučenin v PM<sub>2.5</sub> na třech venkovských lokalitách ve střední Evropě byly analyzovány vzorky odebrané ve 12-ti hodinovém (den/noc) časovém rozlišení metodami iontové chromatografie (IC).

## METODY MĚŘENÍ

Vzorky byly získány velkoobjemovými vzorkovači Digitel DHA-80, a to paralelně na venkovských lokalitách Košetice, Frýdlant (CZ) a Melpitz (D) (obr. 1) od února do března a od července do srpna 2021. Kromě anorganických kationtů a aniontů byly pomocí IC analyzovány kyselina methansulfonová (MSA) a karboxylové kyseliny. Vedle toho byly analyzovány různé sacharidy pomocí metody HPAE-PAD (High-Performance Anion-Exchange chromatography with Pulsed Amperometric Detection). Celkem bylo stanoveno 37 chemických sloučenin. Ventilační index (VI = ws\*PBL, kde ws je rychlosť větru a PBL je výška mezní vrstvy) byl použit k rozlišení lokálních a transportovaných aerosolů.

## VÝSLEDKY, DISKUSE, ZÁVĚRY

Obecně byly průměrné koncentrace většiny chemických sloučenin na zkoumaných třech lokalitách v chladném i teplém období podobné. Nicméně u několika látek byl pozorován významný gradient mezi těmito třemi lokalitami. Například v zimě se koncentrace sloučenin souvisejících se spalováním dřeva (levoglukosan, mannosan a

galaktosan) od Melpitz po Košetice zdvojnásobily. Opačné chování bylo ve stejné sezóně pozorováno u fosfátů a chloridových, sodných a hořečnatých iontů, které jsou spojovány s mořskou solí. Sírany v zimě mírně přibývaly od severozápadu k jihovýchodu, zatímco dusičnany ubývaly stejným směrem a podobným způsobem.



Obr. 1: Mapa s umístěním měřicích stanic.

Menší rozdíly byly pozorovány během léta. Přesto byl na nejzápadnějším místě (Melpitz) společně s MSA nalezen vyšší obsah sodíku a poněkud překvapivě také sírany byly vyšší než na dvou dalších, východněji položených místech (Frýdlant, Košetice). To je asi způsobeno sírany biogenního původu z moře nebo vyšším spalováním uhlí v Německu.

Vyšší koncentrace sloučenin v létě ve dne ukazují, že takové sloučeniny jsou zřejmě spojené s resuspenzí, vznikem během dne či vertikálním transportem. Nejvýraznějšími příklady takových sloučenin na všech třech místech v létě byly fosfáty a vápenaté ionty, zřejmě spojené s resuspenzí; kationty spojené s mořskou solí; arabitol, mannitol a trehalóza, spojené s resuspenzí plísňových spor a bakterií; a sacharóza a glukóza v létě spojené s pyly a jinými fragmenty rostlinného původu. Sloučeniny s vyššími nočními koncentracemi byly dusičnany, levoglukosan, mannosan a erythritol.

Během zimy byly rozdíly mezi dnem a nocí menší a téměř žádná sloučenina nevykazovala stejné chování na všech místech s výjimkou mírně vyšších bromidů a síranů během dne.

Spearmanovy korelační koeficienty mezi 12-ti hodinovým průměrným ventilačním indexem a koncentracemi jednotlivých látek byly vypočteny pro všechny vzorky. Negativní korelace znamená, že sloučenina je emitována lokálně, zatímco pozitivní korelace naznačuje, že sloučenina je transportována na dálku.

V létě byly nejvíce negativní korelační koeficienty zjištěny u levoglukosanu (M/F/K: -0,63/-0,71/-0,69), což naznačuje místní původ na všech lokalitách. Nejvyšší pozitivní korelace byly nalezeny pro Na: 0,53/0,25/0,36 podporující tezi jeho hlavního původu v dálkovém transportu z moře. V zimě byly vysoké negativní korelace opět nalezeny u levoglukosanu (-0,56/-0,45/-0,75) a ostatních produktů spalování biomasy (mannosan, galaktosan). Podobné hodnoty byly zjištěny pro trimethylamin (-0,63/-0,32/-0,67). Positivní korelace byla opět nalezena u Na (0,37/0,08/0,25) a Cl (0,18/0,28/0,07). Nižší pozitivní korelace pro tyto prvky v zimě naznačuje určitý vliv solení silnic v zimě.

## PODĚKOVÁNÍ

Tato práce byla financována GAČR v rámci grantu 20-08304J a DFG v rámci grantu 431895563, dále MŠMT ČR v rámci grantů ACTRIS-CZ LM2023030 a ACTRIS-CZ RI (CZ.02.1 .01 / 0.0 / 0.0 / 16\_013 / 0001315) a výzkumným a inovačním programem Evropské unie Horizont 2020 ACTRIS IMP (871115).

# ON OUR RECENT WORK IN STUDYING NEW PARTICLE FORMATION (NPF)

Jiří KOVÁŘÍK<sup>1</sup>, Anna ŠPALOVÁ<sup>1</sup>, Petr ROZTOČIL<sup>1</sup>, Naděžda ZÍKOVÁ<sup>1,2,3</sup>,  
Jaroslav SCHWARZ<sup>1</sup>, Vladimír ŽDÍMAL<sup>1,3</sup>

<sup>1</sup> Institute of Chemical Process Fundamentals, AS CR, Prague, Czech Republic,  
icecas@icpf.cas.cz

<sup>2</sup> Institute for Environmental Studies, Faculty of Science, Charles University, Prague,  
Czech Republic, uzp@natur.cuni.cz

<sup>3</sup> Department of Atmospheric Physics, Faculty of Mathematics and Physics, Charles  
University, Prague, Czech Republic, kfa@mff.cuni.cz

Keywords: Atmospheric aerosols, New particle formation, NAIS

## INTRODUCTION

New particle formation (NPF) is increasingly gaining attention since it emerged roughly twenty years ago as a field of interest within the aerosol science. It studies the transition process between gas phase molecules, forming clusters and eventually becoming aerosol particles. Thus, this field is a multidisciplinary one, ranging from meteorology, atmospheric chemistry and physics, all the way through physical chemistry towards chemistry and physics of aerosols.

Recent development of instrumentation techniques allows measuring of sub-5 nm particles and molecule clusters, neutral and also charged ones. Therefore, modern analytical methods based on these measurements are often used for NPF studies.

## EXPERIMENTAL SETUP

For this kind of studies we deployed a Neutral cluster and Air Ion Spectrometer (NAIS, manufacturer: Airel – Tartu, Estonia, type: 5\_28) measuring the size and mobility of aerosol particles and ions in the atmosphere.

NAIS is a parallel multichannel aerosol spectrometer measuring the mobility distribution of ions (from 3.2 to 0.0014 cm<sup>2</sup>/V/s, from 0.8 to 40 nm size equivalent) and size distribution of aerosol particles (from 2 to 40 nm) with a maximum time resolution of 1 second (Fig. 1).

NAIS is based on the principle of parallel differential mobility analysis. The instrument is easy to deploy, operate and maintain. It can measure for long periods without requiring human attention and works well in a wide range of environmental conditions: from polluted downtowns to clean forests, on mountaintops, and onboard aircraft.

We deployed the NAIS at National Atmospheric Observatory in Košetice (NAOK) for a trial run between April 3rd and May 12th this year and then again after an intercomparison workshop in Finland within ACTRIS. Since June, NAIS is operated continuously.

There are only about 10 to 20 NAIS devices currently deployed in the whole Europe so our group has a possibility to be amongst the pioneers in this recently growing field of interest within the aerosol science.

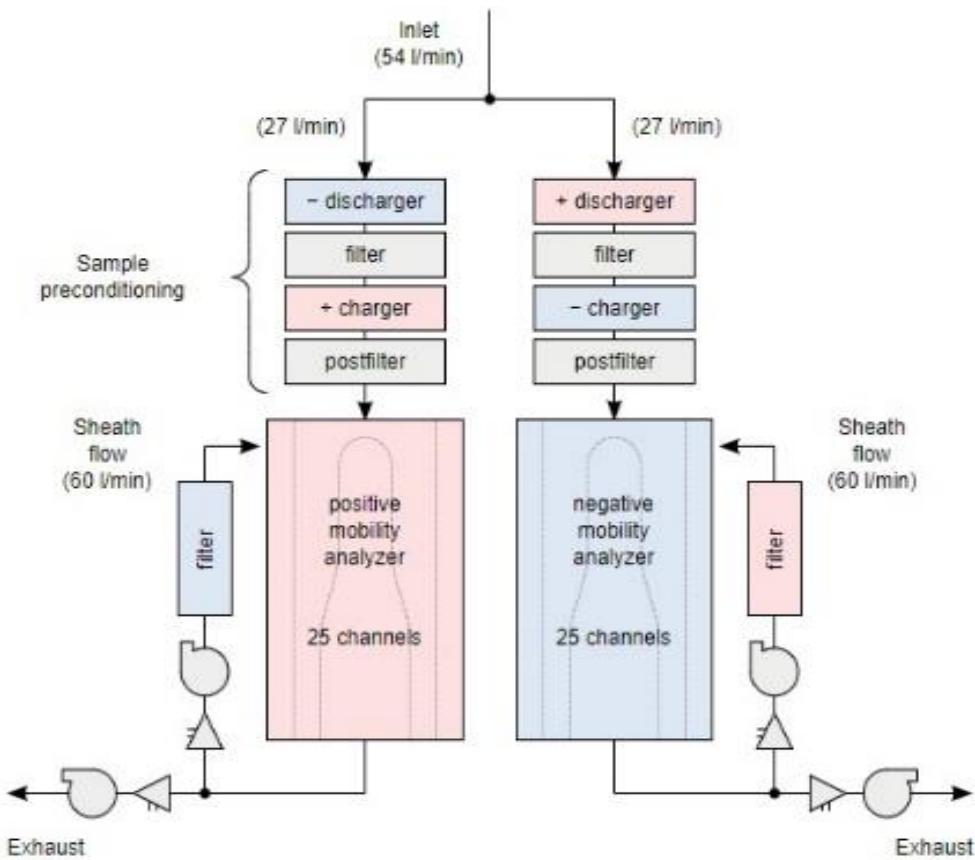


Fig. 1: NAIS primary component and airflow scheme.

## RESULTS AND CONCLUSIONS

Results obtained using above mentioned analytical method will be evaluated with regard to meteorological parameters, mainly atmospheric conditions like temperature, atmospheric pressure, relative humidity, intensity of solar irradiation and gradient of wind speed and direction. NPF will be also evaluated with regard to daily cycles.

We hope that in the near future, we will obtain more instruments to expand the amount of measureable variables. We would like to deploy another NAIS at 230 metres on atmospheric tower's measurement platform. At higher altitude above the Earth's surface, aerosol constitution and thus also NPF is significantly influenced by long-range transport.

## ACKNOWLEDGEMENT

This work was supported by MEYS of the Czech Republic under grants ACTRIS-CZ LM2023030 and ACTRIS IMP H2020-INFRADEV-2019-2), Grant Agreement no.: 871115.

## REFERENCES

Kulmala, M. et al. Towards a concentration closure of sub-6 nm aerosol particles and sub-3 nm atmospheric clusters, *J. Aerosol Sci.*, 159, 105878, (2022).